

УДК 541.64:536.4:539.17

ТЕРМИЧЕСКИ-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ
ПОЛИЭФИРУТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ*С. М. Батурина, Г. Б. Манелис, А. Г. Мелентьев,
Э. М. Надгорный, Ю. А. Ольхов, В. Г. Штейнберг*

Методом термически-стимулированной деполяризации (ТСД) исследованы релаксационные процессы в спицых полиэфируретановых эластомерах. Определены активационные параметры процесса дипольной релаксации в области стеклоперехода. Показано, что основной вклад в этот процесс вносит локальная подвижность уретановых групп, определяемая водородными связями. Обнаружены дополнительные максимумы тока ТСД, появление которых связывается с накоплением заряда на границах областей с различной степенью спивания.

Известно, что многие физико-химические и механические свойства полимерных материалов определяются молекулярной подвижностью, которая зависит от химического состава и пространственного строения вещества. Поэтому изучение релаксационных процессов в полимерах представляет несомненный интерес. Наряду с обычно используемыми для этих целей динамическими методами [1] в последнее время начинают широко использовать метод термически-стимулированной деполяризации (ТСД) [2]. Основное преимущество этого метода определяется тем обстоятельством, что измерения проводятся в отсутствие внешнего поля, исключая тем самым неконтролируемые изменения структуры полимера в процессе измерений.

В настоящей работе методом ТСД исследованы релаксационные свойства спицых полиэфируретановых эластомеров (ПЭУ).

Теория метода ТСД. Кинетику изменения числа единиц N , способных к поляризации в электрическом поле E_n в предположении, что при температуре T существует единственное время релаксации τ , можно описать следующим уравнением:

$$dN/dt = -N/\tau \quad (1)$$

Если образец поляризуется при T_n в течение достаточно большого промежутка времени t_n , то поляризация P достигает некоторого равновесного значения P_0 , которое может быть зафиксировано путем охлаждения до температуры $T_0 \ll T_n$. Деполяризация образца при повышении его температуры с постоянной скоростью $s = dT/dt$ описывается соотношением

$$P = P_0 \exp \left\{ - \int_0^t dt'/\tau [T(t')] \right\} \quad (2)$$

Плотность тока деполяризации при этом равна

$$j(t) = -dP/dt = P(t)/\tau(t) \quad (3)$$

Откуда

$$\tau(T) = P(T)/j(T)$$

Поскольку

$$P(T) = \int_t^{\infty} j[T(t)] dt, \quad (4)$$

то

$$\tau(T) = \left\{ \int_t^{\infty} j(t) dt \right\} / j(T) \quad (5)$$

В случае дипольной поляризации, учитывая, что

$$P_0 = \alpha N \mu^2 E_n / k T_n, \quad (6)$$

где α — ориентационный фактор, N — число диполей с дипольным моментом μ в единице объема, k — постоянная Больцмана, зависимость плотности тока деполяризации от температуры имеет вид [3]

$$j(T) = \frac{\alpha N \mu^2 E_n}{k T_n \tau(T)} \exp \left[-\frac{1}{s} \int_{T_0}^T \frac{dT}{\tau(T)} \right] \quad (7)$$

и описывает кривую с максимумом при температуре T_{\max} , когда

$$(d\tau/dT)_{T_{\max}} = -\frac{1}{s} \quad (8)$$

Таким образом, измерение тока ТСД $j(T)$ позволяет получить температурную зависимость времени дипольной релаксации, не делая никаких специальных предположений о характере функции $\tau(T)$ (интеграл в уравнении (5) может быть вычислен с достаточной точностью численным интегрированием пика ТСД).

Исследовали пленки ПЭУ, синтезированных на основе сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена (ТГФ — ОП), с содержанием последней 15 мол.%, триметилолпропана (ТМП) в качестве разветвляющего и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) в качестве спивающего агента соответственно. В одном из полиуретанов (ПЭУ-2) использована пластифицирующая примесь микрогеля — растворимого разветвленного полиуретана, специально синтезированного из тех же компонентов. Основные физико-химические характеристики использованных полимеров приведены в таблице.

Некоторые свойства исследованных полизифируретанов

Полимер	Концентрация уретановых групп, моль/л	$n_c \cdot 10^4$, моль/см ³	T_c , °К	T_c^a , °К	T_a , °К
ПЭУ-1	2,17	4,10	225	248	244
ПЭУ-2	1,49	1,38	212	241	234

ПЭУ-2 синтезирован в присутствии 5 вес.% микрогеля того же химического состава, что и основной полимер. Степень сшивания n_c определяли методом Клаффа [4], температуру стеклования T_c — термомеханическим методом, T_c^a — спинового эха [5], T_a — температура α -максимума ТСД.

Для снятия кривых ТСД использовали пленку полимера толщиной 0,6 мм. Образец размером $10 \times 10 \text{ mm}^2$ поляризовали в постоянном электрическом поле ($E_n = -1,5-15 \text{ кВ/см}$) в течение $t_n = 6$ мин., а затем резко охлаждали до 100°К. После выключения поля образец нагревали с постоянной скоростью 0,1 град/сек. Ток деполяризации измеряли электрометром с вибрирующим конденсатором (Cary 31C) и регистрировали на двухкоординатном самописце одновременно с температурой образца. Стабилизацию температуры при поляризации и регулирование скорости нагревания осуществляли с помощью регуляторов температуры ERT-1 и BPT-2 с точностью 0,5°. Точность измерения тока — $3 \cdot 10^{-14} \text{ а.}$

На рис. 1 приведены термограммы тока ТСД пленок ПЭУ-1 и ПЭУ-2. Видно, что полимеры, поляризованные при $T_p=215^\circ\text{K}$, обнаруживают один четко выраженный максимум тока ТСД (кривые 1 и 2). Этот максимум расположен в области стеклования исследованных полимеров, поэтому назван нами α -максимумом. Температура стеклования, как видно из таблицы, повышается с увеличением густоты пространственной сетки. Аналогично изменяется и температура α -максимума ТСД. Сравнивая значения

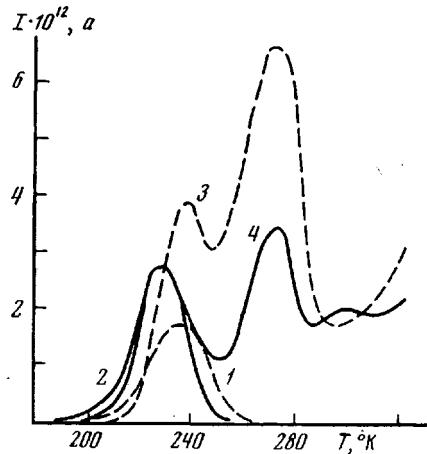


Рис. 1

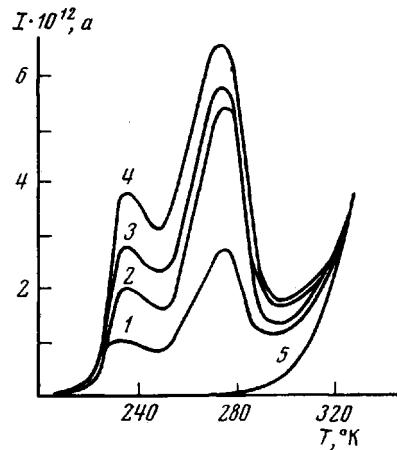


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость тока ТСД для ПЭУ-1 (1, 3) и ПЭУ-2 (2, 4):
1, 2 — $T_p=215^\circ\text{K}$, $E_p=5 \text{ кВ/см}$; 3, 4 — $T_p=260^\circ\text{K}$,
 $E_p=13,5$ (3) и 0 kV/cm (4)

Рис. 2. Влияние величины поляризующего поля на температурную зависимость тока ТСД для ПЭУ-1 при $T_p=260^\circ\text{K}$. $E_p=3,4$ (1); 6,8 (2); 10 (3); 13,5 (4) и 0 kV/cm (5)

Рис. 3. Зависимость максимального тока ТСД (1, 2) и заряда Q (3, 4) от напряженности электрического поля E_p для ПЭУ-1 (1, 3) и ПЭУ-2 (2, 4)

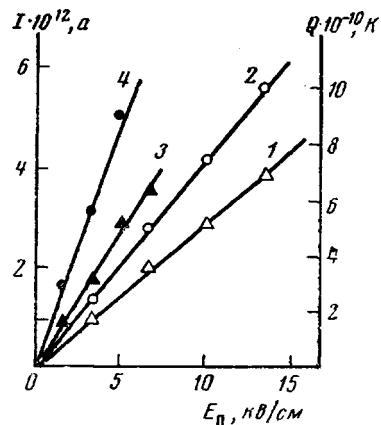


Рис. 3

T_c^α и T_α исследованных полиуретанов, можно отметить хорошее соответствие их друг другу. Помимо различия температур α -максимума тока деполяризации заметно и существенное различие ширины α -максимума для исследованных полиуретанов. Для ПЭУ-1 он значительно шире, чем для ПЭУ-2. Поскольку полуширина пика ТСД определяется главным образом параметрами распределения времен релаксации, этот факт свидетельствует о большей неоднородности пространственной структуры ПЭУ-1. Действительно, как показано в работах [6, 7], с увеличением концентрации ТМП растет вероятность образования в геле полиуретана областей со значительно большей, чем в среднем по объему, степенью сшивания. Это происходит за счет образования последовательностей триол — уретан — триол и т. д.

Поляризация полиуретанов при $T_p=260^\circ\text{K}$ приводит к появлению дополнительных пиков ТСД (рис. 1, кривые 3 и 4), расположенных в области более высоких температур, чем α -максимум. При этом ни высота, ни по-

ложение последнего (при $E_a = \text{const}$) не изменяются (кривые 2 и 4). Следует отметить, что вторые пики в обоих исследованных полимерах практически совпадают (δ -максимумы). В ПЭУ-2 при этой температуре поляризации возникает и третий пик (ρ -максимум).

Увеличение напряженности поляризующего поля E_p , как видно из рис. 2, не влияет на положение максимумов ТСД, увеличивая лишь их

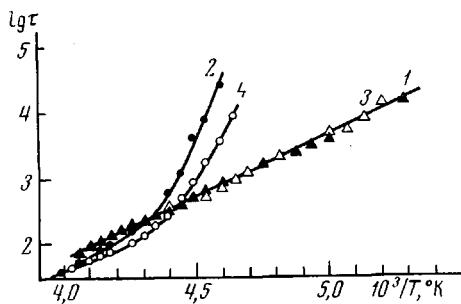


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость времени дипольной релаксации для ПЭУ-1 (1, 2) и ПЭУ-2 (3, 4), поляризованных при $T_p = 215$ (1, 3) и 260°K (2, 4)

Рис. 5. Энергетическая схема для случая поляризации полизифируретанов (УГ — уретановая группа, E — полная энергия макромолекулы)

высоту. Максимальное значение тока ТСД I_{\max} для α -пика линейно зависит от E_p (рис. 3). Аналогичная зависимость от E_p наблюдается и для заряда Q , прошедшего через измерительную цепь в процессе деполяризации. Величина заряда Q равна площади, ограниченной пиком ТСД, и определяется путем численного интегрирования. Из уравнения (6) следует, что тангенс угла наклона прямой в координатах $Q - E_p$ определяет величину $N\mu^2$. Как видно из рис. 3, для ПЭУ-2 эта величина существенно больше, чем для ПЭУ-1, хотя общая концентрация уретановых групп (основных полярных групп в полизифиратах на основе простых полизифиров) в ПЭУ-1 больше, чем в ПЭУ-2. Этот факт также подтверждает представление о полизифиратовом геле на основе ТМП как о структуре с разноплотными по степени спшивания областями. При этом в областях с густой спшивкой уретановые группы оказываются жестко связанными стерически и не вносят вклада в поляризацию образца.

Совпадение значений T_c , T_c' и T_α , характер изменения T_α с увеличением густоты пространственной сетки и линейная зависимость I_{\max} и Q от E_p позволяют связать α -максимум СД с процессом дипольно-сегментальной релаксации. Что же касается других максимумов ТСД, то полученные экспериментальные результаты не позволяют пока конкретизировать механизмы поляризации, ответственные за их появление, хотя тот факт, что ρ -максимум наблюдается только в образцах ПЭУ-2, дает основание связать его с присутствием в спитом полимере этого состава примеси разветвленного, но растворимого полимера — микрогеля. В неполяризованных образцах все указанные максимумы отсутствуют, а при температурах выше 280°K наблюдается экспоненциальный рост термотока (рис. 2, кривая 5). Полагают, что этот эффект связан с увеличением проводимости полимера [2].

Выше уже отмечено, что по измерениям термотока можно установить температурную зависимость времени релаксации $\tau(T)$. Получение такой зависимости представляет значительный интерес, поскольку позволяет конкретизировать механизм дипольной релаксации полизифируретанов. На

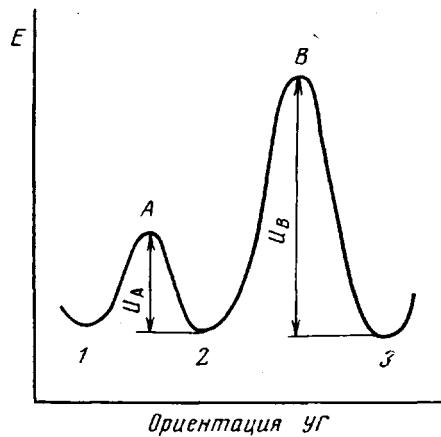


Рис. 5

рис. 4 в координатах $\lg \tau - 1/T$ приведены зависимости $\tau(T)$, построенные на основании термограмм рис. 1 и соотношения (5). Видно, что в случае поляризации при низкой температуре ($T_n < T_a$) зависимость $\tau(T)$ для обоих исследованных полиэфируретанов хорошо описывается уравнением Аррениуса

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(U/kT) \quad (9)$$

Величина энергии активации U по данным рис. 4 равна 0,37 эв (~8,5 ккал/моль), а предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = 4,7 \cdot 10^{-6}$ сек. В случае же поляризации при высокой температуре ($T_n > T_a$) зависимость $\tau(T)$ не может быть описана уравнением (9) и постоянной энергией активации (рис. 4, кривые 2 и 3). Наличие температурной зависимости кажущейся энергии активации свидетельствует о том, что в этом случае при поляризации проявляются кооперативные эффекты.

Различие зависимостей $\tau(T)$, полученных при разных температурах поляризации, учитывая специфику строения ПЭУ, можно объяснить следующим образом. α -Максимум ТСД обусловлен переориентацией диполей в результате размораживания сегментальной подвижности полимерных цепей. В то же время известно, что в спицах полиуретанах на основе простых полиэфирдиолов сегментальная подвижность в значительной мере определяется наличием физических поперечных связей. В данном случае это водородные связи типа $>\text{NH} \dots \text{O}=\text{C}<$ [8]. Следовательно, процессы ориентации уретановых групп в области стеклования должны определяться не только параметрами конформационной перестройки сетки, но и параметрами диссоциации водородных связей. В зависимости от T_n вклад обоих процессов в поляризацию образца будет различным. На рис. 5 приведена энергетическая схема, соответствующая такому рассмотрению, где высота барьера $A(U_A)$ определяется энергией водородной связи, а барьер $B(U_B)$ есть эффективный барьер, препятствующий кооперативной перестройке. Ясно, что величина U_B сильно зависит от температуры при $T_n \approx T_c$. Равновесному (неполяризованному) состоянию системы соответствует положение 1. Поляризация при $T_n < T_c$ переводит систему только в состояние 2, поскольку $U_B \gg kT_n$. Следовательно, процесс деполяризации (переход 2-1) будет определяться величиной U_A . Действительно, значение энергии активации (8,5 ккал/моль), полученное при $T_n < T_a$ (рис. 4, прямые 1, 3), совпадает с величиной энергии водородной связи типа $>\text{NH} \dots \text{O}=\text{C}$, которая, согласно [8], равна $8,36 \pm 1,6$ ккал/моль. В случае же $T_n > T_c$ барьер B достаточно мал, и при поляризации система переходит в состояние 3, так что процесс деполяризации будет определяться последовательным преодолением обоих барьеров. При низких температурах, поскольку $U_B \gg U_A$, основной вклад в наблюдаемую зависимость $\tau(T)$ вносит процесс кооперативной перестройки. С повышением температуры высота барьера B резко падает, и определяющим становится барьер A . Действительно, как видно из рис. 4, высокотемпературная часть кривых 2 и 4 параллельна прямой 1, 3.

Институт физики твердого тела
АН СССР

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
8 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Sauer, J. Polymer Sci., C 32, 69, 1971.
2. J. von Turnhout, Polymer J., 2, 173, 1971.
3. C. Bucci, R. Fieschi, G. Guichini, Phys. Rev., 148, 816, 1966.
4. E. F. Gluff, E. K. Gladding, R. Q. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
5. И. И. Назарова, В. Б. Назаров, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A17, 18, 1975.
6. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A18, 150, 1976.
7. В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Чуй, В. А. Жабенко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 12, 69.
8. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.