

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 1

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:535.376

#### РЕГИСТРАЦИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ОДНОВРЕМЕННОГО ИЗМЕРЕНИЯ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ТОКА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

Еркин В. Г., Михальченко Г. А., Персинен А. А.

Предложен метод регистрации релаксационных переходов в полимерных материалах, основанный на одновременном измерении интенсивности радиотермолюминесценции и тока термостимулированной деполяризации. Указанным методом зарегистрированы релаксационные переходы в полиэтилене, политетрафторэтилене, полипропилене и полистироле в широком температурном интервале от 77 К до температуры плавления. Обсуждаются механизмы радиотермолюминесценции и тока термостимулированной деполяризации в полимерах, обосновывается возможность использования этих методов для регистрации релаксационных переходов. Предложенным методом изучены релаксационные переходы в новых полимерных материалах на основе эпоксидно-новолачных блок-сополимеров в интервале температур 77–400 К. Установлено, что релаксационный переход в области температур 320–380 К связан с расстекловыванием эпоксидно-новолачных блок-сополимеров.

Метод радиотермолюминесценции нашел широкое применение при исследовании релаксационных переходов в полимерах [1, 2], изучении структуры блок-сополимеров [3], определении кристалличности органических веществ [4]. Появление максимумов радиотермолюминесценции в температурных областях релаксационных переходов обусловлено рекомбинацией стабилизированных носителей заряда при размораживании молекулярной подвижности [5]. Однако при высоких температурах (300–400 К) выход свечения большинства полимеров низкий, что затрудняет регистрацию некоторых релаксационных переходов, например  $\alpha$ -перехода в полиэтилена [2], и требует использования высоких поглощенных доз ионизирующего излучения или применения специальной предрадиационной обработки полимеров [6]. В связи с этим актуальной проблемой является разработка метода, основанного на использовании термостимулированных явлений в облученных полимерах, пригодного для регистрации релаксационных переходов в широком температурном диапазоне.

В настоящей работе установлено, что таким методом может быть одновременное измерение радиотермолюминесценции и тока термостимулированной деполяризации полимеров. Ранее одновременное исследование термостимулированных люминесцентных и электрических явлений в облученных полимерах проведено в работах [7, 8]. Однако в них ставилась другая цель: изучить механизм радиотермолюминесценции полимеров на основе корреляции радиотермолюминесценции и термостимулированного тока.

В настоящей работе перспективность метода одновременного измерения радиотермолюминесценции и тока термостимулированной деполяризации для регистрации релаксационных переходов показана на примере исследования широко распространенных полимеров, для которых классическими методами установлены температурные области релаксационных переходов: полистирила марки П-2020Т, полипропилена 04П, полистирола ПСМ, политетрафторэтилена Ф-4. Разработанный метод использован для обнаружения релаксационных переходов в новых полимерных материалах, эпоксидно-новолачных блок-сополимерах (ЭНБС) на основе эпоксидной смолы ЭД-16 и фенолформальдегидной смолы «Идтол» (ГОСТ 18694-73). Отверждение ЭНБС проводили радиационным или радиационно-термическим способом [9]. Предварительное облучение полимеров осуществляли в вакууме ( $\sim 10^{-5}$  тор) при 77 К  $\beta$ -частицами радиоизотопного источника  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  активностью 0,5 кюри. Поглощенная образцами доза не превышала  $10^4$  рад. Регистрацию кривых радиотермолюминесценции и тока термостимулированной деполяризации проводили при нагревании облученных полимеров со скоростью 10 град/мин в вакууме. Для обнаружения тока термостимулированной деполяризации в облученных полимерах была при-

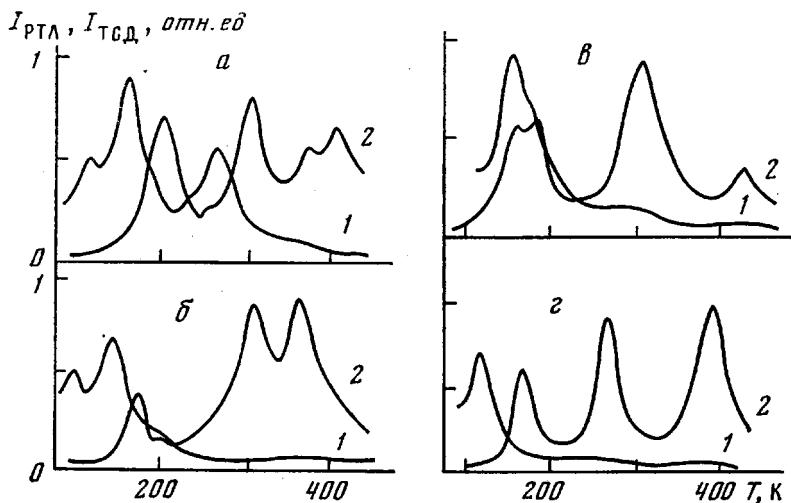


Рис. 1. Кривые радиотермолюминесценции (РТЛ) (1) и тока термостимулированной деполяризации (ТСД) (2): а – ПЭ, б – ПП, в – ПТФЭ, г – ПС

менена схема измерения, в которой измерительный электрод не имел непосредственного контакта с исследуемым образцом и был расположен на расстоянии 2–5 мм от одной из поверхностей полимера. Образцы для исследований были выполнены в виде дисков диаметром 0,8 см и толщиной 0,1 см.

Кривые радиотермолюминесценции и тока термостимулированной деполяризации исследованных полимеров представлены на рис. 1. Максимумы радиотермолюминесценции термостимулированной деполяризации и тока зарегистрированы в температурных областях, соответствующих определенным релаксационным переходам в этих полимерах, что следует из сопоставления полученных экспериментальных данных с результатами исследования релаксационных переходов динамическим, диэлектрическим и другими методами [10, 11]. Радиотермолюминесценцию полимеров наблюдали преимущественно в области температур 100–200 К, хотя в случае полиэтилена хорошо проявляется максимум свечения при 250 К, связанный с  $\beta$ -релаксационным переходом. Информативность метода радиотермолюминесценции для регистрации релаксационных переходов при низких температурах обусловлена механизмом этого явления.

Как было установлено ранее [12], при низких поглощенных дозах ионизирующего излучения ( $\sim 1$  Мрад) радиотермолюминесценция полимеров вызвана рекомбинацией парно стабилизованных носителей заряда (электронов и положительных ионов). Очевидно, что освобождение электронов из ловушек при размораживании локальных видов молекулярной подвижности в результате  $\delta$ - и  $\gamma$ -релаксационных процессов должно с большой вероятностью приводить к их рекомбинации с близко расположенным положительными ионами и возникновению максимума свечения. При более высоких температурах интенсивность радиотермолюминесценции значительно ниже. Это может быть связано с уменьшением концентрации парно стабилизованных носителей заряда или ионизованных центров люминесценции в результате рекомбинации при низких температурах, а также с увеличением вероятности безызлучательных переходов в центрах люминесценции. Релаксационные переходы в этом случае, как видно из приведенных данных, легко регистрируются по появлению максимумов тока термостимулированной деполяризации.

Поляризация полимеров под действием ионизирующего излучения обусловлена наличием в матрице образца пространственно разделенных стабилизованных носителей заряда. Деполяризацию и появление максимумов тока термостимулированной деполяризации наблюдали при температурах выше 160 К, когда значительное число электронных ловушек разрушено в результате  $\delta$ - и  $\gamma$ -релаксационных переходов. В этих условиях электроны, освобождающиеся из ловушек, получают воз-

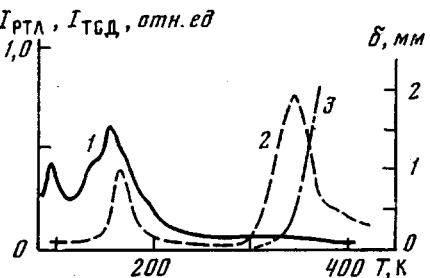


Рис. 2. Кривые РТЛ (1), ТСД (2) и термомеханические кривые (3) эпоксидно-новолачных блок-сополимеров

можность избежать повторного захвата и участвовать в диффузии по направлению, обусловленному внутренним электрическим полем в образце.

Метод измерения тока термостимулированной деполяризации позволяет обнаружить  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -составляющие процесса  $\alpha$ -релаксации в ПЭ (320–400 К),  $\beta$ - и  $\alpha$ -релаксационные переходы в ПП (300 и 350 К), фазовый переход и процесс  $\alpha$ -релаксации ПТФЭ (300 и 400 К), вторичный переход и  $\beta$ -релаксационный переход в ПС (270 и 400 К), которые не удалось зарегистрировать методом радиотермолюминесценции.

Релаксационные переходы в ЭНБС наблюдали в областях температур 95–100, 140–150 и 320–380 К (рис. 2). Высокотемпературный релаксационный переход, обнаруженный по появлению максимума тока термостимулированной деполяризации, обусловлен переходом ЭНБС из стеклообразного состояния в высокозластичное. Об этом свидетельствует корреляция между температурами, соответствующими появлению максимума тока термостимулированной деполяризации и возникновению деформации ЭНБС.

Таким образом, одновременное измерение радиотермолюминесценции и тока термостимулированной деполяризации позволяет с высокой точностью ( $\pm 1\text{--}2^\circ$ ) регистрировать релаксационные переходы в полимерах в широком температурном диапазоне.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
9 X 1979

#### Литература

1. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
2. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б12, 757, 1970.
3. В. Г. Никольский, Л. Ю. Златкевич, В. А. Кроль, Г. Н. Петров, Высокомолек. соед., Б10, 691, 1968.
4. В. Г. Никольский, Докл. АН СССР, 176, 132, 1967.
5. В. Г. Никольский, Химия высоких энергий, 2, 271, 1968.
6. Новые методы исследования полимеров, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1975, стр. 169.
7. J. H. Ranicar, R. J. Fleming, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1979, 1972.
8. A. E. Blake, A. Charlesby, K. J. Randle, J. Phys. D: Appl. Phys., 7, 759, 1974.
9. Г. Н. Шрайбман, Кандидатская диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, 1975.
10. Переходы и релаксационные переходы в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1969.
11. И. И. Перепечко, Свойства полимеров при низких температурах, «Химия», 1977, стр. 176.
12. V. G. Nicolskii, V. A. Tochin, Adv. Rad. Res. Phys. and Chem., 2, 535, 1973.

---

#### REGISTRATION OF RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLYMERS BY MEANS OF SIMULTANEOUS MEASURING OF RADIOTHERMOLUMINESCENCE AND CURRENT OF THERMOSTIMULATED DEPOLARIZATION

Yerkin V. G., Mikhalkchenko G. A., Persinen A. A.

#### Summary

The method of the registration of relaxational transitions in polymers based on the simultaneous measuring of the intensity of radiothermoluminescence (RTL) and the current of thermostimulated depolarization (TSD) has been proposed. By means of this method the relaxational transitions in polyethylene, polytetrafluoroethylene, polypropylene and polystyrene in the wide temperature range from 77° K up to melting point were registered. The mechanisms of RTL and TSD in polymers are discussed, and the possibility of their application is proved. The relaxational transitions in new polymer materials on the basis of epoxidized novolac block copolymers in the temperature range 77–400° K were studied by the method proposed. The relation of the relaxational transition at 320–380° K in these polymers with the rubber transition was found.

---