

Сополимеризацию проводили в ампулах. Растворы мономеров перед полимеризацией дегазировали в вакууме путем повторения цикла замораживание – размораживание. Осадок сополимеров многократно промывали этанолом и сушили до постоянного веса в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мустафаев М. И., Царева Е. А., Еедаков В. П.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2226.
2. *Москевичев Б. В.* В кн.: Тез. I Всесоюз. науч. конф. «Интерполимерные комплексы». М.: Издательство, 1984, с. 73.
3. *Мусаев У. Н., Каримов А., Иргашева Н. Х., Азимов А. А., Хамидов С. С., Тиллаев Р. С.* Некоторые аспекты синтеза полимеров медицинского назначения. Ташкент: Фан, 1978, с. 8.
4. *Садыков А. С., Асланов Х. А., Кушмуратов Ю. К.* Алкалоиды хинолизидинового ряда. М.: Наука, 1975, с. 193.
5. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 54.
6. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. М.: Мир, 1976, с. 255.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10.I.1985.

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРЕТНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Магеррамов А. М., Багиров М. А., Никольский В. Г.,
Малин В. П., Мехтиев А. А.

Метод электретно-термического анализа (ЭТА), заключающийся в снятии температурной зависимости термодеполяризационного тока электретов, может быть использован для изучения молекулярной подвижности полимеров, ее особенностей в зависимости от строения и структуры макромолекул [1, 2]. Преимущества ЭТА – простота используемой аппаратуры и малое время проведения измерения. Обычно данный метод применяется для исследования электретных свойств полимеров и для изучения механизма поляризации. Структуру и молекулярную подвижность исследовали, используя метод ЭТА в основном для пленок из ПЭТФ, поликарбоната и ПВФ [1, 2], однако при этом роли надмолекулярной структуры полимеров внимания не уделялось.

В настоящей работе исследована возможность применения метода ЭТА для обнаружения структурных переходов в ПЭ в областях температур >293 К и изучения влияния на них надмолекулярной структуры.

Электреты из пленок ПЭВП марки 204-07К получали с помощью действия униполярного коронного разряда в воздухе в течение 3 мин. На коронирующие электроды в виде игл диаметром 0,4 мм подавали напряжение 7 кВ отрицательной полярности. Расстояние от электрода до образца полимерной пленки, помещенного на заземленную стальную пластину, составляло 2 мм. При таких условиях, согласно работе [3], достигается оптимальный режим зарядки. Термодеполяризационные токи разрядки кореноэлектрета снимали со скоростью 4 град/мин, используя пикоамперметр ЕК6-11. Методом ступенчатого разогрева определяли энергию активации E_a процессов.

Пленки ПЭ толщиной 55–60 мкм с различной надмолекулярной структурой получали из гранул ($T_{пл}=400$ К) прессованием при 443 К и давлении 10 МПа, при различных режимах кристаллизации и отжига полимера в вакууме. Расплавленную пленку закаливали при 273 К в смеси льда с водой, а также при 77 К в жидком азоте. Часть закаленных пленок подвергали отжигу при 390 К.

Методом оптической микроскопии было показано [4], что все образцы ПЭ имеют радиальную сферолитную структуру с размером сферолитов 3–7 мкм. Степень кристалличности K и размеры кристаллитов определяли рентгенографически на установке ДРОН-0,5 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение $\lambda=1,54 \text{ \AA}$) с Ni-фильтром. Отжиг в течение 6 ч приводил к увеличению плотности и кристалличности K (до 78%) закаленных пленок, а размеры сферолитов практически не изменялись. Размеры кристаллитов при этом увеличивались от 50 до 100 Å. Структуру пленок исследовали также методом РТЛ.

На рис. 1 приведены кривые ЭТА и РТЛ образцов пленок ПЭ, зафиксированных при различных режимах. Видно, что на кривой ЭТА кореноэлектретов из закаленных при 273 К образцов (кривая 1) наблюдаются два перекрывающихся максимума: в области 353–363 К и 383–388 К. Появление двух максимумов ЭТА свидетельствует о наличии не менее двух типов ловушек в указанном интервале температур. Характерно, что положение и интенсивность этих пиков ЭТА зависят от над-

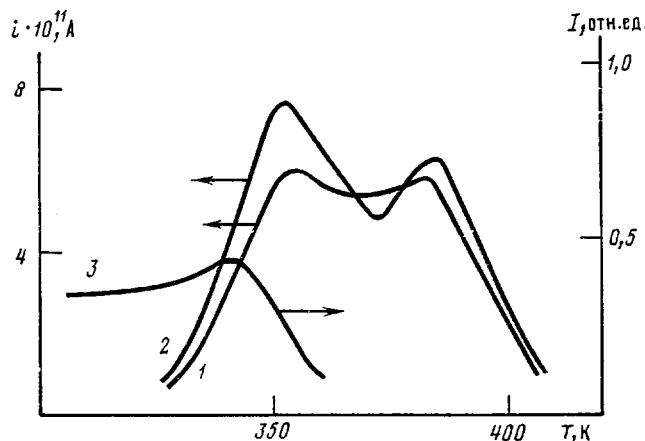


Рис. 1. Кривые ЭТА (1, 2) и РТЛ (3) закаленных при 273 К (1, 3) и отожженных в течение 6 ч (2) образцов пленки ПЭ; I – интенсивность свечения

молекулярной структуры, т. е. от режима закалки и отжига ПЭ. У кореноэлектретов из отожженных в течение 6 ч пленок ПЭ указанные максимумы ЭТА проявляются более четко (рис. 1, кривая 2). Кроме того, отжиг приводит к смещению второго максимума на 8–10° в сторону высоких температур. Для выяснения природы этих максимумов и объяснения результатов, представленных на рис. 1, приведена также кривая РТЛ образцов ПЭ, закаленных при 273 К. Видно, что при 335–340 К наблюдается слабый пик свечения, как показано в работе [5, 7], связанный с α -процессом релаксации. В ряде случаев этот релаксационный переход в ПЭ обозначают как λ -процесс с энергией активации 49 кДж/моль и связывают его с молекулярной подвижностью надмолекулярной микроструктуры в аморфной части ПЭ [8].

Наличие α -пика при 334 К в спектре механических потерь в ПЭ на частоте 0,2 Гц наблюдали также в работе [6], согласно которой молекулярным механизмом является кооперативное скольжение винтовых дислокаций (с энергией ~ 58 кДж/моль). Определенное нами (используя ступенчатый разогрев образца) значение E_a α -процесса составило 40,7 кДж/моль.

Сравнение этих результатов показывает, что первый максимум на кривой ЭТА обусловлен α -процессом. Можно предполагать, что этот процесс преимущественно связан с аморфной фазой и зависит от количества напряженных связей, о чем свидетельствует влияние режима закалки на α -пик. Закалка при 77 К приводит к увеличению количества

напряженных связей и уменьшению кристалличности; вследствие этого α -пик смещается в сторону низких температур, а его интенсивность несколько снижается по сравнению с интенсивностью у отожженных образцов (рис. 2).

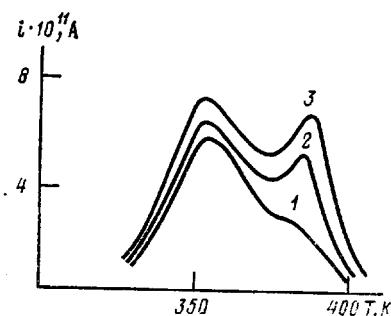


Рис. 2. Кривые ЭТА образцов пленки ПЭ со степенью кристалличности 48 (1), 60 (2) и 78% (3)

Из рис. 2 видно, что отжиг заметно влияет и на положение второго пика кривой ЭТА. Энергия активации процесса, обуславливающего второй максимум ЭТА, составляет ~ 80 кДж/моль. По величине температуры и по значению E_a этот максимум можно связать с релаксационными процессами в области предплавления полимера, к которым можно отнести частичное плавление кристаллитов ПЭ, образующихся в процессе изотермического отжига. Действительно, интенсивность второго максимума I , а следовательно, число кинетических единиц, участвующих в данном процессе, монотонно возрастает с увеличением степени кристалличности K , как это видно из данных, приведенных ниже.

$K, \%$	48	55	60	68	78
$i \cdot 10^{11}, A$	2,1	5,2	5,5	8,3	10,9

Другими словами, в результате отжига закаленных образцов ПЭ за счет докристаллизационных процессов и релаксаций внутренних напряжений увеличивается кристалличность, вследствие чего наблюдается возрастание второго пика ЭТА. Кроме того, при увеличении K этот максимум смещается, что можно объяснить увеличением размеров кристаллитов. Действительно, известно [8], что меньшие по размеру кристаллиты плавятся при более низкой температуре по сравнению с крупными.

Таким образом, полученные результаты на примере ПЭ показывают, что методом ЭТА можно обнаружить структурные переходы и молекулярную подвижность в ПЭ, которые не обнаруживаются другими методами (например, диэлектрическим и методом РТЛ). Установлено также существенное влияние режима закалки и отжига полимера на релаксационные переходы в ПЭ при температурах выше 293 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
2. Электреты / Под ред. Сесслера Г. М.: Мир, 1983. 487 с.
3. Багиров М. А., Мехтиев А. А., Газарян Ю. Н., Малин В. П. Электронная обработка материалов, 1979, № 4, с. 40.
4. Магеррамов А. М., Никольский В. Г., Багиров М. А. Электрон. техника, 1981, сер. 6, вып. 10, с. 60.
5. Вонсяцкий В. А., Боярский Г. Я. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наук. думка, 1975, с. 169.
6. Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1951.
7. Гоффман Дж., Вильямс Г., Пассаглис Е. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах / Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. М.: Мир, 1968, с. 193.
8. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
9. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 93.

Сектор радиационных исследований
АН АзССР

Поступила в редакцию
11.1.1985