

где $T_{p_0} - T_p$ полипиромеллитимида, равная 651 К [11]; n — доля пропиленгликольных звеньев в блок-сополимере.

Представляется интересным, как гибкая матрица влияет на прочность этих межмолекулярных связей, т. е. на энергию межмолекулярного взаимодействия U .

Результаты расчетов, проведенных по приведенной выше формуле по данным рис. 2 (прямая 3), представлены ниже. Найденная средняя энергия межмолекулярных узлов равна 35,36 кДж/моль, т. е. соответствует энергии межмолекулярного взаимодействия U для ПИ [11].

n	0,93	0,81	0,72	0,56	0,50
T_p , К	465	498	513	533	549
U , кДж/моль	34,99	37,24	36,70	33,39	34,49

Следовательно, пропиленгликольный блок, несмотря на понижение температуры размягчения с увеличением его содержания в блок-сополимере, никак не влияет на прочность межмолекулярных связей в имидных фрагментах.

Следует отметить, что ход прямой 3 на рис. 2 еще раз подтверждает, что мы имеем дело с блок-сополимером, а не со статистическим сополимером, так как известно, что в случае статистических сополимеров кривая зависимости температуры размягчения от состава сополимера должна проходить через максимум [12], что в нашем случае не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Лайус Л. А. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 10. С. 2354.
2. De Visser A. C., Gregonis D. E., Driessens A. A. // Makromolek. Chem. 1978. В. 179. S. 1855.
3. Feld W. A., Harris F. W., Ramalingam B. // Polymer Preprints. 1981. V. 22. № 1. P. 215.
4. Feld W. A., Ramalingam B., Harris F. W. // J. Polymer Sci. Polymer. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 2. P. 319.
5. Котон М. М., Артемьева В. Н., Чернова З. Д., Кукаркина Н. В., Бельникович Н. Г., Панов Ю. Н., Дергачева Е. Н. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 5. С. 1199.
6. Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Смирнова В. Е. // Завод. лаб. 1975. № 11. С. 1402.
7. Котон М. М., Артемьева В. Н., Кукаркина Н. В., Кузнецов Ю. П., Барановская И. А., Ульянова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 92.
8. Котон М. М., Артемьева В. Н., Кудрявцев В. В., Чернова З. Д., Кукаркина Н. В., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Жукова Т. И., Кузнецов Ю. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 726.
9. Boni R., Filippi B., Ciuri L., Peggion E. // Biopolymer. 1970. V. 9. № 12. P. 1539.
10. Polotskaya G. A., Kuznetsov Yu. P., Belonovskaya G. P., Fedorova G. N. // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 3. P. 189.
11. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 192.
12. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. С. 352.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.VII.1986

УДК 541.64:537.3:547.431

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СОПОЛИМЕРА ФОРМАЛЬДЕГИДА С ДИОКСОЛАНОМ

Колесов И. С.

Исследования диэлектрической и механической релаксации в ПОМ [1–5] показали существование асимметричного максимума потерь в области 200–250 К, связанного со стеклованием. Авторы работ [1, 2] предполагали, что асимметрия этого максимума возникает в результате наложения двух релаксационных процессов, однако это не было дока-

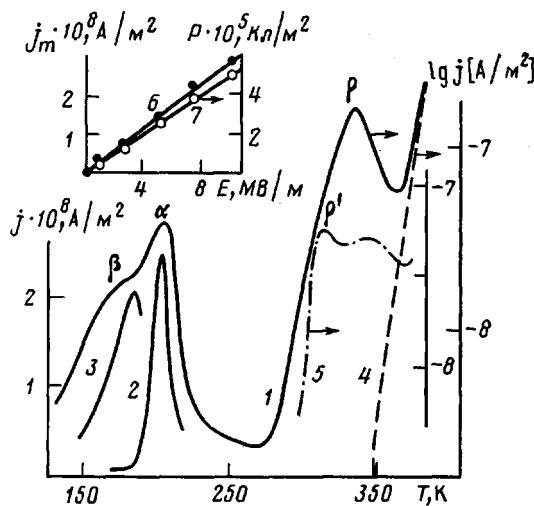


Рис. 1. Термограммы токов термостимулированной деполяризации образцов СФД, поляризованных при 360 К (1-3 и 5), полевые зависимости плотности тока в α -пике j_m (6) и поляризации, связанной с α , β -процессами $P_{\alpha, \beta}$ (7). Режимы получения термограмм: непрерывное нагревание, $E_p = 10$ МВ/м (1); частичная деполяризация, в области α - (2) и β -процессов (3), $E_p = 10$ МВ/м; термоток, $E_p = 0$ (4); непрерывное нагревание от 120 К, $E_p = 5$ МВ/м (5)

зано. Максимумам потерь, наблюдавшимся в работах [3-5] выше комнатной температуры, были даны различные, часто противоречивые объяснения. Данные об электропроводности ПОМ ограничиваются температурной зависимостью удельной объемной электропроводности γ в слабом поле [2].

Настоящее исследование предпринято с целью получения новой информации о процессах релаксации и выяснения механизма электропроводности ПОМ.

Исследования проведены на образцах сополимера формальдегида с 2-4% диоксолана (СФД) отечественного производства. Его плотность 1412 кг/м³, степень кристалличности 51%, характеристическая вязкость 1,06 дL/g, температура плавления 445 К,

Влияние термической предыстории и режима поляризации на параметры релаксационных процессов в СФД

Процесс релаксации и термическая предыстория образца	E_p , МВ/м	T_p , К	T_{\max} , К	W , кДж/моль	$P_{\alpha, \beta}$ или $\sigma_p \cdot 10^6$, Кл/м ²
β *	10	360	184	11	2,9
α *	10	360	202	69	1,7
α и β закалка при 90 К отжиг при 420 К в течение 2 ч	10	295	203	8 **	5,1
	10	295	200	20 **	4,3
ρ до отжига отжиг при 380 К в течение 6 ч	5	360	340	88	27
	1	360	343	91	8,1
	5	360	338	72	19
	10	360	335	60	33
ρ'	5	360	343	179	—
	5	380	308	180	—

* Данные получены методом частичной деполяризации [6] на одних и тех же образцах.
** Энергия активации β -процесса.

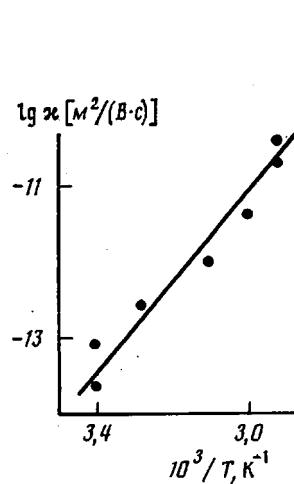


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость подвижности носителей заряда α в СФД от обратной температуры при $E=3$ МВ/м

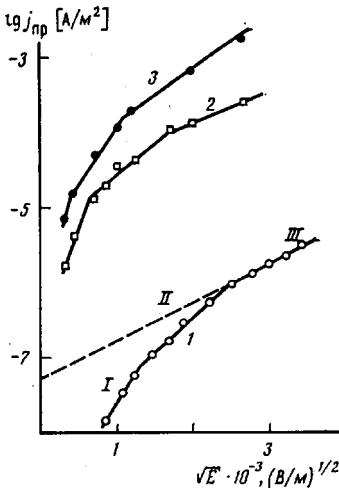


Рис. 3

Рис. 3. Полевая зависимость плотности тока проводимости $j_{\text{пр}}$ в СФД при 292 (1), 360 (2) и 380 К (3)

теплота плавления 318 кДж/кг. Термостимулированную деполяризацию проводили при линейном нагревании со скоростью $1,6 \pm 0,1$ град/мин. Толщина образцов ~ 100 мкм. Их предварительно поляризовали при заданной температуре T_p и напряженности поля E_a в течение 1 ч. Электроды на образцы для измерения токов термостимулированной деполяризации и γ наносили методом термического распыления алюминия в вакууме. Токи проводимости и термостимулированной деполяризации регистрировались с помощью электрометрических вольтметров В-7-30, ВК-2-16 и графопостроителя Н-306. По термограммам токов термостимулированной деполяризации методами, описанными в работе [6], рассчитывали поляризацию P (или поверхностную плотность заряда σ) и энергию активации процессов релаксации W (методом начального наклона тока).

На термограмме термостимулированной деполяризации (рис. 1, кривая 1) хорошо видны низкотемпературный α -пик и высокотемпературный β -пик. α -пик (кривая 2) и накладывающийся на него β -пик (кривая 3) были разделены методом частичной деполяризации [6]. Параметры всех релаксационных процессов сведены в таблице.

α - и β -процессы связаны с релаксацией диполей, так как полевые зависимости плотности тока в α -пике и их суммарной поляризации $P_{\alpha,\beta}$ линейны (рис. 1, кривые 6, 7). Оба пика (α и β) очевидно, связаны с сегментальной подвижностью. С таким предположением согласуются большой интервал стеклования, полученный из температурных зависимостей теплоемкости (170–230 К) нами для СФД и авторами работы [7] для ПОМ, и преобладание вклада низкотемпературного β -процесса в поляризацию над вкладом α -процесса (таблица). β -пик намного шире α -пика, что говорит о значительно более широком спектре времени τ релаксации β -процесса, тогда как для α -процесса нами получен параметр распределения $\tau \sim 0,6$, что соответствует довольно узкому спектру τ .

С учетом изложенного выше наличие двух областей дипольно-сегментальной релаксации можно связать с существованием в частично кристаллическом СФД аморфных областей с разной степенью упорядоченности. Этот вывод согласуется с работой [8] и подтверждается результатами измерений закаленных и отожженных образцов (таблица). Отжиг закаленных образцов приводит к увеличению доли более упорядоченной части аморфной фазы и, следовательно, к росту W и снижению $P_{\alpha,\beta}$ из-за уменьшения подвижности части релаксаторов.

ρ -Процесс связан с релаксацией объемного заряда, о чем свидетельствует нелинейная полевая зависимость σ_p . Если, подобно автору работы

ты [9], исследовавшему релаксацию объемного заряда в ПЭ, считать ρ -пик «транспортным» (т. е. связанным с переносом носителей заряда через образец), то становится понятным снижение температуры ρ -пика и энергии активации W_ρ с увеличением E_n (таблица). В противном случае величина W_ρ характеризует уровень захвата. Наращение тока, наблюдающегося в области температур выше ρ -пика, обусловлено термотоком, имеющим место также в неполяризованных образцах (рис. 1, кривая 4). При быстром охлаждении в поле ниже температуры стеклования образца, поляризованного при $E_n=5$ МВ/м, можно наблюдать появление дополнительного ρ' -пика (рис. 1, кривая 5) или полную «перекачку» ρ -пика в ρ' -пик. Природа ρ' -пика пока не ясна.

Проводимость СФД при комнатной температуре и $E < 1$ МВ/м имеет омический характер. При $E > 1$ МВ/м становится заметной инжекция носителей заряда из электродов, о чем говорит близкая к квадратичной вольт-амперная характеристика, и перенос носителей заряда осуществляется в режиме токов, ограниченных пространственным зарядом. Признаком этого режима служат максимумы, возникающие на временной зависимости плотности тока проводимости j_{np} . Температурная зависимость подвижности носителей заряда κ , оцененной по времени переноса, соответствующего этим максимумам, удовлетворительно аппроксимируется прямой в координатах Аррениуса (рис. 2). Ее энергия активации 110 кДж/моль.

Полевая зависимость j_{np} в СФД, построенная в координатах $\lg j_{np} - \sqrt{E}$ (рис. 3), в области высоких полей хорошо аппроксимируется пересекающимися отрезками прямых, углы наклона которых φ_1 и φ_2 подчиняются соотношению $\tan \varphi_1 / \tan \varphi_2 = 1,95 - 2,10$. Учитывая экспоненциальный характер зависимости κ и γ от обратной температуры, можно заключить, что для СФД в области сильных полей реализуется переход от электропроводности по механизму Френкеля — Пула в режиме токов, ограниченных пространственным зарядом, к электропроводности по механизму Шоттки, так как согласно теории [10], тангенсы угла наклона полевых зависимостей j_{np} в координатах $\lg j_{np} - \sqrt{E}$ для этих механизмов отличаются вдвое.

С ростом температуры (рис. 3) снижаются значения E , при которых происходит переход от омической проводимости (участок I) к проводимости по Френкелю — Пулу (участок II) и к проводимости по Шоттки (участок III). Величина барьера Шоттки, рассчитанная методом, описанным в работе [10], составляет 1,07; 1,15 и 1,20 эВ при 292, 360 и 380 К соответственно. Обращают на себя внимание относительно низкие значения напряженности поля и температуры, при которых в СФД происходит переход к проводимости по механизму Шоттки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Г. П., Эйдельнант М. П. // Высокомолек. соед. 1960, Т. 2, № 10, С. 1552.
2. Сажин Б. И., Эйдельнант М. П. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4, № 4, С. 583.
3. Read B. E., Williams W. // Polymer. 1961. V. 2, № 3. P. 239.
4. Arisawa K., Tsuge K., Wada J. // J. Appl. Phys. Japan. 1965. V. 4, № 2. P. 138.
5. Кесслер Г. Э., Участкин В. И., Лущейкин Г. А., Войтешонок Л. И., Григорьянц И. К., Романов А. М. // Пласт. массы. 1981. № 9. С. 14.
6. Van Tijmhaagd J. // Электреты/Под ред. Сесслера Г. М., 1983. С. 105.
7. Suzuki H., Grebowicz I., Wunderlich B. // Brit. Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 1.
8. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967. 174 с.
9. Ikezaki K. // Phys. Stat. Sol. A. 1985. V. 90. № 1. P. 383.
10. Орешкин П. Г. Физика полупроводников и диэлектриков. М., 1977. 448 с.

Днепропетровский металлургический
институт им. Л. И. Брежнева

Поступила в редакцию
12.VIII.1986