

УДК 541.64:539.3

## ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ КРИП В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ТРЕХТОЧЕЧНЫМ ИЗГИБОМ<sup>1</sup>

© 1997 г. С. В. Шеногин\*, С. И. Назаренко\*, С. Н. Руднев\*,  
Э. Ф. Олейник\*, Г. В. Н. Höhne\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

\*\*G.W.H. Höhne Universität Ulm,  
Section Kalorimetrie,  
D-89069, Ulm, Germany

Поступила в редакцию 17.07.97 г.  
Принята в печать 20.07.97 г.

В отличие от известных в литературе модификаций метода регистрации молекулярной подвижности (механической релаксации) в твердых полимерах, основанного на измерении кривых термостимулированного крипа (ТСК), нами предложена и опробована изгибная (трехточечный изгиб) схема деформирования (механической поляризации) образца с последующим измерением скорости восстановления изгибной остаточной деформации при линейном нагреве механически поляризованного (деформированного) образца. Реализованная схема измерений не требует создания специальных сложных лабораторных установок, обычно используемых при измерениях ТСК в полимерах. Для изгибной модификации метода ТСК применен стандартный термомеханический анализатор TMS-2 ("Perkin-Elmer"). Любой достаточно чувствительный измеритель линейного теплового расширения твердых тел может быть использован для реализации изгибной модификации метода ТСК. Проанализированы условия, необходимые для получения ТСК-спектров хорошего качества. Измерения ТСК на изгиб для нескольких стеклообразных полимеров (ПС, ПММА, ПК и эпоксиаминного сетчатого полимера) проведены в области температур от  $-180^{\circ}\text{C}$  до  $T_g$ . Изгибная модификация ТСК дает возможность получать спектры молекулярных движений, участвующих в механической релаксации в полимерных стеклах с высокой чувствительностью, разрешением и воспроизводимостью. Спектры молекулярных движений для всех изученных полимеров хорошо совпадают с данными других методов. Однако для изгибного ТСК характерна гораздо лучшая разрешающая способность. Применение так называемых фракционных методик (процедуры пиковой очистки или ступенчатого нагрева) позволило получить активационные параметры низкотемпературных молекулярных движений для всех исследованных полимеров. Значения активационных энталпий близки к имеющимся в литературе.

### ВВЕДЕНИЕ

Термостимулированные методы исследования молекулярной подвижности, такие как термостимулированный крип (ТСК) или регистрация токов термостимулированной деполяризации (ТТСД) относительно просты в реализации, имеют высокую чувствительность, хорошее разрешение и воспроизводимость результатов и поэтому актив-

но используются на протяжении последних пятнадцати лет [1–6].

Идея метода состоит в следующем (рис. 1). К образцу, находящемуся при определенной температуре  $T_p$ , часто называемой температурой поляризации ( $T_p$ , как правило, выше температуры стеклования  $T_g$ , хотя это и не обязательно) прикладывают постоянное механическое или электростатическое напряжение (рис. 1, процесс *a*), которое вызывает поляризацию содержащихся в образце электрических или механических молекулярных диполей [3–5]. После этого, при включенном поляризующем напряжении, температуру

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32468), Международного фонда CRDF (грант RE1-205), а также Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого национального научно-исследовательского общества (грант 96-03-00065).

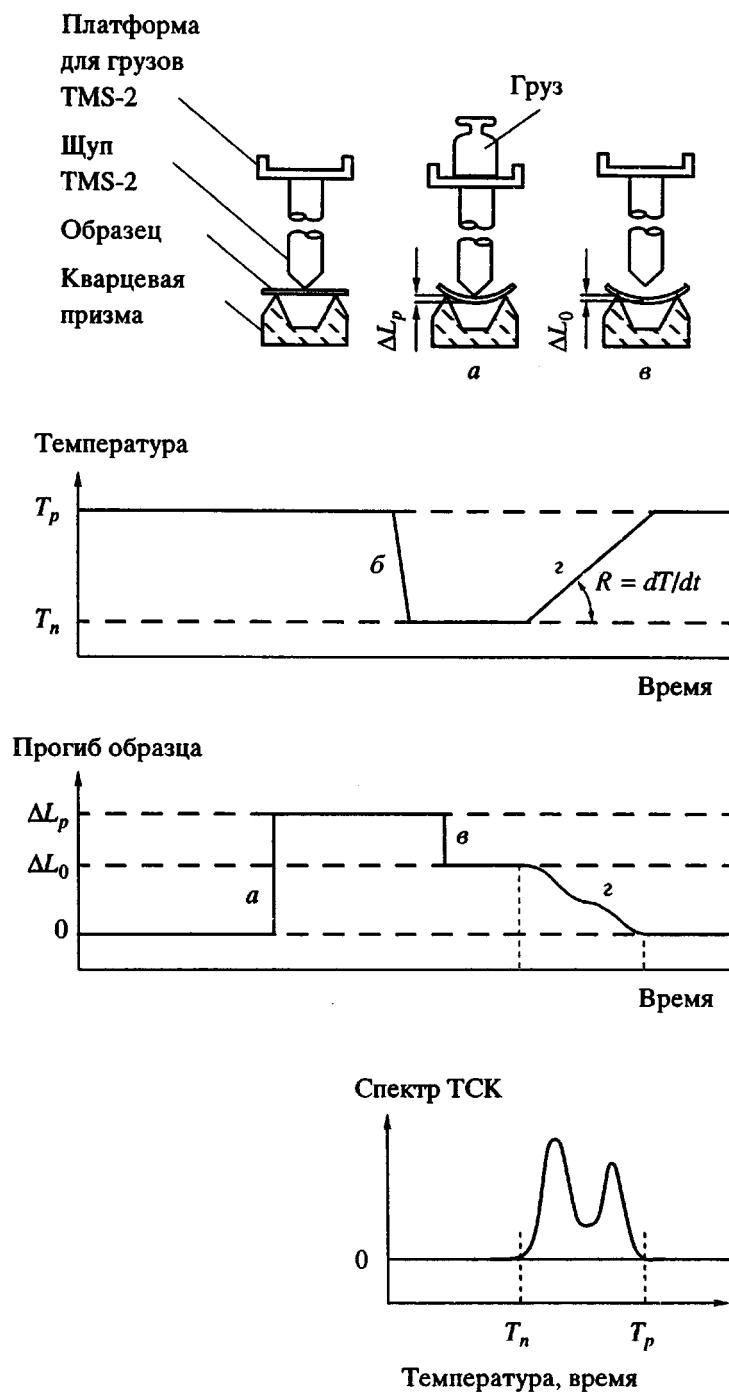


Рис. 1. Принципиальная схема метода ТСК при его экспериментальной реализации с помощью термомеханического анализатора TMS-2 ("Perkin-Elmer"): *a* – момент приложения изгибающей нагрузки, *b* – охлаждение образца от  $T_p$  до  $T_n$ , *c* – момент разгрузки поляризованного образца при  $T_n$ , *z* – момент начала прогрева поляризованного образца и регистрации спектра ТСК.

образца снижают до некоторой температуры  $T_n$ , такой, что интересующие исследователя типы молекулярных движений оказываются замороженными (процесс *b*). Поляризующее поле выключают при температуре  $T_n$  (процесс *c*). После выключения поля образец при этой температуре

ре содержит некоторую остаточную механическую (остаточная деформация) или электростатическую поляризацию, т.е. фрагменты цепей и боковых групп макромолекул сохраняют некоторую остаточную ориентацию в направлении поля.

Степень ориентации зависит как от интенсивности молекулярной подвижности (т.е. от  $T_p$ ), так и от величины и времени действия поляризующего поля. Затем поляризованный образец нагревают от  $T_n$  с постоянной скоростью  $R = dT/dt$  (процесс 2) и регистрируют кинетику восстановления его первоначальных размеров или величину тока деполяризации.

Полученные кривые (зависимости) скорости восстановления размеров  $dL/dt(T)$  или тока деполяризации  $I(T)$  называют соответственно спектрами ТСК или ТТСД исследуемого образца.

При нагревании поляризованного образца в температурном интервале от  $T_n$  до  $T_p$  происходит термостимулированная деполяризация образца (восстановление остаточного прогиба  $\Delta L_0$  в изгибе варианте метода ТСК, рис. 1), и на кривых (спектрах) ТСК или токов ТТСД обычно появляются явные максимумы, отражающие размораживание в образце различных мод молекулярной подвижности (рис. 1). Наблюдаемые максимумы обусловлены размораживанием и стимулированной температурой разориентацией молекулярных диполей. Кривые ТСК и токов ТТСД – суть кривые скорости такой разориентации.

Практически для всех низкотемпературных (ниже  $T_g$ ) релаксационных процессов в полимерных стеклах справедлив закон экспоненциальной релаксации

$$\Delta L(t) = \Delta L_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\}, \quad (1)$$

где в методе ТСК на изгиб (рис. 1)  $\Delta L(t)$  – текущее, а  $\Delta L_0$  – начальное значение прогиба образца, с температурной зависимостью постоянной времени  $\tau(t)$ , задаваемой законом Аррениуса

$$\tau(t) = \frac{1}{v_0} \exp\left\{-\frac{\Delta S_a}{k}\right\} \exp\left\{\frac{\Delta H_a}{kT}\right\} \quad (2)$$

Здесь константы  $\Delta S_a$  и  $\Delta H_a$  – соответственно активационные энтропия и энталпия рассматриваемого элементарного движения,  $v_0$  – частотный фактор. Для одного такого процесса при сканировании по температуре с постоянной скоростью  $R$  в методе ТСК или ТТСД форма получаемого пика определяется соотношением [1, 3, 6]

$$\begin{aligned} dL/dT(T) &= v_0 \Delta L_0 \times \\ &\times \exp\left[-\frac{k}{\hbar R} \exp\left\{\frac{\Delta S_a}{k}\right\} \int_{T_n}^T T \exp\left\{-\frac{\Delta H_a}{kT}\right\} dT\right] \times \\ &\times \exp\left\{\frac{\Delta S_a}{k}\right\} \exp\left\{-\frac{\Delta H_a}{kT}\right\} \end{aligned} \quad (3)$$

Формула (3) позволяет получить значения активационной энталпии  $\Delta H_a$  для каждого отдельного вида молекулярной подвижности. Для сложного спектра молекулярных движений с помощью различных фракционных методик (таких, как ступенчатый нагрев или пиковая очистка) можно получить [4–6] температурную зависимость активационной энталпии  $\Delta H_a(T)$ . Одна из таких методик (ступенчатый нагрев) основана на анализе формы начального участка пиков ТСК или ТТСД в достаточно узком температурном интервале от  $T_n$  до  $T_n + \Delta T$  [3]

$$\Delta T \ll \frac{\Delta H_a R}{kT} \tau(T) \quad (4)$$

Согласно формуле (3), на этом участке температурная зависимость скорости восстановления описывается экспонентой

$$dL/dT(T) = v_0 \Delta L_0 \exp\left\{\frac{\Delta S_a}{k}\right\} \exp\left\{-\frac{\Delta H_a}{kT}\right\}, \quad (5)$$

поэтому

$$\Delta H_a = -k \frac{d \ln\{dL/v_0 dt\}}{d(1/T)} \quad (6)$$

На практике применимость условия (4) проверяется по выполнению линейной зависимости логарифма скорости восстановления от обратной температуры (6) для каждой фракционной кривой, что обычно легко достигается при уменьшении “шага” по температуре  $\Delta T$  до величины 5–10 К.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обычно при измерениях ТСК для механической поляризации плоского образца применяют кручение относительно его продольной оси [6], что не позволяет использовать для таких измерений широко распространенные и доступные серийные приборы, например приборы для измерений теплового расширения. Нами разработана и реализована методика проведения экспериментов по ТСК на основе стандартного термомеханического анализатора ТМС-2 (“Perkin-Elmer”) при деформировании (поляризации) образца трехточечным изгибом. Установка ТМС-2 позволяет контролировать температуру образца в интервале  $-185\dots+250^\circ\text{C}$  с точностью  $0.2^\circ\text{C}$ , изменять температуру с постоянной скоростью от 0.1 до 40 град/мин в режиме охлаждения и нагревания и измерять изменения линейных размеров образца (прогиб) и производную от этого изменения по времени с точностью до  $10^{-4}$  мм и  $10^{-4}$  мм/мин соответственно.

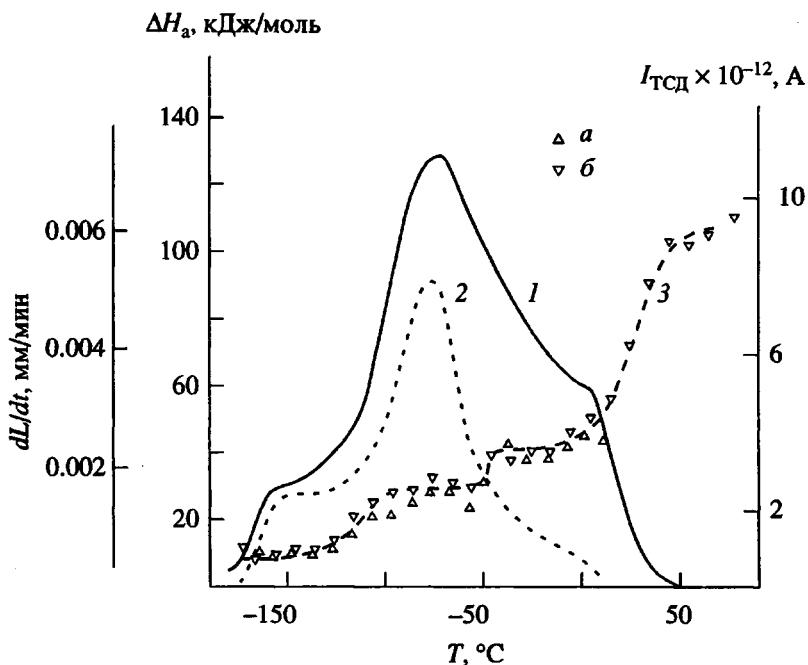


Рис. 2. Спектры молекулярных движений ЭАСП, полученные различными методами: 1 – ТСК на изгиб ( $T_p = 40^\circ\text{C}$ ,  $\Delta L_p = 0.25 \text{ мм}$ ,  $dT/dt = 5 \text{ град/мин}$ ) (настоящая работа); 2 – метод токов ТСД ( $T_p = 20^\circ\text{C}$ , напряжение поляризации 15 кВ/см,  $dT/dt = 5 \text{ град/мин}$ ) [8, 9]; 3 – активационные энталпии движений, полученные методом ступенчатого нагрева (настоящая работа), (а –  $T_p = 18^\circ\text{C}$ , прогиб образца  $\Delta L_p = 0.09 \text{ мм}$ , б –  $T_p = 90^\circ\text{C}$ , прогиб образца  $\Delta L_p = 0.35 \text{ мм}$ ).

В ячейку прибора ТМС-2 (рис. 1) помещали кварцевую призму, предназначенную для стандартных измерений теплового расширения при изгибе (расстояние между ребрами призмы  $S = 6 \text{ мм}$ ) с плоским тонким полимерным образцом, который затем изгибали приложением небольшой нагрузки к его середине. Температура поляризации как правило была несколько меньше температуры стеклования исследуемого полимера, чтобы образец был достаточно жестким, не тек и не прогибался под собственным весом.

При поляризации необходимо обеспечить упругую локальную деформацию по всему объему образца ( $\epsilon'_{\max} < 5\%$ ). Отсюда следует ограничение на максимальную величину прогиба  $\Delta L_0$  образца толщиной  $\delta$  при базе  $S$  [7]

$$\Delta L_0 < \frac{1}{24} \frac{S^2}{\delta} \epsilon'_{\max} \quad (7)$$

Измерения показали, что для лучшего разрешения в ТСК-спектре необходимо использовать образцы органических полимеров толщиной не более 0.2 мм, что при базе  $S = 6 \text{ мм}$  допускает величину прогиба до 0.5 мм. Не менее 40% этого прогиба образец обычно сохраняет (остаточная деформация) после разгрузки при температуре  $-180^\circ\text{C}$ , что позволяет легко и надежно регист-

рировать восстановление его размеров (прогиба) при последующем нагревании.

Сила, необходимая для поляризации образца сечением  $b \times \delta$  с модулем упругости  $E$ , определяется из соотношения [7]

$$F = 16 \frac{\Delta L_0 E b \delta^3}{S^3} \quad (8)$$

и составляет обычно от 40 до 100 г.

Объектами для экспериментов по ТСК в настоящей работе были выбраны коммерческие полимеры: атактический ПС марки ПС-115М ( $M_w = 2 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 7.5$ ,  $T_g(\text{ДСК}) = 97^\circ\text{C}$ ); атактический ПММА марки СД-35 ( $M_w = 105$ ,  $M_w/M_n = 6$ ,  $T_g(\text{ДСК}) = 110^\circ\text{C}$ ); ПК (Macrolon-2100,  $T_g(\text{ДСК}) = 147^\circ\text{C}$ ) и эпоксиаминный сетчатый полимер (ЭАСП), полученный в лаборатории отверждением стехиометрической смеси диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) и *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА) с  $T_g(\text{ДСК}) = 144^\circ\text{C}$  [8]. Все полимеры, кроме ЭАСП, были получены в виде пластин 4–6 мм толщиной, из которых вырезали (фрезерованием) прямоугольные пластины для эксперимента толщиной от 0.15 до 0.25 мм. Пластины ЭАСП толщиной от 0.05 до 0.15 мм получали непосредственно отверждением ДГЭР/*m*-ФДА в прессе между тефлоновыми подложками. Затем пластины

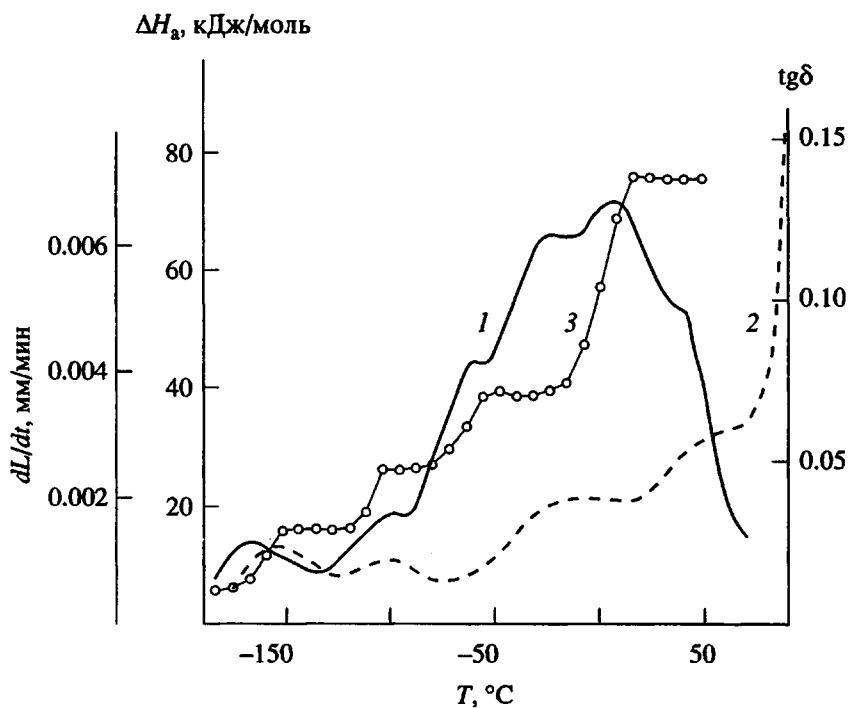


Рис. 3. Спектры молекулярных движений в ПС, измеренных различными методами: 1 – ТСК на изгиб (настоящая работа) ( $T_p = 60^\circ\text{C}$ ,  $\Delta L_p = 0.25 \text{ мм}$ ,  $dT/dt = 5 \text{ град/мин}$ ); 2 – тангенс угла механических потерь  $\operatorname{tg}(\delta)$ ,  $\omega = 1 \text{ Гц}$  [10]; 3 – активационные энталпии молекулярных движений (механическая релаксация) в ПС (настоящая работа), полученные методом ступенчатого нагрева.

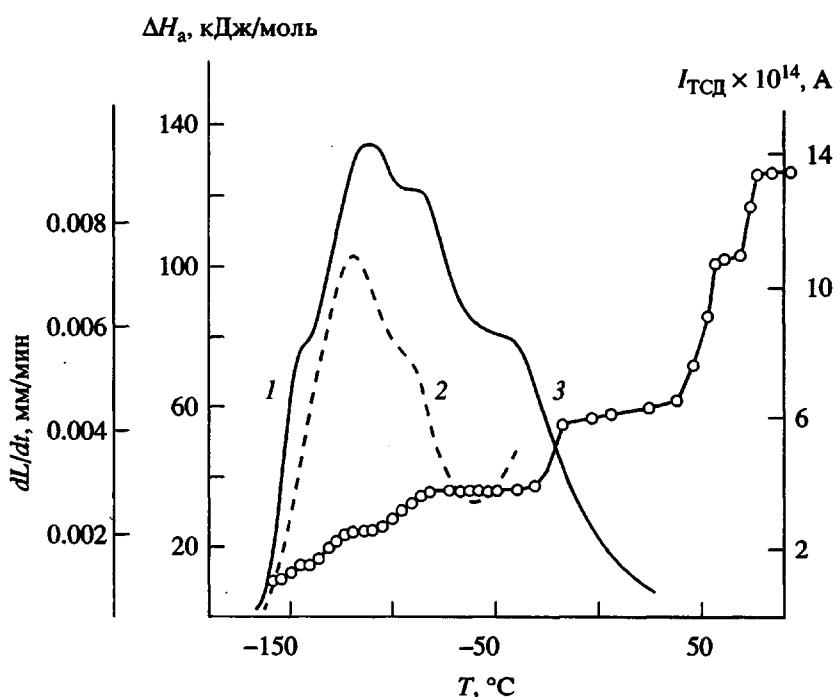


Рис. 4. Спектры молекулярных движений в ПК, измеренные различными методами: 1 – ТСК, изгиб (настоящая работа) ( $T_p = 20^\circ\text{C}$ ,  $\Delta L_p = 0.3 \text{ мм}$ ,  $dT/dt = 5 \text{ град/мин}$ ); 2 – измерения токов ТСД [11], ( $T_p = 25^\circ\text{C}$ , напряжение поляризации 10 кВ/см,  $dT/dt = 0.08 \text{ град/с}$ ); 3 – активационные энталпии молекулярных движений в ПК (ТСК, ступенчатый нагрев) (настоящая работа).

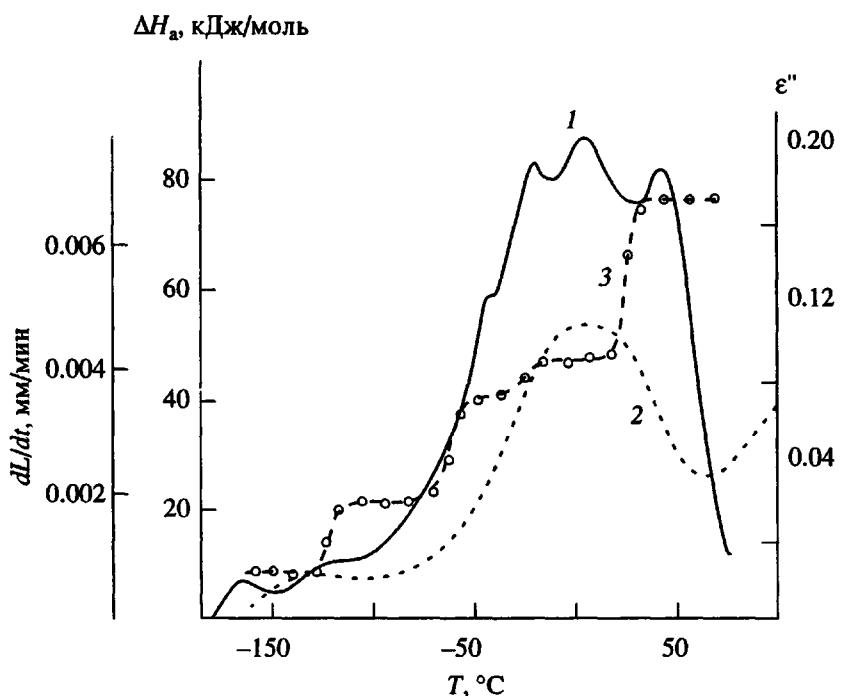


Рис. 5. Спектры молекулярных движений в ПММА, измеренные различными методами: 1 – ТСК, изгиб (настоящая работа) ( $T_p = 40^\circ\text{C}$ ,  $\Delta L_p = 0.25 \text{ мм}$ ,  $dT/dt = 5 \text{ град/мин}$ ); 2 – диэлектрические потери на частоте  $0.1 \text{ Гц}$  [11]; 3 – активационные энталпии (ТСК, ступенчатый нагрев) (настоящая работа).

разрезали на образцы прямоугольной формы размером  $4 \times 10 \text{ мм}$ .

Для устранения предыстории все образцы перед ТСК-экспериментом отжигали в атмосфере сухого воздуха при температуре  $T_g + 10^\circ\text{C}$  в течение 20 мин и охлаждали до комнатной температуры со скоростью около 30 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры молекулярной подвижности, полученные методом ТСК для ЭАСП, ПС, ПК и ПММА при нагревании поляризованных образцов со скоростью 5 град/мин показаны на рис. 2–5. Параметры поляризации каждого полимера указаны в подписях к рисункам. Для сравнения на тех же рисунках приведены спектры молекулярной подвижности, полученные для этих полимеров другими методами. Видно хорошее соответствие между полученными нами спектрами ТСК и литературными данными. В то же время для ТСК-спектров при изгибе характерно, как правило, значительно лучшее разрешение. По температурному положению пиков спектра можно оценить эффективную частоту метода ТСК как  $10^{-2}–10^{-1} \text{ Гц}$ .

Очень хорошее разрешение в приведенных спектрах ТСК нельзя объяснить низкой эффективной частотой метода, поскольку все полученные нами спектры ТСК имеют лучшее разрешение, чем спектры ТГСД [8–11], несмотря на близкие эффективные частоты обоих методов. Возможно, лучшее разрешение ТСК связано с меньшей чувствительностью процесса деполяризации к неоднородностям структуры полимера. Известно, что при электростатической поляризации на границах

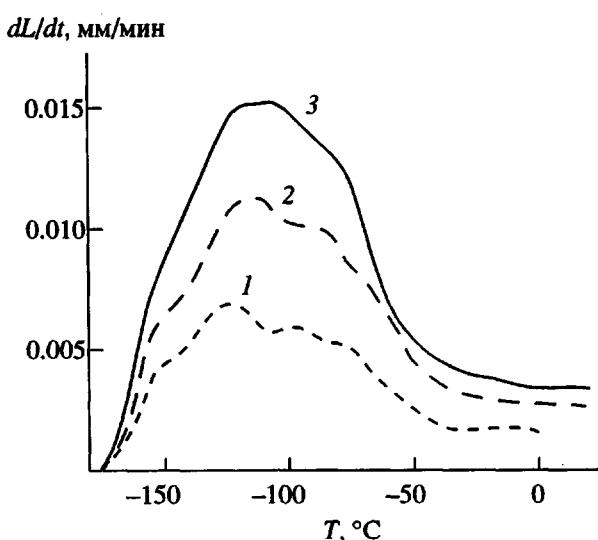


Рис. 6. Спектры ТСК на изгиб для ПВА ( $T_p = 20^\circ\text{C}$ ,  $\delta = 0.25 \text{ мм}$ ) при  $\Delta L_p = 0.135$  (1),  $0.23$  (2) и  $0.32 \text{ мм}$  (3).

фаз или включений появляются паразитные пространственные заряды, приводящие к "размыванию" спектра ТТСД [11, 12].

Воспроизводимость высот (в максимуме) криевых в спектрах  $dL/dt(T)$ , полученных при измерениях ТСК-спектров для одинаковых условий опыта, составляет около 10% и связана с воспроизводимостью формы поляризованного образца (координат точек приложения изгибающей силы). Форма пиков воспроизводится лучше, с точностью около 4%.

При увеличении деформации поляризации образца кроме пропорционального роста максимумов спектра ТСК наблюдается также заметное "размывание" составляющих его элементарных пиков (рис. 6). Этот эффект связан, по-видимому, с возникновением при нагревании деформированных образцов так называемых пиков низкотемпературного восстановления остаточной деформации [13, 14], гораздо более широких, чем пики ТСК. Пики восстановления остаточной деформации как бы "размазывают" возникающие на их фоне пики спектра ТСК. С методической точки зрения этот эффект требует подбора прилагаемой к образцу механической силы и деформации таким образом, чтобы добиться наилучшего разрешения в ТСК-спектре.

В случае трехточечного изгиба тонких полимерных образцов точность и чувствительность анализатора ТМС-2 позволяет работать при небольших локальных деформациях (до 5%).

С помощью методики ступенчатого нагрева [3–6] нами в ТСК были получены температурные зависимости активационной энталпии  $\Delta H_a$  размораживания  $\gamma$ - и  $\beta$ -релаксационных процессов для всех исследованных полимеров. Кривые  $\Delta H_a(T)$  также приведены на рис. 2–5. Полученные таким путем значения энталпий активации хорошо коррелируют с литературными данными. Существование горизонтального "плата" на кривых  $\Delta H_a(T)$  свидетельствует об экспоненциальном характере релаксационного процесса, размораживающегося в данном температурном интервале (уравнение (1)), с аррениусовской (2) зависимостью времени релаксации от температуры и постоянными значениями активационных параметров  $\Delta S_a$  и  $\Delta H_a$ . Число таких процессов и их температуры "размораживания" коррелируют с формой спектра ТСК.

Основным недостатком предлагаемой методики, на наш взгляд, является сложное пространственное распределение локальной деформации растяжения и сжатия, возникающее при поляризации образца изгибом. Наряду с недостаточной воспроизводимостью по высоте пика это затрудняет анализ интенсивности  $\gamma$ - и  $\beta$ -релаксационных процессов и их сравнение для разных полиме-

ров. Однако положения различных механических релаксационных переходов по температурной шкале определяются очень хорошо. Отметим также трудности исследования высокотемпературных релаксаций (при  $T_g$  и выше для аморфных полимеров и  $T_m$  и выше для кристаллических), связанные с размягчением образца, его течением и возможным прогибом в этих условиях под собственным весом. Изгибный вариант метода ТСК дает наилучшие результаты для анализа молекуллярной подвижности полимеров, когда они находятся в твердом состоянии. Этим методом можно получать высококачественные спектры механической релаксации без применения специализированного, как правило, дорогостоящего оборудования.

## ВЫВОДЫ

Разработана методика, позволяющая с минимальными затратами получать высококачественные спектры механической релаксации в твердых полимерах. Получаемые спектры механической релаксации по своему качеству лучше, чем спектры, получаемые классическими методами механической релаксационной спектрометрии и даже лучше (с точки зрения разрешения) спектров ТТСД. В отличие от аналогичного метода регистрации спектров ТТСД метод ТСК слабо чувствителен к неоднородности структуры образца, что делает его привлекательным для исследования сложных твердых полимерных систем, в частности гетерофазных полимерных смесей, многослойных полимерных пленок и т.д.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bucci C., Fieschi R. // Phys. Rev. Lett. 1964. № 12. P. 16.
2. Monpagens J.C., Chatain D., Lacabanne C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 767.
3. Горюховатский Ю.А. Основы деполяризационного анализа. М.: Наука, 1981.
4. Ibar J.P. Fundamentals of Thermal Stimulated Current and Relaxation Map Analysis. SLP Press, USA, 1993.
5. Van Turnhout J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Amsterdam: Elsevier, 1985.
6. Lacabanne C., Chatain D., Monpagens J.C. // J. Macromol. Sci., Phys. 1977. V. 13. P. 537.
7. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
8. Oleinik E.F. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. № 1. P. 49.
9. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2482.
10. Boyer R.F., Turley S.G. Molecular Basis of Transitions and Relaxations / Ed. by Meier D.J. New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1975.

11. Vanderschueren J., Linkens A., Haas B., Dellicour E. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1978. V. 15. № 3. P. 449.
12. Van Turnhout J., Ong P.H. Dielectric measurements at Ultralow Frequencies by Reheating of Electrets. Delft. Central Laboratorium TNO, 1975. P. 75/13.
13. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
14. Аржаков С.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 5. С. 318.

## Thermostimulated Creep in Glassy Polymers under Three-Point Bending Strain Conditions

S. V. Shenogin\*, S. I. Nazarenko\*, S. N. Rudnev\*,  
E. F. Oleinik\*, and G. W. H. Hohne\*\*

\* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117334 Russia

\*\* Department of Calorimetry, Faculty of Natural Sciences, Ulm University,  
Albert Einstein Allee 11, D-89069 Germany

**Abstract**—A scheme of three-point bending deformation (mechanical polarization) of a sample, followed by measuring the rate of residual bending strain restoration in the course of a linear increase of the temperature of the polarized (deformed) sample was developed and implemented for studying the molecular mobility (mechanical relaxation) in solid polymers instead of the previously described variants of the thermostimulated creep (TSC) measurements. The proposed scheme requires no complicated laboratory setups necessary for the conventional TSC measurements in polymers. The three-point bending TSC measurements were performed on a standard Perkin-Elmer TMS-2 thermomechanical analyzer. The new TSC method can be implemented with any device capable of measuring the linear thermal expansion of solids with sufficiently high sensitivity. Conditions providing the obtaining of high-quality TSC spectra are analyzed. The three-point bending TSC measurements were performed in several glassy polymers (PS, PMMA, polycarbonate, and a cross-linked epoxyamine polymer) in the temperature intervals from  $-180^{\circ}\text{C}$  to  $T_g$ . The bending-strain TSC modification allows the spectra of molecular motions, participating in the mechanical relaxation of polymeric glasses, to be obtained at a high sensitivity, resolution, and reproducibility. The TSC spectra of molecular motions in the polymers studied agree well with the data obtained by alternative methods. However, the bending-strain TSC provides a much better resolution compared to the other techniques. Joint application of the so-called fractionation methods (flash purification and stepwise heating procedures) provided data on the activation parameters of low-temperature molecular motions in all the polymers studied. The enthalpies of activation of the molecular motions obtained by the proposed method are close to the data available in the literature.