

## Использование метода термостимулированной люминесценции для определения температуры стеклования полимеров

В.М. Юров

*Для экспрессного определения температуры стеклования полимеров предлагается метод термостимулированной люминесценции. Эксперименты проведены на эпоксиполимерах, неокрашенных и окрашенных органическими красителями. Показано, что температура стеклования зависит от температуры отверждения и от концентрации красителя. Сравнение с методом термогравиметрии показало хорошее совпадение результатов.*

PACS: 78.60.-b; 78.60.Kn

Ключевые слова: полимер, стеклование, люминесценция, температура

### Введение

Температура стеклования  $T_c$  относится к числу важнейших характеристик полимеров. Для её определения разработаны ставшие уже классическими калориметрические, рентгенографические и другие методы. Большинство указанных методов, обладающих достаточной точностью, требуют, однако, для своей реализации сложного и дорогостоящего оборудования и часто сопряжены с техническими трудностями при их реализации [1, 2].

В настоящей работе сообщается о возможности использования метода термостимулированной люминесценции для определения  $T_c$ , который относительно прост и недорог. Подобный метод уже более 50 лет применяется в физике диэлектриков и полупроводников при исследовании радиационных дефектов [3].

### Физические обоснования

Предлагаемый метод термостимулированной люминесценции целесообразно сопоставить с другими методами определения  $T_c$ , например, с широко используемым методом термогравиметрии.

**Юров Виктор Михайлович**, доцент.  
Карагандинский государственный университет.  
Казахстан, 100017, г. Караганда, ул. Университетская, 28  
Тел.: 8 (7212)77-04-46. E-mail:exciton@list.ru

Статья поступила в редакцию 20 марта 2012 г.

© Юров В.М., 2013

Термогравиметрия, т.е. учет изменения массы полимера при увеличении температуры образца является известным приемом для определения температуры стеклования. На рис. 1 в качестве примера показан график потерь массы неокрашенного эпоксиполимера в зависимости от температуры, из анализа которого можно получить значение  $T_c = 206^\circ\text{C}$  (479 K).

Метод термостимулированной люминесценции относится к методам термоактивной спектроскопии. Физическая природа, лежащая в основе этих методов, одна: при изменении температуры образца по определенному закону термически стимулируется переход из неравновесного состояния в новое, приближающееся к термически равновесному. Этот переход может сопровождаться люминесценцией, эмиссией электронов (термостимулированная электронная эмиссия),

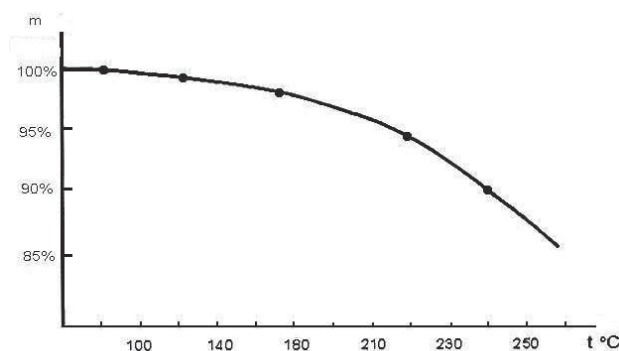


Рис. 1. Относительная потеря массы  $m$  эпоксиполимера при нагревании

изменением проводимости (термостимулированная проводимость) и т.п. Анализ температурной зависимости изменяющегося физического свойства объекта позволяет исследовать параметры электрически или оптически активных дефектов, механизмы происходящих в этом веществе релаксационных процессов.

### Эксперимент и обсуждение результатов

Схема эксперимента в методе термостимулированной люминесценции проста. В нашем случае полимер подвергался воздействию ультрафиолетового излучения дейтериевой лампы мощностью 400 Вт (можно использовать и любой другой источник ультрафиолетового излучения) в течение 5–10 минут при  $T = 80$  К через кварцевое окошко и комбинацию светофильтров, выделяющих полосу излучения лампы с  $\lambda_m = 300$  нм. Температура образца (толщиной 1 мм и диаметром 10 мм) измерялась медь–константановой термопарой, один спай которой крепился непосредственно на поверхности образца, а второй помещался в сосуд Дьюара с тающим льдом. Нагрев образца осуществлялся с постоянной скоростью 0,15 К/с через медный кристаллодержатель с помощью электронагревателя. Интегральное свечение образца регистрировалось фотоэлектронным умножителем, сигнал с которого поступал на вход усилителя постоянного тока и затем на самописец или дисплей.

На рис. 2 приведены интегральные кривые интенсивности термостимулированной люминесценции эпоксиполимера  $I$  (в относительных единицах), полученные при различных температурах отверждения: кривая 1 – 100 °С, 2 – 140 °С, 3 – 200 °С. Соответствующие кривые в аррениусовых координатах ( $\ln I \sim 10^3/T$ ) пересекают ось абсцисс в точках с температурами  $T_{C1}$ ,  $T_{C2}$ ,  $T_{C3}$ , значения которых представлены в таблице. Здесь же при-

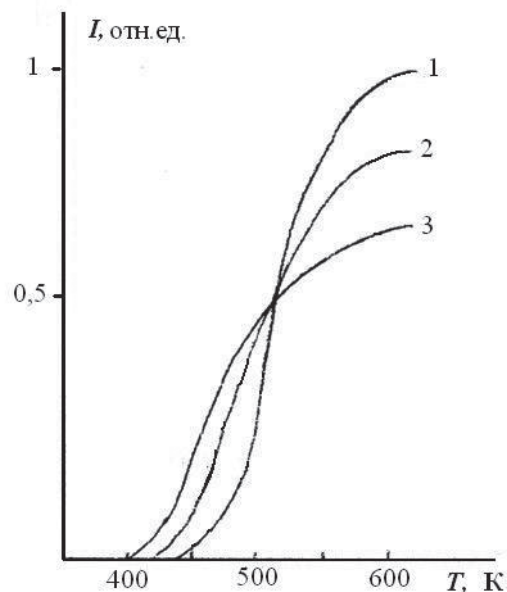


Рис. 2. Интегральные кривые интенсивности термостимулированной люминесценции эпоксиполимера  $I$  (в относительных единицах), полученные при различных температурах отверждения: кривая 1 – 100 °С, 2 – 140 °С, 3 – 200 °С. По горизонтальной оси отложена термодинамическая температура  $T$  образца по мере его нагрева.

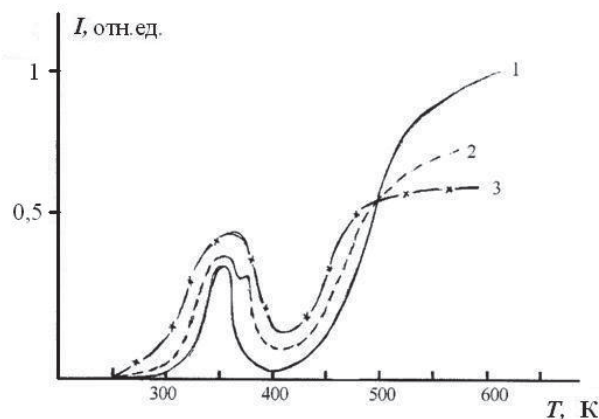


Рис. 3. Термостимулированная люминесценция окрашенного эпоксиполимера. Кривая 1 соответствует = 400 К, кривая 2 – = 383 К, кривая 3 – = 379 К.

Таблица

Температура стеклования эпоксиполимера

Образец	Метод	$T_{C1}$ , К	$T_{C2}$ , К	$T_{C3}$ , К
Неокрашенный эпоксиполимер	термостимулированная люминесценция;	471,6	446,4	423,7
	термогравиметрия	479	450	426
Окрашенный родамином бЖ эпоксиполимер	термостимулированная люминесценция;	400	383	379
	термогравиметрия	406	392	384

ведены результаты термогравиметрического анализа.

На рис. 3 приведены интегральные кривые интенсивности термостимулированной люминесценции эпоксиполимера, окрашенного родамином желтым с различной концентрацией. Кривая 1 соответствует  $T_{C1} = 400$  К, кривая 2 –  $T_{C2} = 383$  К, кривая 3 –  $T_{C3} = 379$  К.

Приведенные данные показывают:

1) значения температуры стеклования  $T_c$ , полученные методом термостимулированной люминесценции, хорошо согласуются с термогравиметрическими измерениями, что позволяет использовать его наряду с традиционными методами определения  $T_c$  [4];

2) температура стеклования  $T_c$  полимера, полученного при различных режимах отверждения, значительно различаются (в нашем случае почти на 50 К), что позволяет использовать метод термостимулированной люминесценции как экспресс-метод при отработке технологии получения полимера;

3) температура стеклования  $T_c$  полимера уменьшается при введении в его основу молекул красителя (почти на 70 К в нашем случае) и продолжает уменьшаться с увеличением концентрации последних.

### Заключение

Не затрагивая здесь вопросы, связанные с механизмом возникновения термостимулированной люминесценции в неокрашенных и окрашенных эпоксиполимерах после облучения ультрафиолетовым излучением, отметим, что по своей чувствительности метод термостимулированной люминесценции значительно превосходит методы оптической абсорбции, электронного парамагнитного резонанса и других методов спектроскопии; метод достаточно прост, надежен и не требует дорогостоящего оборудования.

Дальнейшее исследование предложенного метода с другими типами полимеров позволит, на наш взгляд, вооружить технологов простым методом контроля технологии получения полимерных материалов с требуемыми свойствами.

### Литература

1. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. Т. 1. – М.: Мир, 1985
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. – М.: Наука, 1985.
3. Фок М.В. Введение в кинетику фотолюминесценции кристаллофосфоров. – М.: Наука, 1966.

## Using the thermoluminescence method for definition of a polymer glass transition temperature

V.M. Jurov

Karaganda State University,  
28 University str., Karaganda, 100017, Kazakhstan,  
E-mail: exciton@list.ru

*For express definition of temperature of transition of polymer in glass the thermoluminescence method is offered. Experiments are spent on unpainted and painted by organic dyes of epoxy polymers. It is shown that the temperature of transition of polymer in glass depends on temperature of hardening and from concentration of dye. Comparison with a method thermal of gravimetry has shown good coincidence of results.*

PACS: 78.60.-b; 78.60.Kn

Keywords: polymer, glass transition, luminescence, temperature

Bibliography – 3 references

Received March 20, 2012