

УДК 539:541.64

**ИЗУЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ТЕРМОДЕПОЛЯРИЗАЦИИ**

В. Г. Людсканов, Т. А. Васильев, Ю. В. Зеленев

Для органических полимеров характерно проявление сложного, комплекса кинетических и фазовых переходов, обусловленных различными механизмами молекулярной подвижности, к которым можно, например, отнести такие классические явления, как стеклование и плавление. Обычно процессы, протекающие в твердых аморфных полимерах, связывают с различными типами «молекулярных движений». Например, основной α -переход (стеклование) рассматривается как явление, при котором происходит изменение конформации молекулярных цепей в результате сегментального движения. Вторичные переходы (β , γ , δ и др.) связывают с более локализованными молекулярными движениями (например, с вращением боковых групп), замораживающимися в области ниже температуры стеклования T_g данного полимера [1]. Для обнаружения и изучения механизмов релаксационных явлений, протекающих в полимерных системах, применяются разные физические методы, объединенные под общим названием методов релаксационной спектроскопии (или спектрометрии) [2]. Они обладают достаточной чувствительностью к изменению подвижности тех или иных молекулярных групп и дают возможность наблюдать за макроскопическим проявлением движения соответствующих кинетических единиц в различных температурных и частотных диапазонах. Основные методы релаксационной спектрометрии — динамический механический и диэлектрический. Эти методы дают возможность охватить диапазоны частот при механических измерениях от 10^{-5} до 10^7 Гц и при диэлектрических от 10^{-4} до 10^{11} Гц. Для частот $\nu < 10^{-1}$ Гц прямые диэлектрические измерения связаны с большими экспериментальными трудностями, а ниже 10^{-2} Гц вообще невозможны. Поэтому при изучении молекулярной подвижности в полимерах для определения диэлектрических характеристик полимеров (ϵ' , ϵ'') в этой части спектра ($10^{-5} - 10^{-1}$ Гц) применяется метод постоянного тока [3]. В этом случае обычно используются данные по температурным зависимостям удельного объемного сопротивления ρ_0 полимеров от времени выдержки образца под напряжением, термодеполяризационных токов I , функции деполяризации Φ и других параметров, зависящих от сквозного тока.

В данной работе показаны возможности и особенности метода термодеполяризации (как одного из методов инфракрасночастотной релаксационной спектроскопии) для исследования медленных молекулярных процессов ($\tau \gg 1$ сек.), связанных с начальными стадиями сегментальной подвижности в полимерах в статических условиях (частота внешнего воздействия $\omega = 0$). Эти исследования весьма актуальны, так как при механических и диэлектрических измерениях в диапазонах звуковых и более высоких частот различные релаксационные процессы в полимерах могут перекрываться [5, 6].

Объекты исследования и методика измерения их электрических характеристик

Исследования процессов термодеполяризации проводили на образцах технического полиметилметакрилата (ПММА) типа «Piacryl P» производства WEB Stickstoffwerk piesteritz (ГДР). На пластиинки толщиной $d = 4,5 \text{ м.м}$ путем испарения в вакууме наносили круглые алюминиевые электроды диаметром $D = 50 \text{ м.м}$. При температуре $T_{\text{пл}}$ к образцам прикладывали постоянное напряжение, которое поддерживали в течение 2 час. Под влиянием напряженности электрического поля $E_{\text{п}}$ в полимере происходит ориентация диполей (подвижных при данной температуре $T_{\text{пл}}$) и накопление объемного электрического заряда. Затем образцы охлаждаются до исходной температуры T_0 , значительно более низкой, чем T_c данного полимера, после чего внешнее поле отключается. В этих условиях дезориентация диполей и рассеяние объемного электрического заряда затруднены, вследствие чего в полимере устанавливается постоянная внутренняя поляризация электретного типа [7, 8]. У твердых полимеров она характеризуется большим временем релаксации τ (порядка нескольких лет при комнатной температуре) [9]. Приготовленные образцы на 20 час. помещали в специальную термокамеру, в которой осуществляли их нагревание с постоянной скоростью $q = 3 \text{ град/мин}$. Это приводит к термической деполяризации и возникновению тока I в измерительной цепи, к которой подключаются электроды поляризованных образцов. Измерение I осуществляется электрометрическим усилителем YA-J-52, на входе которого было включено эталонное сопротивление $R = 10^9 \text{ ом}$. Это дало возможность измерять с достаточной точностью ($\pm 3\%$) токи в пределах от $1 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-8} \text{ а}$. На выходе усилителя был включен самопищущий милливольтметр QPD-53 фирмы «Хитачи», что позволило осуществить непрерывную регистрацию I в исследуемых образцах в температурном интервале 20–170°. Температуру образцов во время термодеполяризации измеряли хромель-копелевой термопарой, находящейся внутри образца, и электронным потенциометром ЭПП-09-3М. Постоянство скорости нагревания поддерживалось автоматически с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Теория метода

В общем случае плотность термодеполяризационного тока i , полученного при снятии остаточной поляризации, установившейся в полимере в результате теплового движения, зависит от нескольких величин

$$i = f(P, T, dT / dt), \quad (1)$$

где P — поляризация, существующая в момент времени t , dT / dt — скорость нагревания.

Для анализа процессов поляризации, протекающих в некоторых полимерных системах, ранее мы использовали [10] кривые I , полученные при постоянной скорости нагревания $q = dT / dt = \text{const}$. Было установлено, что в определенном температурном интервале, находящемся ниже T_c , зависимость i от температуры выражается экспоненциальной функцией вида

$$i(T) = i_0 e^{-\Delta U / kT}, \quad (2)$$

где i_0 — постоянная, ΔU — энергия активации процесса, k — постоянная Больцмана.

Для обоснования справедливости зависимости (2) предположим, что при $T = \text{const}$ остаточная поляризация P , установившаяся в полимере, приближается к конечному значению P_∞ со скоростью

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau} [P_\infty - P(t)], \quad (3)$$

где величина τ имеет значение времени релаксации, а $P(t)$ — поляризация, существующая в полимере в момент t . Как показывает опыт, поляризованное состояние полимеров метастабильно и по истечении достаточно большого времени поляризации исчезает. Стабильному состоянию, достигающемуся при $t \rightarrow \infty$, соответствует остаточная поляризация $P_\infty = 0$.

В этом случае кинетическое уравнение деполяризации принимает вид

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau} P(t) \quad (4)$$

Следовательно, при постоянной температуре выражение для i может быть записано в виде

$$i(t) = \left| \frac{dP}{dt} \right| = \frac{1}{\tau} P(t), \quad (5)$$

где τ не зависит от времени, но может зависеть от температуры.

Если термодеполяризационный процесс протекает при непрерывном изменении температуры, то и величина поляризации $P(t)$, существующей в образцах исследуемых полимеров, и τ будут зависеть от T . Для того чтобы определить P в момент времени t , когда температура образцов равна T , надо в (4) перейти от dP/dt к dP/dT

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dP}{dt} \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} \quad (6)$$

Допустим, что реализуется режим нагревания, при котором температура изменяется во времени по закону

$$T = T_0 + qt \quad (7)$$

В этом случае из уравнений кривых $i(T)$ можно получить количественные характеристики релаксационных процессов, связанные с начальными стадиями сегментальной подвижности у полярных полимеров. При постоянной скорости нагревания $q = dT/dt = \text{const}$ из (6), учитывая (4), получим

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{1}{q\tau} P(T) \quad (8)$$

Интегрирование (8) с учетом (7), в случае $T_0 = 0$, приводит к соотношению, характеризующему величину поляризации, существующей в образцах при T

$$P(T) = P_0 \exp \left[- \int_0^T \frac{dT}{q\tau(T)} \right] \quad (9)$$

Это уравнение можно записать также в следующем виде:

$$P(T) = P_0 \exp [-\varphi(T)], \quad (9')$$

где $\varphi(T) = \int_0^T \frac{dT}{q\tau(T)}$ — функция, зависящая от произведения $q\tau(T)$.

Следовательно, согласно (5) и (9') i в момент времени t , когда температура образца равна T , будет определяться выражением

$$i(T) = \frac{P_0 \exp [-\varphi(T)]}{\tau(T)} \quad (10)$$

Тогда

$$P_0 = \frac{1}{S} \int_0^T I dt, \quad (11)$$

где P_0 — максимальная остаточная поляризация, существующая в образцах (множитель $\exp[-\varphi(T)]$ описывает ее температурное изменение), а S — площадь электродов. Значение $\exp[-\varphi(T)]$ зависит от функции $\varphi(T)$, ко-

торая в случае $q = \text{const}$ и $\tau(T) = A \exp[\Delta U / RT]$ может быть представлена в виде

$$\Phi(T) = \int_0^T \frac{dT}{q\tau(T)} = \frac{1}{Aq} \int_0^T \exp[-\Delta U/RT] dT, \quad (12)$$

где A — постоянная величина, а R — универсальная газовая постоянная.

Если ΔU не зависит от T и $\Delta U \gg RT$, то функцию (12) можно проинтегрировать, используя интегральную показательную функцию и специальные ряды. В этом случае решение уравнения (12) может быть представлено выражением [11] вида

$$\Phi(T) \approx \frac{1}{q\tau\psi(T)}, \quad (13)$$

в котором функция $\psi(T) = \Delta U / RT^2$ зависит от температуры значительно в меньшей степени, чем произведение $q\tau$.

Из (10) можно определить $\tau(T)$, ибо существует температурный интервал, охватывающий несколько десятков градусов и находящийся ниже T_c данного полимера, где остаточная поляризация $P(T)$ изменяется значительно медленнее, чем экспоненциальная функция $i(T)$. При этих условиях изменением P с температурой можно пренебречь, получая из (10) соотношение

$$\tau(T) = \frac{P_0 \exp[-\Phi(T)]}{i(T)} = \frac{P(T)}{i(T)}, \quad (14)$$

описывающее процесс термодеполяризации, проявляющийся в области стеклования и связанный с сегментальной подвижностью в полимере.

Результаты и их обсуждение

Проанализируем полученные экспериментально термодеполяризационные релаксационные спектры ($i = f(T)$) ПММА без учета побочных поляризационных явлений (наличие гомозаряда и электродных эффектов).

На рис. 1, а представлена зависимость термодеполяризационного тока I от времени t при постоянной скорости нагревания $q = 3$ град/мин. Образцы ПММА были поляризованы при одной и той же $T_{\text{пл}} = 150^\circ$ и различной напряженности внешнего поля E_n . Из данных рис. 1, б видно, что в пределах от 1 до 15 кВ/см максимальная поляризация P_0 , образовавшаяся в ПММА, пропорциональна E_n , вызывающего поляризацию. Произведя приближенное интегрирование (согласно формуле (11)) из кривых $I = f(t)$ определяли P , существующую в образце при температуре T . Из данных измерения силы I при этой же температуре можно рассчитать $i(T) = I(T)/S$, а по формуле (10) определить наивероятнейшее τ при фиксированной температуре T .

Полученные результаты представлены на рис. 2. Из приведенных данных видно, что в температурном интервале от 60 до 120° зависимость $\lg \tau = f(1/T)$ выражается прямой линией. Поскольку все релаксационные процессы в полимерах связаны с преодолеванием активационного барьера ΔU , неизменного в пределах линейного участка зависимости $\lg \tau = f(1/T)$, можно сделать вывод, что τ зависит от T по экспоненциальному закону

$$\tau(T) = A \exp[\Delta U / RT] \quad (15)$$

Так как в стеклообразном состоянии зависимость высоты барьера ΔU от температуры выражена слабо, в интервале от 60 до 120° ΔU можно определить по углу наклона прямой $\lg \tau = f(1/T)$ из соотношения $\Delta U = R d \lg \tau / d(1/T)$. Рассчитанное таким образом значение ΔU для

ПММА равно $25,2 \text{ ккал/моль}$. При 60° значение $\tau = 7,4 \cdot 10^4$, а при $120^\circ - 2,2 \cdot 10^2$ сек. Для сравнения на этом же рисунке приведена зависимость $\lg P = f(1/T)$, из которой следует, что в рассматриваемом интервале температур ($60-120^\circ$) функции $\tau(T)$ и $P(T)$ по-разному зависят от T . Для расчета этих зависимостей были использованы данные по изменению фона деполяризации во времени для образцов, полученных при $E_n = 10$ и 15 кв/см .

Посредством экстраполяции прямой $\lg \tau = f(1/T)$ к $1/T = 0$ было получено значение $A = 2,53 \cdot 10^{-12}$ сек., откуда следует, что природа эле-

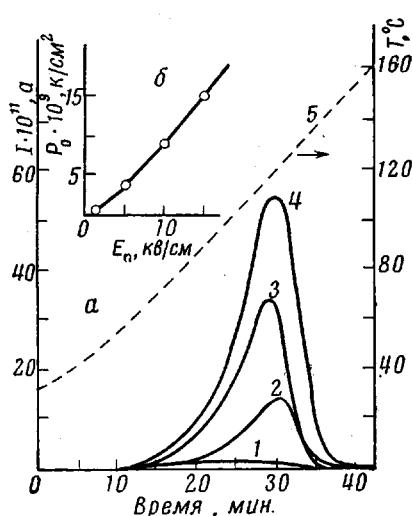


Рис. 1

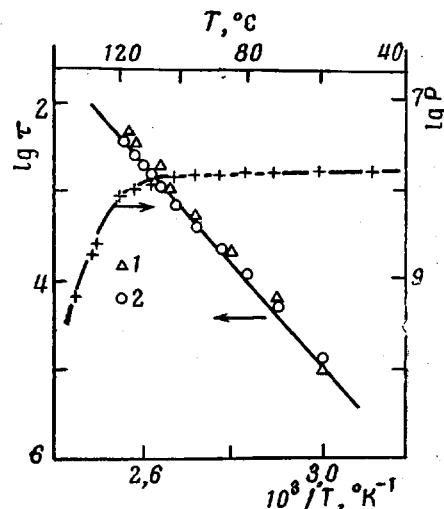


Рис. 2

Рис. 1. *a* — Изменение I во времени при постоянной скорости нагревания предварительно поляризованных образцов ПММА. $E_n = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) кв/см ; *б* — зависимость остаточной поляризации образцов ПММА от E_n .

Рис. 2. Зависимости τ и P от обратной температуры для образцов ПММА. $E_n = 15$ (1) и 10 (2) кв/см

ментарного акта термодеполяризационного процесса отвечает известным представлениям Дебая и Френкеля о переходе диполя в процессе теплового движения из одного положения равновесия в другое [12, 13].

На рис. 3 представлены термодеполяризационные спектральные кривые $i = f(t)$ для образцов ПММА, полученных при разных E_n . Из приведенных данных видно, что у всех поляризованных образцов существует своеобразная критическая температура T_c , при которой скорость процесса термического разрушения остаточной поляризации резко увеличивается. Для ПММА критическая температура находится в пределах от 55 до 60° . При повышении температуры i увеличивается, и вблизи T_c (для ПММА $T_c = 120^\circ$) проходит через максимум. Наличие этого максимума, находящегося в температурном интервале размягчения (стеклования), показывает, что термическое разрушение остаточной поляризации, образовавшейся в ПММА, непосредственно связано с сегментальной формой теплового движения в полимере.

Известно, что в том же температурном интервале (рис. 4) находятся и максимумы диэлектрических и механических потерь ПММА (α -процессы). Они также связываются с сегментальной подвижностью в полимере, проявляющейся в условиях действия переменных механических и электрических полей. На рис. 3 показан также температурный ход P для образцов, полученных при $E_n = 10$ и 15 кв/см , который описывается зависимостью (5).

Интересно проверить, в какой степени данные, полученные методом термодеполяризации, удовлетворяют феноменологическим закономерностям, которые используются для описания переходов типа стеклование — размягчение, характерных для аморфных сред. Условие для структурного стеклования (размягчения) любых аморфных веществ выражается уравнением

$$\left(\frac{dt}{dT}\right)_{T=T_c} = -\frac{1}{|q|}, \quad (16)$$

из которого следует, что при T_c увеличение t равно обратному значению абсолютной величины q . Из (12) с учетом того, что $dt/dT = -(\Delta U/RT_c^2)t$, получим соотношение

$$\frac{q\tau}{T-T_c} = \frac{RT_c^2}{\Delta U} \approx C, \quad (17)$$

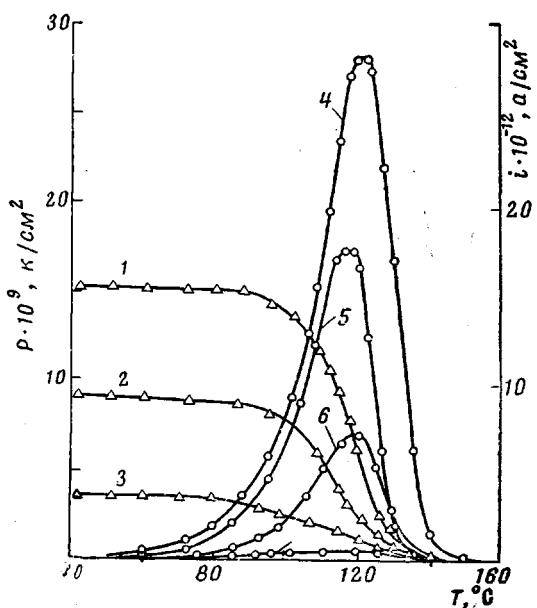


Рис. 3. Температурные зависимости P (1—3) и t (4—7) для образцов ПММА, поляризовавшихся при 150°

В наших экспериментах для разных образцов максимум I появляется при $T = T_{\max} \approx T_c$ вблизи 118° . При этой температуре τ , вычисленное по формуле (14), равняется $2,2 \cdot 10^2$ сек. Подставив эти данные в (17), получим значение постоянной $C \approx 11^\circ$. Это свидетельствует о том, что термическое разрушение остаточной поляризации связано с релаксационными процессами, протекающими в области стеклования ПММА.

Расхождения в значениях энергии активации для процесса α -релаксации в ПММА, полученные методом термодеполяризации и методом диэлектрических потерь, могут быть объяснены спецификой обоих методов и особенностями молекулярного движения в полимере при температурах выше и ниже T_c (рис. 4).

Термодеполяризация — статический метод (частота внешнего воздействия $\omega = 0$), чувствительный к релаксационным явлениям, связанным с начальными стадиями сегментальной подвижности в полярных полимерах ($\tau \gg 1$ сек.). Как показано в [15], несмотря на то, что в стеклообразном состоянии конформации главных цепей заморожены, они сохраняют локальную подвижность, т. е. атомные группы основных цепей участвуют в движении совместно с боковыми полярными группами. Однако амплитуда колебаний таких кинетических единиц относительно положения равновесия будет небольшой. Кооперативный характер сегментального движения при $T < T_c$ выражен слабее, чем при молекулярном движении выше T_c , ввиду чего и энергия активации (точнее, значение температурного коэффициента времени релаксации) релаксационного процесса, связанная с начальными стадиями сегментальной подвижности, сравнительно небольшая ($\Delta U = 25$ ккал/моль).

При переходе полимера в высокоэластическое состояние этот вид локальной подвижности сохраняется, однако на него накладывается движение сегментов основных цепей совместно с сегментами соседних макромо-

лекул. Следовательно, полярные группы при сохранении ориентационной колебательной подвижности начинают участвовать и в трансляционных движениях, связанных с поворотами относительно осей, совпадающих с направлением главной цепи [15].

Этот вид переходов сопровождается изменением конформации главной цепи, ввиду чего вблизи T_c проявляется максимум диэлектрических потерь, относящийся к процессам релаксации. В этой температурной области энер-

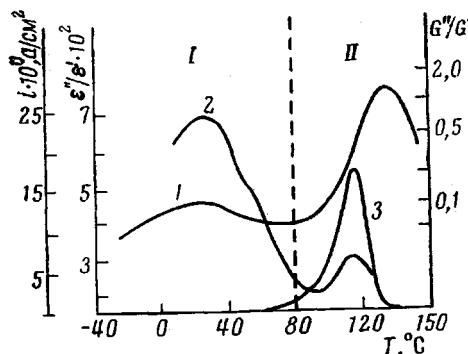


Рис. 4

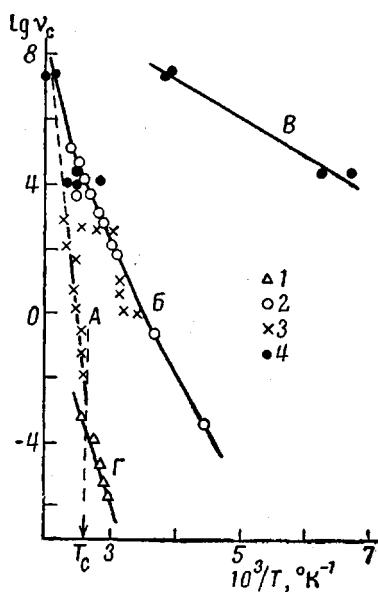


Рис. 5

Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов механических (G''/G') (при частоте 0,5 гц) (I) и диэлектрических (ϵ''/ϵ') (при частоте 12 гц) потерь (2) и плотности тока термодеполяризации (3) для образцов ПММА; области β - (I) и α -релаксации (II)

Рис. 5. Корреляционная диаграмма, построенная по данным динамических механических (1), диэлектрических измерений (2), ЯМР (3), термодеполяризации (4); A — Г см. текст

тия активации сегментальных релаксационных процессов имеет аномально высокие значения ($\Delta U = 80-140 \text{ ккал/моль}$), которые не могут соответствовать элементарному акту ориентационного вращения диполя. Она отражает кооперативность сегментального движения и в ряде случаев называется «кажущейся» энергией активации [15-17]. В связи с этим нам представляется целесообразным называть данную величину температурным коэффициентом времени релаксации.

В заключение сопоставим экспериментальные данные, полученные основными методами релаксационной спектрометрии и относящиеся к различным типам «молекулярных» движений в ПММА, с результатами, полученными методом термодеполяризации. Используем для этой цели данные изучения релаксационных явлений в ПММА разными физическими методами (динамическим механическим и диэлектрическим методами, а также методом ядерного магнитного резонанса) [18]. На рис. 5 показаны температурные зависимости частот корреляции v_c , являющихся мерой средней скорости локальных и сегментальных форм движения в полимерах. При диэлектрических измерениях за v_c принимается частота, при которой наблюдается максимум $\text{tg } \delta$ при данной температуре. Такой же смысл имеет v_c и в случае динамических механических измерений. Как видно из приведенной корреляционной диаграммы, между результатами исследований методом ЯМР, динамическим механическим и диэлектрическим методами наблюдается хорошее соответствие. Кривая A характеризует движения главной цепи (α -процесс), связанные со стеклованием. Кривая B отвечает подвижности боковых метилэфирных групп COOCH_3 (β -процесс). Кривая В

обусловлена вращением α -метильных групп (γ -процесс). На этом же рисунке приведены данные о v_c , полученные методом термодеполяризации (кривая Γ). Из рис. 5 видно, что полученные методом термодеполяризации значения v_c (или $\tau = 1/2\pi v_c$) относятся к процессу α -релаксации в ПММА, протекающему в области инфразвуковых частот от 10^{-3} до 10^{-6} Гц, который связан с начальными стадиями сегментальной подвижности в полимерах.

Выводы

1. Термическое разрушение остаточной поляризации, установившейся в полиметилметакрилате, которое ясно наблюдается при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, связано с сегментальными формами теплового движения.

2. Термодеполяризационный ток, возникающий при термическом разрушении остаточной поляризации, является чувствительным индикатором кинетических переходов и позволяет получить информацию об особенностях релаксационных процессов, протекающих в полярных полимерах.

3. Метод термодеполяризации может использоваться для исследования медленных молекулярных движений ($\tau \gg 1$ сек.), связанных с начальными стадиями сегментальной подвижности в полярных полимерах.

Высший педагогический институт
естественно-математических наук
им. П. Хилендарского

Болгария
Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
30 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, изд-во «Мир», 1968, стр. 11.
- Ю. В. Зеленев, Сб. Вопросы радиофизики и спектроскопии, изд. МГПИ им. В. И. Ленина, 1968, вып. 5, стр. 225.
- В. Н. Намон, Proc. Ingt. Electr. Engng, 90, 152, 1952.
- Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1965.
- Г. П. Михайлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 404, 1961.
- Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, Ж. физ. химии, 30, 1951, 1956.
- Н. Н. Wieder, S. Kaufman, J. Appl. Phys., 24, 156, 1953.
- К. В. Филиппова, Изв. АН СССР, серия физич., 22, 343, 1958.
- А. Н. Губкин, В. А. Оглоблин, Высокомолек. соед., Б11, 154, 1969.
- Т. Vasilev, P. Kartalov, V. Ludskanov, D. Dontchev, Compt. rend., 20, 1929, 1967.
- М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 26, 2204, 1956.
- П. Дебай, Полярные молекулы, Гостехиздат, 1931.
- Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
- П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. н., 83, 63, 1964.
- Н. И. Шишкян, Ж. техн. физики, 26, 1461, 1956.
- Ж. Коррелман, Kolloid-Z., 144, 12, 1955.
- D. W. MacCall, Conference on Polymer Properties, Moretonhan pstead, England, 1964.
- S. Iwayanagi, T. Hidemitsu, J. Phys. Soc. Japan, 8, 365, 1953.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитриченко, Ж. техн. физики, 26, 1924, 1956.

STUDY OF THE RELAXATION TRANSITIONS IN POLAR POLYMERS BY THE THERMODEPOLARIZATION METHOD V. G. Lyudskanov, T. A. Vasilyev, Yu. V. Zelenev

Summary

The theory and technique of the thermodepolarization method—one of the methods of relaxation spectrometry—used for measurements of the kinetic transitions characteristics in polymers are considered. This method, which enables to study slow molecular motions, is particularly effective for investigation of the relaxation mechanisms associated with the initial stage of segmental mobility in polar polymers. Its application in conjunction with other physical methods yields data for constructing the correlation diagrams of relaxation spectroscopy in wide temperature-frequency ranges.