

УДК 541.64:537

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФЛУКТУАЦИИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Зеленев Ю. В., Ивановский В. А.

Рассмотрены метод и результаты исследования электрических флюктуаций в полимерных системах. Описаны измерительная установка и физические основы флюктуаций электрического напряжения. Приведены результаты исследования электрических флюктуаций для ПММА, ПВХ, ПС и резины марки СКМС-10, а также результаты, полученные в ходе контроля вулканизации технической резиновой смеси.

В настоящее время установлено, что на различные физические свойства полимеров существенно влияют процессы их молекулярной подвижности [1]. Поэтому для прогнозирования изменения их физических характеристик в разных условиях эксплуатации и после хранения целесообразно исследовать релаксационные свойства полимеров [2].

Полимерные системы представляют собой сложное образование из нескольких взаимосвязанных подсистем [3]. Изучение механизмов теплового движения в полимерах обычно проводится методами релаксационной спектрометрии, которые дают возможность анализировать вполне определенные участки подсистем. При этом на образец оказывается различное по физической природе энергетическое воздействие (механическое, электрическое, магнитное) и устанавливаются отклики на соответствующее возмущение при изменении температуры. Эти энергетические воздействия, хотя и необходимы для получения информации о механизмах релаксации, приводят к изменению характера теплового движения. Поэтому представляется целесообразным исследование процессов молекулярной подвижности полимеров в условиях, когда образцы не испытывают никаких энергетических внешних воздействий, кроме теплового. Например, можно успешно исследовать явления, сопровождающие температурные переходы в полимерах, так называемым шумовым методом [4]. Измерения, проведенные одним из нас, позволили использовать избыточные над тепловыми электрические флюктуации как источник дополнительной информации о процессах молекулярной подвижности в некоторых низкомолекулярных твердых телах [5].

Представляется целесообразным использовать эту методику для анализа температурных явлений в полимерных системах, несколько изменив конструкцию измерительной установки. Теоретические предпосылки метода измерения электрических флюктуаций полимерных систем заключаются в следующем. Электрические флюктуации, существующие в любом веществе при $T > 0$ К, являются фундаментальной статистической характеристикой и наиболее полно исследованы в полупроводниках [6] и электрохимических реакциях [7]. К наиболее часто встречающимся их видам относятся тепловые, дробовые, генерационно-рекомбинационные флюктуации и фликкер-шумы. Есть основание считать, что все эти виды электрических флюктуаций имеют место и в полимерных системах. Для полимеров разного строения чаще всего проявляются процессы релаксации, связанные с размораживанием подвижности макромолекул как целого, сегментов, небольших участков цепей и отдельных атомных групп. Подвижность всех этих кинетических единиц сопровождается тепловыми электрическими флюктуациями, представляющими собой некоторый фон, на котором про-

цессы размораживания их движения проявляются в виде избыточных флуктуаций, несущих информацию о длительности процессов релаксации, их интенсивности и зависимости от температуры. Для полимера как диссипативной системы в состоянии термодинамического равновесия флуктуации какой-либо физической величины связаны с обобщенной восприимчивостью. Это дает возможность рассчитать величину, определяющую уровень интенсивности теплового движения кинетических единиц или так называемую спектральную плотность э.д.с. Найквиста [8].

$$E_{\omega}^2 = \frac{32\pi\theta(\omega, T)}{\omega^2 |I_0|^2} \int \frac{\sigma |j_0|^2}{\nu \left(\varepsilon' \right)^2 + \left(\frac{4\pi\sigma}{\omega} \right)^2}$$

$$\theta(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1},$$

где $\theta(\omega, T)$ — средняя энергия осциллятора при температуре T ; k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; \hbar — постоянная Планка; $\omega = 2\pi f$ — круговая частота; σ — электрическая проводимость; ε' — вещественная часть комплексной диэлектрической проницаемости, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия; $|j_0|$ — модуль плотности тока, обусловленного напряженностью «стороннего» электрического поля; I_0 — электрический ток, равный $\int_S j_0 dS$. Таким образом, любое изменение $\varepsilon', \varepsilon'', \omega$ и T будет вызывать изменение значения E_{ω}^2 .

Если поместить исследуемый полимер между пластинами плоского конденсатора, то на его обкладках будет существовать U_T — напряжение тепловых электрических флуктуаций, обусловленное величиной E_{ω}^2 . Для исследуемого полимерного диэлектрика в схеме емкостного первичного измерительного преобразователя можно записать [5], что

$$U_T = \sqrt{\frac{2k}{\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{d}{S} \cdot \frac{\Delta f}{f} \cdot T \cdot \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}}$$

где ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость (при $f=0$), d — толщина образца, S — площадь пластин преобразователя.

Если в полимерной системе протекают процессы, отличные по своей физической природе от теплового движения (образование и аннигиляция межмолекулярных связей и т. п.), то в эквивалентную схему замещения первичного измерительного преобразователя следует включить генератор тока электрических флуктуаций, избыточных над тепловыми. Обусловленные различными причинами компоненты электрического тока в сумме создают эквивалентный ток I_x , а напряжение на зажимах преобразователя выражается как $U_x = I_x R_x$, где R_x — полное эквивалентное сопротивление. Таким образом, измерение U_x позволит судить об изменении всех флуктуационных характеристик в зависимости от температуры, а также определить значения $\varepsilon', \varepsilon''$ и I_x без всякого внешнего энергетического воздействия на исследуемый образец полимера.

Необходимые для измерений тепловых электрических флуктуаций величины реализуются надлежащим выбором площади пластин первичного измерительного преобразователя, подбором толщины исследуемого образца полимерной системы, выбором частоты анализа и конструкции входной части предварительного усилителя, первый каскад которого собирается либо на транзисторах типа КП/300 Г, КП307, либо на нувисторах типа 6С51Н-В, имеющих одинаковые шумовые показатели и маленькую входную емкость.

Схема реализованной измерительной установки для исследования электрических флуктуаций в полимерных системах приведена на рис. 1.

Первичный измерительный преобразователь помещается в термокамеру 1 и подключается ко входу усилителя 2, в качестве которого был использован широкополосный усилитель электронного вольтметра В3-33.

Входная часть этого прибора сконструирована на лампе 6С51Н-В, что отвечает предъявляемым требованиям с точки зрения оптимальной конструкции. Частотный диапазон В3-33 20–10⁶ Гц. Имеется выход усилителя для подключения других приборов. Напряжение с выхода предварительного усилителя подается на селективный вольтметр В6-1 3. Далее сигнал направляется на непрерывную запись автоматическим потенциометром КСП-4 4 и цифровую регистрацию электронным вольтметром ВК2-20 5. Визуальный контроль сигнала осуществляется запоминающим осциллографом С8-13 6. Температура внутри термокамеры измеряется хромель-конелевой термопарой и потенциометром УПИП 7. Задание скорости нагревания осуществляется с помощью автотрансформатора 8.

Из анализа экспериментальных данных по зависимости спектральной плотности приведенных ко входу шумов усилителя от частоты следует [5], что шум усилителя в полосе частот Δf порядка 10³ Гц составляет $\sim 7 \cdot 10^{-8}$ В при входном сопротивлении

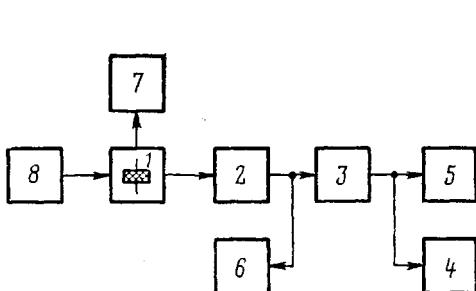


Рис. 1

Рис. 1. Блок-схема измерительной установки для исследования электрических флуктуаций (пояснения в тексте)

Рис. 2. Зависимость диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (1) и проницаемости ϵ' (2) ПММА от температуры на частоте $15 \cdot 10^4$ Гц

предварительного усилителя, равном $2 \cdot 4 \cdot 10^6$ Ом, и входной емкости, составляющей $20 \cdot 10^{-12}$ Ф. Емкость первичного измерительного преобразования составляла $(5 \pm 10) \cdot 10^{-12}$ Ф в зависимости от толщины полимерного образца. При емкости соединительного кабеля, ограниченной величиной $14.5 \cdot 10^{-12}$ Ф, суммарное значение емкости на входе усилителя (за исключением рабочей емкости преобразователя) составляло $40 \cdot 10^{-12}$ Ф.

Для исследований были выбраны полимерные системы, различающиеся по молекулярному строению и свойствам. Изучали линейные полимеры винилового ряда ПММА, ПВХ и ПС, а также сетчатый эластомер СКМС-10. Процессы структурирования эластомеров изучали на примере технической резиновой смеси. При этом выясняли следующие вопросы: велик ли уровень электрических флуктуаций теплового происхождения; можно ли с помощью приведенных выше выражений предсказать величину интенсивности U в зависимости от температуры по диэлектрическим характеристикам, определенным известными методами под воздействием электромагнитного поля; непосредственные исследования электрических флуктуаций при увеличении температуры.

Если считать, что флуктуации в полимерной системе только теплового происхождения, напряжение на входе измерительной установки определяется [5] соотношением

$$U_{bx} = \sqrt{\frac{4kT_x \Delta f g_x + 4kT_{bx} \Delta f g_{bx}}{[(g_x + g_{bx})^2 + (b_x + b_{bx})^2]} + E_o^2}$$

Для теоретического расчета U_t необходимо знать характеристики диэлектрических свойств ϵ' , $\operatorname{tg} \delta$, а также конструктивные параметры измерительной установки.

На рис. 2 представлены температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ для ПММА, определенные с помощью прибора Е9-4 на частоте $f=15 \cdot 10^4$ Гц.

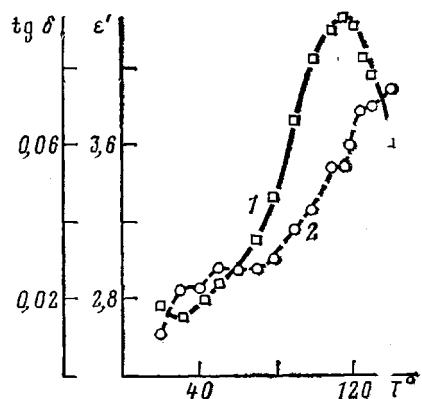


Рис. 2

Следует заметить, что дальнейшие исследования выполняли именно на данной частоте, поскольку она является наилучшей с точки зрения максимума чувствительности прибора по ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$.

По этим данным было рассчитано ожидаемое значение напряжения тепловых электрических флюктуаций U_t для квазиравновесного состояния полимерной системы. Результаты вычислений и полученная экспериментальная зависимость для образца ПММА приведены на рис. 3, из которого следует, что вплоть до 50° обе кривые достаточно хорошо совпадают. Этот факт свидетельствует, во-первых, о наличии в системе ниже 50° электрических флюктуаций, обусловленных лишь микроброуновским движением кинетических единиц, а во-вторых, о правильности математической модели измерительного устройства. При температурах выше 50° эти кривые

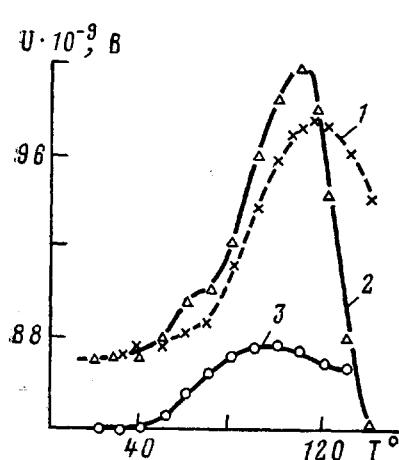


Рис. 3

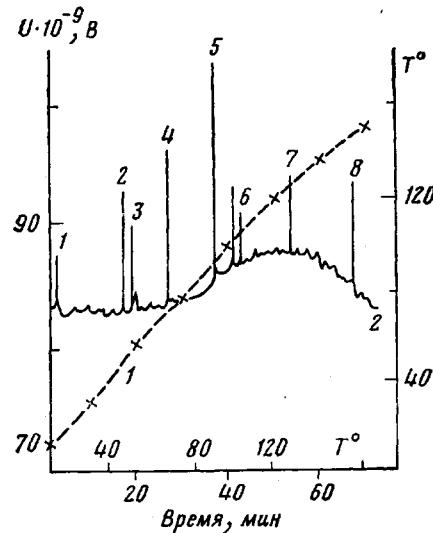


Рис. 4

Рис. 3. Теоретическая (1) и экспериментальные (2, 3) зависимости напряжения U электрических флюктуаций от температуры для ПММА (1, 2) и ПВХ (3)

Рис. 4. Зависимости температуры T от времени (1) и электрического напряжения U от температуры (2) для ПММА (обозначения в тексте)

расходятся, а именно наблюдается более резкий рост экспериментально определяемого значения напряжения U_t ПММА до 110° и быстрый спад при $T > 110^\circ$. Известно, что сегментальная подвижность ПММА начинает проявляться при температуре выше 90° [9]. Максимум $\operatorname{tg} \delta$ обусловлен именно этим и отражает процесс α -релаксации. Соответственно, наряду с $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ имеется и $U_{t \max}$. По-видимому, электрическое поле, приложенное к изучаемой полимерной системе для определения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$, несколько сдерживает размораживание молекулярной подвижности. Более быстрый спад U_t , по сравнению с U_s , может быть объяснен большим абсолютным значением ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ в отсутствие внешнего поля и при существовании лишь флюктуационного электромагнитного поля.

Таким образом, по величинам ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$, измеренным обычным путем, можно предсказать уровень тепловых электрических флюктуаций лишь в ограниченном интервале температур, соответствующих стеклообразному состоянию полимера вплоть до температур, характерных для теплового движения свободных сегментов основной цепи.

На этом же рис. 3 приведена экспериментальная зависимость напряжения электрических флюктуаций как функция температуры для ПВХ, которая аналогично U_s для ПММА имеет максимум выше температуры стеклования. Этот максимум по отношению к U_s ПММА сдвинут в область более низких температур, что не противоречит известным для ПММА данным.

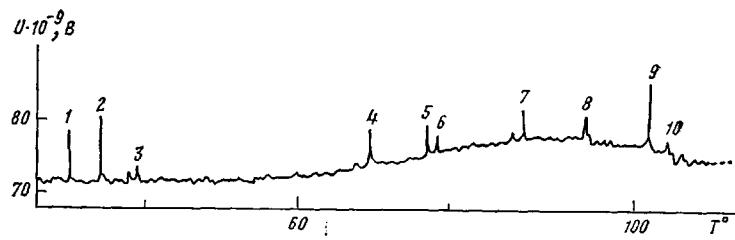


Рис. 5. Электрофлуктограмма нагревания ПВХ (обозначения в тексте)

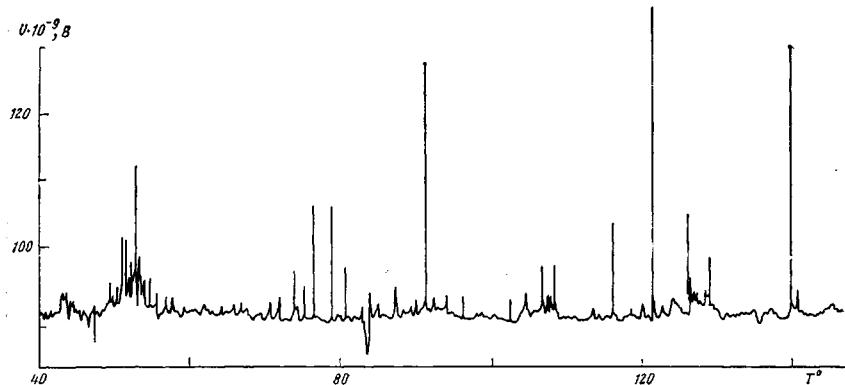


Рис. 6. Электрофлуктограмма нагревания ударопрочного ПС

Важный аспект исследований заключался в непрерывной записи напряжения электрических флуктуаций как функции температуры. Следует отметить, что процессы α -релаксации реализуются в некотором температурном интервале из-за структурной микронеоднородности полимера. При анализе полимеров механическим методом и записи фона внутреннего трения в области α -релаксации на нем появляются маленькие пики (мультиплетность перехода), свидетельствующие о неодновременном размораживании подвижности сегментов, находящихся в разных условиях окружения. Вследствие размораживания движения различных кинетических единиц на кривой $U(T)$ также следует ожидать появления пиков на фоне электрических флуктуаций, обусловленных тепловым движением.

Результаты экспериментальных исследований подтверждают это предположение. На рис. 4 представлена электрофлуктограмма нагревания ПММА. На этом же рисунке построена кривая изменения температуры во времени, из которой следует, что скорость нагревания образца составила 2 град/мин. Скорость движения диаграммной ленты КСП-4 60 мм/ч.

Как и ожидалось, на зависимости $U(T)$ имеются пики на некотором общем фоне, свидетельствующие о происходящих в материале явлениях. Судя по виду кривой $U(T)$, первая аномалия в поведении U наблюдается в температурном интервале 12–20°, вторая при 50–60, а третья при 90–100°. Наблюдаются также пики при 108, 110, 125 и 146°. У атакического ПММА по данным механической релаксационной спектрометрии в рассматриваемом температурном диапазоне проявляются следующие области релаксации [10]: первая – при температурах от –5 до 20°, обусловленная изменением подвижности метилэфирных групп; вторая – в интервале 90–100° – отвечает размораживанию свободных сегментов; третья – в области 115–125° – связана с движением связанных сегментов. Очевидно, что все пики на кривой представляют собой электрические флуктуации, избыточные над тепловыми, и отражают процессы размораживания движения отдельных кинетических единиц. Пик 1 (рис. 4) соответствует моменту появления теплового движения бокового привеска ПММА COOCH_3 . Появление пиков 2 и 3 обусловлено наличием областей изотактического ПММА, имеющих температуру стеклования именно в этом температурном интер-

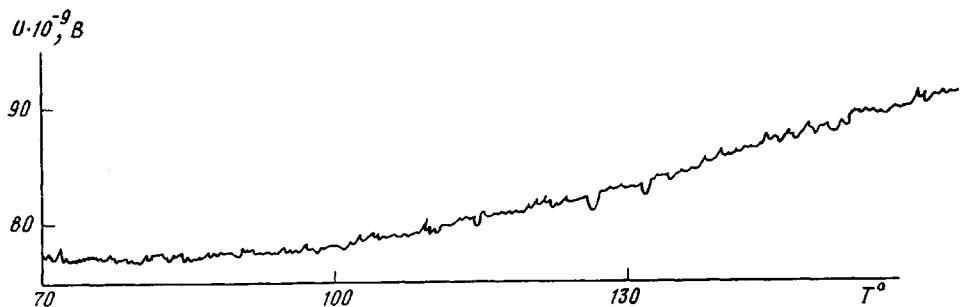


Рис. 7. Электрофлуктограмма нагревания СКМС-10

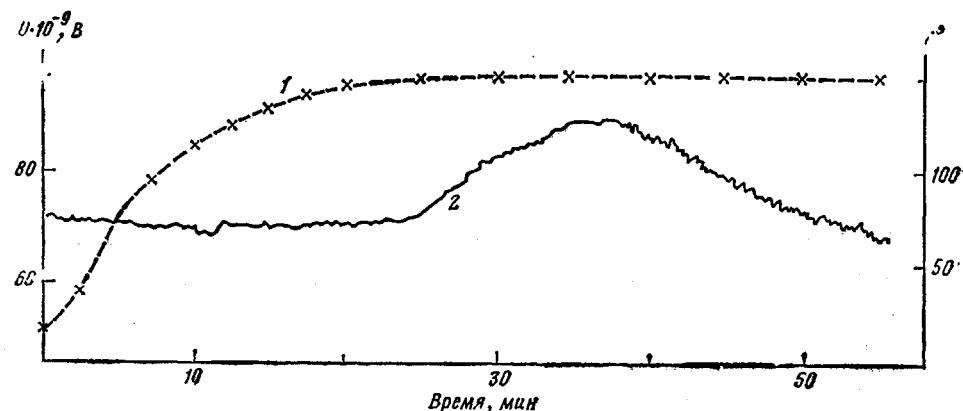


Рис. 8. Кинетические кривые, характеризующие процесс вулканизации резиновой смеси 24Л-147Д: зависимости температуры T (1) и электрического напряжения U (2) от времени

вале. Пики 4–6 соответствуют размораживанию свободных сегментов атактического ПММА с температурой стеклования 100°. Пики 7 и 8 отражают появление подвижности связанных сегментов.

На рис. 5 представлена флюктограмма U_0 для ПВХ. Судя по зависимости $U(T)$, сегментальная подвижность ПВХ начинает проявляться при 70° (пик 4), а пики 5–10 отражают процессы размораживания все более крупных кинетических единиц основной цепи. Появление пиков 1–3 может быть связано с подвижностью мелкомасштабных групп как в основной, так и в боковой цепях.

На рис. 6 приведены результаты экспериментального исследования ударопрочного ПС в диапазоне температур 40–140°. По данным работы [9], сегментальное движение в ПС появляется начиная с 47° и заканчивается при температурах ~ 125 °. Из анализа зависимости $U(T)$ следует, что именно в этом температурном интервале наблюдается значительное проявление молекулярной подвижности.

На рис. 7 изображена зависимость $U(T)$ для резины СКМС-10. Обычно эластомеры при рассматриваемых температурах находятся в высокоэластическом состоянии. Отсутствие пиков на кривой $U(T)$ как раз и говорит об отсутствии размораживания движения каких-либо кинетических единиц. Наблюдается лишь фон внутреннего трения, увеличивающийся вместе с ростом температуры.

Определенный интерес представляет использование рассматриваемого метода для контроля за получением спицовых полимерных систем (вулканизация, отверждение). В данном случае на первый план выдвигаются требования: объективность и полнота информации о структурных перестройках в материале, непрерывность неразрушающего контроля, отсутствие энергетического воздействия на испытуемый образец.

При проведении контроля отверждения эпоксидных соединений внешнее энергетическое воздействие было сведено к нулю [5]. В настоящей

работе для иллюстрации возможностей метода представлены результаты исследования вулканизации технической резиновой смеси марки 24Л-147Д (рис. 8) при 150°. Термограмма нагревания смеси приведена здесь же. Из этих данных следует, что вплоть до 143° смесь никаких изменений не претерпевает, а затем $U(\tau)$ начинает увеличиваться. При этом интересен характер возрастания напряжения. Наблюдаются ступеньки, свидетельствующие о раскрытии двойных связей серы, входящей в состав смеси. Данный процесс заканчивается за время между 35 и 40 мин. Момент 37,5 мин является точкой, в которой начинают образовываться поперечные связи и пространственная сетка полимера. Зависимость $U(\tau)$ начинает уменьшаться. Изменяется и характер колебаний относительно среднего значения электрических флуктуаций. Изменение U становится похожим на колебания, наблюдаемые для ПММА, ПВХ, ПС и СКМС-10. Процесс заканчивается через 1 ч после начала прогревания образца.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что исследование электрических флуктуаций в полимерных системах заслуживает внимания и перспективно. Как метод непрерывного неразрушающего контроля он может дать весьма ценную информацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бойер Р. Ф. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 11.
2. Зеленев Ю. В. В кн.: Прогнозирование физических свойств текстильных полимерных материалов. М.: Текстильный ин-т, 1982, с. 3.
3. Зеленев Ю. В. В кн.: Современные проблемы физики релаксационных явлений. Воронеж: Политехн. ин-т, 1981, с. 95.
4. Клесон К., Кубат Дж. В кн.: Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Под ред. Кенига Д. М.: Мир, 1982, с. 8.
5. Ивановский В. А. В кн.: Процессы релаксации в твердых телах: Материалы VII Всес. конф. по механизмам релаксационных явлений в твердых телах. Воронеж: Политехн. ин-т, 1980, с. 12.
6. Ван-дер-Эйл А. Шумы при измерениях. М.: Мир, 1979. 292 с.
7. Тягай В. А. Электрохимия, 1974, т. 10, № 1, с. 3.
8. Левин М. Л., Рытов С. М. Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. М.: Наука, 1967. 308 с.
9. Слободник Э. Б., Пирназаров М., Кирилин А. А. В кн.: Прогнозирование физических свойств текстильных полимерных материалов. М.: Текстильный ин-т, 1982, с. 89.
10. Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 8, с. 611.

Московский текстильный
институт им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
18.IV.1983

ELECTRICAL FLUCTUATIONS AND THEIR USE FOR THE STUDY OF PROPERTIES OF POLYMER SYSTEMS

Zelenev Yu. V., Ivanovskii V. A.

Summary

The method and results of the study of electrical fluctuations in polymer systems are discussed. The measuring device and physical basis of fluctuations of electrical stress are described. The results of the study of electrical fluctuations for PMMA, PVC, PS and SKMS-10 rubber are presented as well as results obtained during control of vulcanization of technical rubber blend.