

УДК 541.64:539.199

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПО ЭНЕРГИЯМ АКТИВАЦИИ И ВРЕМЕНАМ РЕЛАКСАЦИИ
СЕГМЕНТАЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Коварский А. Л., Сапрыгин В. Н.

Методом фракционной термостимулированной деполяризации получены функции распределения по энергиям активации, частотному фактору и временам релаксации вращательного движения сегментов в ПММА, ПВА и ПВХ. Установлено, что распределения хорошо описываются экспоненциальными уравнениями. Ширина энергетического спектра (на $1/e$ части высоты) практически одинакова для трех исследованных полимеров и составляет 171 ± 5 кДж/моль. Ширина спектра времен релаксации зависит от температуры и для изученных систем при $T < T_c$ описывается единым уравнением $\Gamma = 1 + 9 \cdot 10^3 (1/T - 1/T_c)$.

Существование в полимерах спектра времен релаксации $H(\tau)$ обуславливает специфику механических, электрических и магнитных релаксационных явлений, а также проявляется в кинетике химических реакций [1–3]. Вид функций распределения можно установить сопоставлением экспериментальных частотных зависимостей фактора потерь (методы диэлектрической и механической релаксации) или времени спин-решеточной релаксации с теоретическими зависимостями [4, 5]. Анализ спектров времен релаксации проводят также по кривым релаксации напряжения [6, 7]. Недостаточная точность способов определения $H(\tau)$ является причиной отсутствия надежных данных, позволяющих изучить влияние структуры полимера и внешних факторов на формы и параметры функции распределения.

В последние годы для получения функций распределения по временам релаксации и энергиям активации молекулярного движения в полимерах успешно используется метод термостимулированной деполяризации [8–12]. В основе метода лежит анализ токов, возникающих в результате размораживания вращательной подвижности полярных фрагментов макромолекул, поляризованных, а затем замороженных во внешнем электрическом поле. В экспериментах регистрируется зависимость тока деполяризации от температуры в условиях линейного разогревания. Положение максимумов на кривых термостимулированной деполяризации определяется температурами релаксационных переходов.

В настоящей работе для анализа функций распределения по энергиям активации, частотному фактору и временам релаксации в ПММА, ПВХ и ПВА использовали метод термостимулированной деполяризации в режиме фракционного нагревания [13]. Фракционное нагревание представляет собой последовательную смену циклов нагревание – охлаждение и характеризуется следующими параметрами: эффективной скоростью нагревания $b = \lg \alpha$ (рис. 1), глубиной осцилляции температуры ΔT , шагом фракции δT , числом фракций n . При использовании этого режима нагревания в отличие от линейного кривая термостимулированной деполяризации разбивается на n экспонент, каждая из которых представляет собой начальный участок температурной зависимости тока деполяризации группы диполей с близким значением времени релаксации. По углу наклона температурных зависимостей фракционных токов I в координатах $\lg I - 1/T$ можно определить энергию активации E вращательного движения релаксаторов в узком ансамбле (рис. 2). Величина выделившегося в каждой фракции заряда Q определяется по площади под кривыми фракционной термостимулированной деполяризации. Число релаксаторов N связано с выделившимся зарядом соотношением

$$N = \frac{3QRT_n}{\mu^2 F_n S} \quad (1)$$

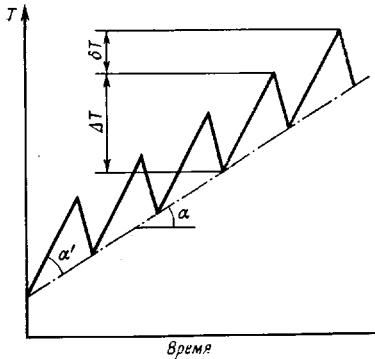


Рис. 1

Рис. 1. Характер изменения температуры во времени при фракционном нагревании

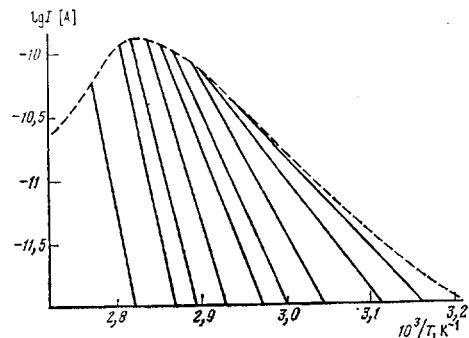


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости токов термостимулированной деполяризации в аррениусовых координатах, полученные для ПВХ при фракционном нагревании (сплошные линии). Штриховой линией показана кривая термостимулированной деполяризации, полученная в режиме линейного нагревания со скоростью 2 град/мин

где $F_{\text{п}}$ – поляризующее напряжение, $T_{\text{п}}$ – температура поляризации, μ – дипольный момент релаксатора, S – площадь образца. Поскольку $F_{\text{п}}$ и $T_{\text{п}}$ одинаковы для всех фракций, величина заряда пропорциональна числу частиц (при условии, что среднее значение E практически одинаково для всех групп релаксаторов). Определив значения E и относительное число частиц для всех фракций, легко получить кривую распределения по энергиям активации релаксационного процесса.

Времена релаксации τ определяли следующим образом. В случае существования широкого набора τ кривая термостимулированной деполяризации представляет собой огибающую, проходящую через максимумы множества узких пиков, соответствующих разориентации диполей с одним значением τ [9]. Согласно теории термостимулированной деполяризации, времена релаксации в максимуме пика $\tau_{\text{макс}}$ определяются соотношением

$$\tau_{\text{макс}} = \frac{RT_{\text{макс}}^2}{bE} \quad (2)$$

Известно [13], что огибающая кривых тока фракционной термостимулированной деполяризации совпадает с кривой термостимулированной деполяризации, полученной при скорости линейного нагревания, равной эффективной скорости b (рис. 2). По формуле (2), используя значения E , полученные по температурным зависимостям фракционных токов, определяли значения τ для температур, соответствующих пересечению экспонент фракционной термостимулированной деполяризации с огибающей кривой. Затем по уравнению Аррениуса рассчитывали частотный фактор (предэкспонент) и значения τ при разных температурах в пределах кривых фракционной термостимулированной деполяризации. Полученные данные позволяют определить функции распределения по τ при разных температурах, а также по частотному фактору. С помощью методики пилообразного нагревания можно найти в одном опыте 10–15 экспериментальных точек, составляющих функцию распределения.

В работе использовали атактический ПММА с $M=1,4 \cdot 10^5$, ПВХ марки М-64, ПВА марки С-26 (лаковая полимеризация). Образцы в виде дисков с диаметром 25 мм вырезали из пленок, полученных прессованием. Максимальное отклонение толщины образцов от средней величины составляло 5%. Электропроводящее покрытие создавали напылением алюминия в вакууме.

Установка для анализа токов термостимулированной деполяризации состояла из термостатируемой камеры для образца, источника постоянного тока, устройства программирования температуры, электрометра ИТН-7 (чувствительность по току 10^{-15} A), двух самописцев для регистрации температурной зависимости тока и температурного режима. Конструкция камеры описана в работе [11].

Поляризацию образцов проводили в электрическом поле напряженностью 10 кВ/см в течение 20 мин при температурах 150° (ПММА), 110° (ПВХ) и 60° (ПВА). Скорость линейного нагревания составляла 2 град/мин. Фракционное нагревание осуществляли в следующем режиме: $\Delta T=23^\circ$; $\delta T=3^\circ$; $b=2$, $b'=24$ град/мин.

Температурные зависимости токов термостимулированной деполяризации для ПММА, ПВХ и ПВА в области стеклования (α -релаксационный переход) приведены на рис. 3. Температуры максимумов (табл. 1) наблю-

Рис. 3. Кривые термостимулированной деполяризации для ПВА (1), ПВХ (2), ПММА (3)

Рис. 4. Зависимость энергии активации сегментального движения в ПВА (1), ПВХ (2) и ПММА (3) от максимальной температуры фракции

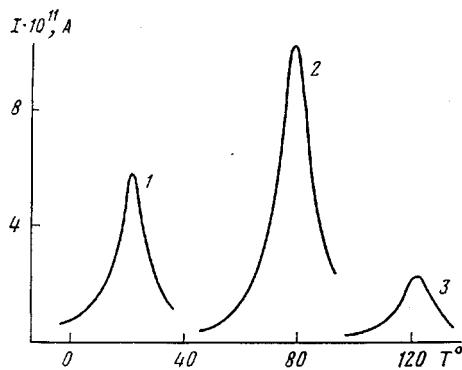


Рис. 3

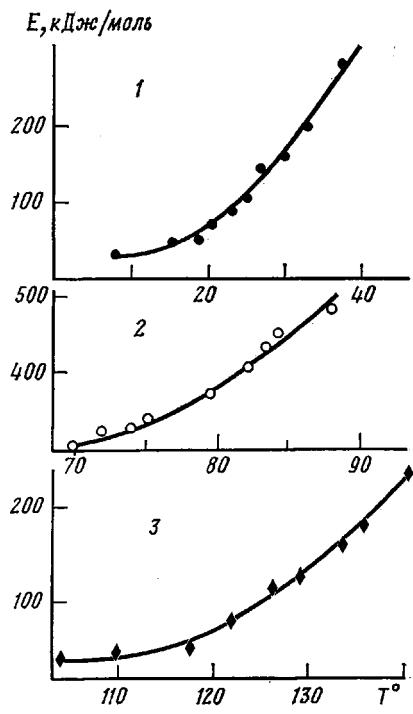


Рис. 4

даются вблизи T_c , определенных методами диэлектрической и механической релаксации на частотах в несколько герц [14].

Различия в интенсивности пиков термостимулированной деполяризации обусловлены различиями в зарядах (табл. 1), полученных образцом при поляризации и зависящих, как видно из уравнения (1), от величины $N\mu^2$.

Времена релаксации движения сегментов при T_{\max} , рассчитанные по соотношению (2), составляют 200–300 с; кажущаяся энергия активации – 100–200 кДж/моль (табл. 1).

При условии моноэнергетичности процесса ширина пика термостимулированной деполяризации определяется энергией активации E и температурой: $\Delta T = KRT_{\max}^2/E$, где K – численный коэффициент. Набор энергий активации, существующий в реальной полимерной системе, приводит к уширению пика [3]. В этом случае значения энергий активации, рассчитанные по кривой термостимулированной деполяризации (табл. 1), не имеют физического смысла, так как времена релаксации, по которым строится аррениусовская зависимость, относятся к движению различных групп диполей, каждая из которых характеризуется своим значением E . Таким образом, возникает задача разложения энергетического спектра на составляющие и определения E и числа частиц в каждом ансамбле, т. е. моделирования непрерывного спектра с помощью дискретного.

Таблица 1

Значения заряда Q , времен релаксации τ_{\max} при температуре максимума T_{\max} и энергии активации E сегментального движения в полимерах

Полимер	$T_{\max}, {}^\circ\text{C}$	$T_c, {}^\circ\text{C}$	$\tau_{\max}, \text{с}$	$E, \text{кДж/моль}$	$Q, \text{nКл}$
ПВХ	80	85	175	161	51
ПВА	23	28	246	33	29
ПММА	122	127	286	40	16

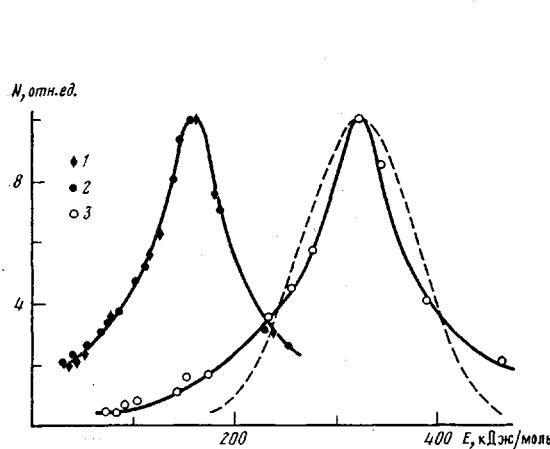


Рис. 5. Распределение по энергиям активации сегментального движения в ПММА (1), ПВА (2) и ПВХ (3). Штриховой линией показана гауссова кривая с тем же параметром ширины

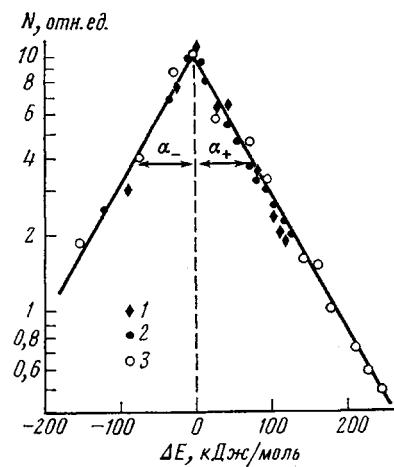


Рис. 6. Зависимость $\lg N$ от ΔE для ПММА (1), ПВА (2) и ПВХ (3)

Температурные зависимости токов деполяризации, полученные при фракционном нагревании, удовлетворительно описываются уравнением: $I=I_0 \exp(-E/RT)$ (рис. 2), по которому можно определить величину энергии активации деполяризации и установить зависимость E от максимальной (или средней) температуры фракции. Эта зависимость для трех полимеров приведена на рис. 4. С повышением температуры фракции величина E растет, так как при увеличении T размораживаются ансамбли диполей с большими временами релаксации. Относительное число частиц в каждом ансамбле определяется по площади под кривыми тока фракционной термостимулированной деполяризации, согласно уравнению (1).

На рис. 5 приведены кривые распределения по эффективным энергиям активации сегментального движения. Максимумы функций распределения для ПММА и ПВА совпадают и соответствуют 161 кДж/моль; для ПВХ — 470 кДж/моль. Анализ кривых распределения показывает, что они хорошо описываются функцией

$$H(E)=C \exp(-\Delta E/\alpha),$$

где $\Delta E=E_{\max}-E$, E_{\max} — значение энергии активации в максимуме, α — половина ширины энергетического спектра на $1/e$ части его высоты. На рис. 6 приведены кривые распределения в координатах $\lg N-\Delta E$ (N — число частиц). Видно, что экспериментальные точки для ПММА, ПВХ и ПВА ложатся на одну кривую. Следовательно, распределение по энергиям активации сегментального движения в трех аморфных полимерах описывается экспоненциальной функцией с близкими значениями параметра ширины α . Функция, представленная на рис. 6, является асимметричной — величина α в области $E < E_{\max}(\alpha_+)$ равна 78 ± 5 кДж/моль, а при $E > E_{\max}(\alpha_-)$ — 93 ± 5 кДж/моль. Полная ширина спектра на $1/e$ части

Таблица 2

Параметры функции распределения по частотному фактору

Полимер	$\lg (\tau_0^{\max}, \text{с})$	β_-	β_+	ν	β_+/β_-
ПВХ	-45,2	11,8	14,8	26,6	1,26
ПВА	-25,2	13,0	16,2	29,2	1,24
ПММА	-18,6	9,7	11,8	21,5	1,22

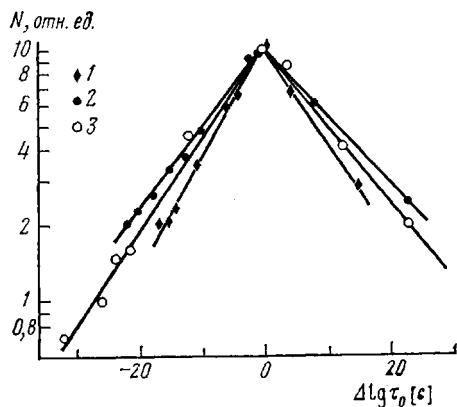


Рис. 7. Распределение по частотному фактору в координатах уравнения (3) для ПММА (1), ПВА (2) и ПВХ (3)

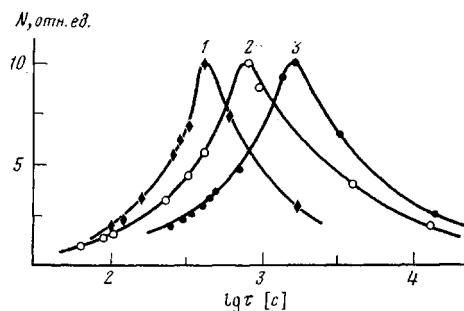


Рис. 8. Спектры времен релаксации сегментального движения ПВА при 20° (1), ПВХ при 70° (2) и ПММА при 110° (3)

высоты $A=\alpha_++\alpha_-$ равна 171 кДж/моль; величина асимметрии α_-/α_+ составляет 1,2.

Функции распределения по частотному фактору приведены на рис. 7. Они также описываются экспоненциальным уравнением

$$H(\tau_0)=C' \exp\left(-\left|\frac{\Delta \lg \tau_0}{\beta}\right|\right), \quad (3)$$

где $\Delta \lg \tau_0=\lg \tau_0^{\max} - \lg \tau_0$, τ_0^{\max} — значение частотного фактора в максимуме, β — параметр ширины.

Ширина распределения по τ_0 зависит от природы полимера (табл. 2), но асимметрия распределения остается постоянной.

Существование широкого распределения по предэкспоненциальному фактору свидетельствует о том, что определяемые по уравнению Аррениуса значения E являются эффективными. Следует отметить, что экстраполяция температурных зависимостей времен релаксации приводит, как это следует из 2, к их пересечению в области температур несколько выше T_c . Причины наблюдаемых закономерностей будут обсуждаться ниже.

Спектры времени релаксации (рис. 8) также хорошо описываются экспоненциальными функциями распределения вида

$$H(\tau)=C'' \exp\left(-\left|\frac{\Delta \lg \tau}{\gamma}\right|\right), \quad (4)$$

где $\Delta \lg \tau=\lg \tau_{\max} - \lg \tau$, τ_{\max} — значение времени релаксации в максимуме, γ — параметр ширины. Значения $\lg \tau_{\max}$ и асимметрии в полимерах при разных температурах приведены в табл. 3. На рис. 9 показаны зависимости $\lg N=f(\Delta \lg \tau)$ для ПВХ при разных температурах. Как следует из приведенных данных, ширина спектра τ сильно зависит от температуры. Используя уравнение Аррениуса, легко получить выражение для температурной зависимости ширины спектра времени релаксации

$$\Gamma=B+A/2,3 RT, \quad (5)$$

где $B=\beta_++\beta_-$ — ширина распределения по частотному фактору, $A=-\alpha_++\alpha_-$ — ширина энергетического спектра (обе ширины отвечают $1/e$ высоты).

Величина A для всех исследованных полимеров составляет $171 \pm 0,5$ кДж/моль. Значения B приведены в табл. 2.

Зависимость $\Gamma=f(1/T)$ для ПММА, ПВХ, ПВА показаны на рис. 10, а. Видно, что ширина спектра времен релаксации во всех полимерах уменьшается с ростом температуры и стремится к нулю выше T_c . Поскольку хорошо известно, что набор времен релаксации сегментального движения

Таблица 3

Параметры функции распределения по временам релаксации сегментального движения в полимерах

Полимер	T°	$\lg(\tau_{\max}, \text{с})$	γ_+	γ_-	Γ	γ_-/γ_+
ПММА	90	4,4	1,50	2,40	3,6	1,4
	100	3,7	1,10	1,50	2,6	1,36
	110	3,1	0,80	1,10	1,9	1,38
	120	2,6	0,37	0,53	0,9	1,42
ПВА	-10	6,4	2,40	2,90	5,0	1,38
	0	5,3	1,50	2,40	3,6	1,40
	10	4,2	1,00	1,40	2,4	1,40
	20	3,2	0,50	0,70	1,2	1,40
ПВХ	40	7,5	1,60	2,30	3,9	1,40
	50	5,8	1,40	2,00	3,4	1,42
	60	4,3	1,00	1,30	2,3	1,30
	70	2,8	0,52	0,78	1,3	1,50

существует в полимерах и выше температуры стеклования, полученный результат требует объяснения. Как следует из данных исследований молекулярной динамики методами релаксационной спектрометрии [15], температурная зависимость логарифма частоты максимума потерь является линейной при $T < T_c$, а в высокоэластической области наблюдаются отклонения от линейного закона.

В этой области температур релаксационные свойства лучше описываются известным уравнением Вильямса — Ландела — Ферри. Поэтому следует ожидать, что при $T > T_c$ будут наблюдаться отклонения от линейности в координатах $\Gamma = f(1/T)$ (рис. 10, а), и температурная зависимость ширины спектра Γ станет более слабой. По тем же причинам при экстраполяции температурных зависимостей фракционных токов в область $T > T_c$ происходит их пересечение и обращение, что приводит к аномальным значениям частотного фактора.

Чтобы сопоставить ширину спектра $H(\tau)$ для разных полимеров, следует ввести в уравнение (5) температуру «отсчета».

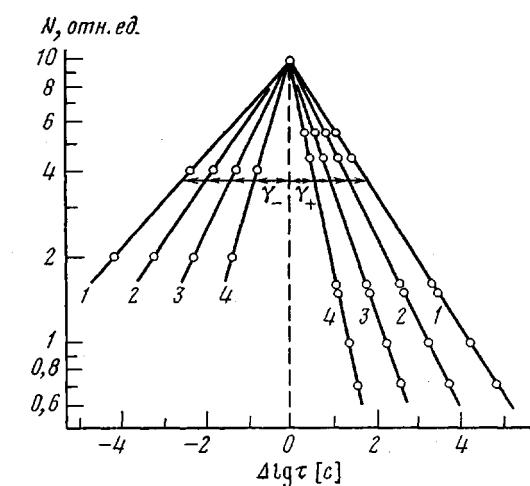


Рис. 9. Спектры времен релаксации сегментального движения в ПВХ в координатах уравнения (4) при 40 (1), 50 (2), 60 (3) и 70° (4).

Если в качестве такой температуры выбрать $T_c(T_{\max})$, легко получить

$$\Gamma = \Gamma_{T_c} + \frac{A}{2,3R} (1/T - 1/T_c) \quad (6)$$

Зависимость $\Gamma = f(1/T - 1/T_c)$ хорошо выполняется: экспериментальные точки для ПММА, ПВА, ПВХ ложатся на единую линейную зависимость (рис. 10, б). Таким образом, ширина спектра времен релаксации сегментального движения в этих полимерах одинакова при температурах, равнодistantных от T_c . Ширина спектра при температуре стеклования Γ_{T_c} равна $1 \pm 0,2$ для всех полимеров.

С учетом полученных значений A и Γ_{T_c} уравнение (6) принимает вид

$$\Gamma = 1 + 9 \cdot 10^3 (1/T - 1/T_c)$$

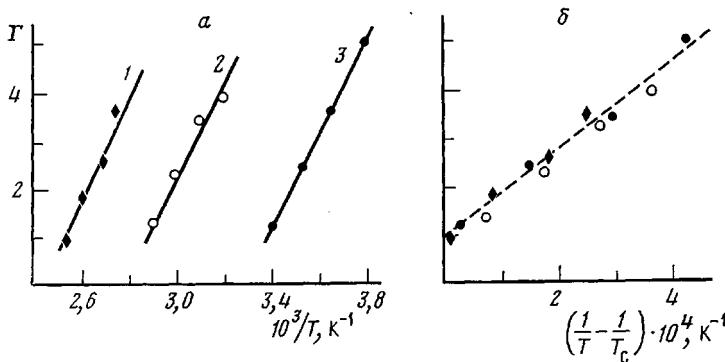


Рис. 10. Температурные зависимости параметра ширины Γ спектра времен релаксации для ПММА (1), ПВХ (2) и ПВА (3) (а) и их представление в координатах уравнения (6) (б). T_c определяли по положению пиков термостимулированной деполяризации

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сформулировать общие закономерности, характеризующие распределения по энергиям активации и временам релаксации сегментального движения в трех аморфных полимерах.

Во-первых, распределения по E и τ являются экспоненциальными. Аналогичный вывод был получен в работе [9] по результатам исследования методом термостимулированной деполяризации молекулярной динамики в поливинилиденфториде. Как известно, для описания распределений по временам релаксации в рамках методов ЯМР, диэлектрической и механической релаксации наиболее часто используется функция Фуосса — Кирквуда. График этой функции аналогичен графическому изображению функции Гаусса при близких значениях параметра ширины. Различия состоят в том, что функция Фуосса — Кирквуда имеет более широкие крылья, чем у гауссiana [4]. Как следует из рис. 5, экспоненциальное распределение также отличается от гауссова более пологими крыльями. Таким образом, при близких значениях параметра ширины графики экспоненциальной функции и функции Фуосса — Кирквуда будут иметь, по-видимому, незначительные различия.

Во-вторых, ширина энергетического спектра практически не зависит от природы полимера. Это объясняется, по-видимому, особенностями структуры аморфных полимеров. Существование энергетического спектра является следствием различия в величинах потенциалов внутри- и межмолекулярного взаимодействия, вызванных наличием дефектов химической структуры цепи, а также существованием областей с различной плотностью упаковки. Независимость ширины энергетического спектра от природы полимера позволяет сделать вывод о том, что основной вклад в H (E) обусловлен распределением по плотностям упаковки. Асимметрия энергетического спектра, его уширение в области высоких энергий свидетельствуют о том, что доля упорядоченных областей несколько превышает долю участков с рыхлой упаковкой.

Третьей особенностью является постоянство температурного коэффициента ширины спектра времен релаксации сегментального движения для стеклообразных полимеров с различной структурой. Ширина H (τ) при температуре стеклования практически одинакова для всех исследованных систем и составляет $1 \pm 0,2$.

Авторы выражают благодарность А. Л. Бучаченко и В. С. Пудову за ценные замечания и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
2. Карпухин О. И. Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1119.
3. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 264 с.

4. Connor T. M. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, № 9, p. 1574.
5. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л.: Химия, 1970, с. 200.
6. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964, с. 125.
7. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
8. Hino T. Japan. J. Appl. Phys., 1973, v. 12, № 4, p. 611.
9. Pfister G., Abkowitz M. A. J. Appl. Phys. 1974, v. 45, № 3, p. 1001.
10. Solonov Ch. A., Ponevsky Ch. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 6, p. 969.
11. Kovarskii A. L., Saprygin V. N. Polymer, 1982, v. 23 (Suppl.), p. 974.
12. Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976.
13. Горюховатский Ю. А. Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981, 321 с.
14. McCrum N. G., Read B. E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids. L.: Wiley, 1967.
15. Ферри П. Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18.IV.1983

**EXPERIMENTAL DISTRIBUTION FUNCTIONS ACCORDING TO
ACTIVATION ENERGIES AND RELAXATION TIMES OF SEGMENTAL
MOTION IN AMORPHOUS POLYMERS**

Kovarskii A. L., Saprygin V. N.

S u m m a r y

The distribution functions according to activation energies, frequency factor, relaxation times of rotational motion of segments in PMMA, PVA and PVC have been obtained by fractional thermostimulated depolarization method. The distributions are shown to be described well by exponential equations. The width of the energetic spectrum (on the 1/e part of the height) is practically the same for all three polymers and is equal to 171 ± 5 kJ/mol. The width of the relaxation times spectrum depends on temperature and for all studied systems at $T < T_g$ is described by the equation: $\Gamma = -1 + 9 \cdot 10^3 (1/T - 1/T_g)$.