

УДК 541:64:537.2

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФЛУКТУАЦИИ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Зеленев Ю. В., Ивановский В. А., Минкин Е. В.

Исследованы электрические флуктуации ПВХ, ПС и ПММА в температурной области проявления процессов α - и β -релаксации. Определены энергии активации соответствующих релаксационных переходов и интервалы их проявления. Структурная неупорядоченность исследованных полимеров приводит к появлению избыточных электрических флуктуаций при размораживании молекулярной подвижности различных кинетических единиц.

Установлено [1], что на процессы структурообразования и на все физические, в частности механические, свойства полимеров существенное влияние оказывает тепловое движение их подсистем. С точки зрения релаксационной спектрометрии, они представляют собой самостоятельные кинетические элементы, обладающие своим наивероятнейшим временем релаксации τ_i и энергией активации W_i [2].

Существующие методы анализа молекулярной подвижности [3–5] и определения τ_i и W_i основаны на избирательном энергетическом воздействии полей различной физической природы на эти подсистемы и получении отклика на заданное возмущение, которое, с одной стороны, является источником информации, а с другой — источником ее потерь. Поэтому часть информации о релаксационном поведении исследуемого материала только в температурном поле безвозвратно теряется. Одним из способов, позволяющих исследовать полимерные системы без энергетического воздействия на них различных силовых полей, является метод электрических флуктуаций [6, 7]. Их возникновение и изменение в широком интервале температур — внешнее проявление сложного процесса теплового движения подсистем полимера.

Если поместить исследуемый полимер между обкладками конденсатора, получим типичный модельный двухполюсник, к которому в равновесном состоянии может быть применена теорема Найквиста [8], устанавливающая связь интенсивности электрических флуктуаций и диссипативных свойств рассматриваемого вещества. В более общем случае величина флуктуаций определяется флукуационно-диссипационной теоремой [4, 9].

Для частот $h\omega \ll kT$ ток тепловых электрических флуктуаций

$$I = \sqrt{4kT\Delta f g},$$

где k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; T — абсолютная температура, ω — частота; g — вещественная часть полной проводимости конденсатора, обеспечивающая диссипацию энергии; Δf — полоса частот. Тогда напряжение электрических флуктуаций на зажимах такого первичного преобразователя определится как

$$U = \frac{I}{\sqrt{g^2 + b^2}}, \quad b = 2\pi f C,$$

где f — частота, C — емкость преобразователя с исследуемым полимером, b — реактивная проводимость двухполюсника. Поскольку тангенс угла диэлектрических потерь выражается отношениями вида

$$\operatorname{tg} \delta = g/b = \epsilon''/\epsilon'$$

$$U = \sqrt{\frac{1}{4kT\Delta f} \cdot \frac{d}{\epsilon_0 S} \cdot \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}},$$

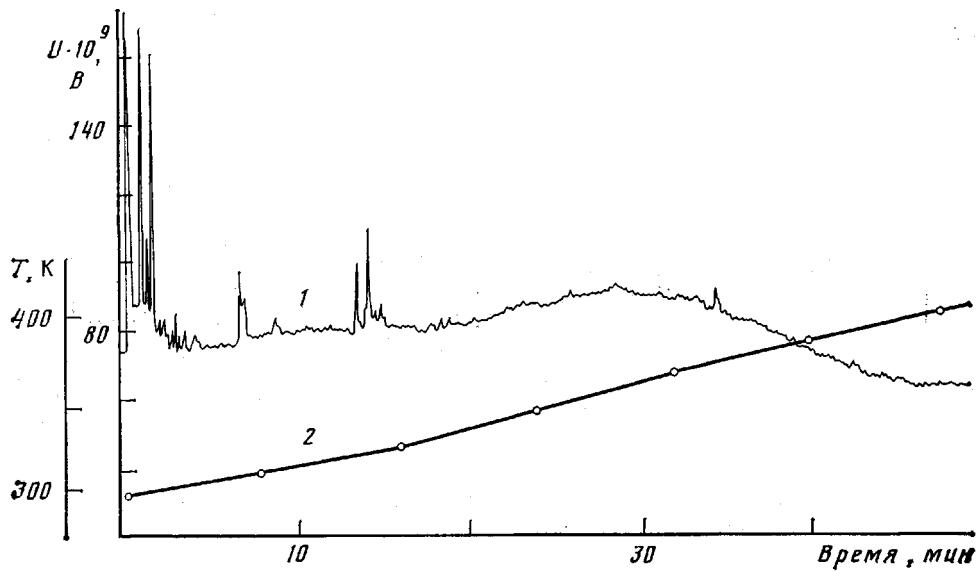


Рис. 1. Зависимость интенсивности электрических флюктуаций U (1) от времени при изменении температуры (2) для ПММА на частоте $1.5 \cdot 10^5$ Гц

где ϵ' и ϵ'' – составляющие комплексной диэлектрической проницаемости, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, S – площадь пластин конденсатора, d – толщина образца. При неизменных конструктивных параметрах напряжение U определяется температурой, частотой и диэлектрическими характеристиками, обусловленными силами межмолекулярного взаимодействия. Увеличивая температуру образца по закону $T = -T_0 + w\tau$ (T_0 – первоначальная температура, $w = dT/dt$ – скорость повышения температуры) и принимая $f = \text{const}$, для флюктуационного напряжения U будем иметь следующее соотношение

$$U(\tau, T) = B \sqrt{\frac{\epsilon''}{(T_0 + w\tau) \frac{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}}},$$

где

$$B = \sqrt{\frac{4k\Delta f}{\epsilon_0 S} \frac{d}{2\pi f}}.$$

Исследовали физические свойства некристаллических полимеров разного строения при температурах проявления характерных для них процессов α - и β -релаксации. Для анализа были выбраны ПММА, ПВХ и ПС, имеющие различные по виду и размерам боковые группы. Существенно различаясь по и полярности, они определяют специфику физических свойств данных полимеров и интервалы проявления их локальных и сегментальных процессов релаксации. Исследования проводили на частотах $1.5 \cdot 10^5$, $3 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^5$ Гц и в полосе $\Delta f = 10^3$ Гц. Выбор частот обусловлен максимумом средней чувствительности измерительного устройства к изменению ϵ' и ϵ'' , а полоса частот задается селективным усилителем и не меняется при измерениях. Образцы нагревали со скоростью $w = 0.042$ град/с. Поскольку режим нагревания главным образом в начальный период времени был несколько отличен от линейного, для каждого образца приводится термограмма нагревания $T(\tau)$.

На зависимости интенсивности электрических флюктуаций $U(\tau, T)$ ПММА (рис. 1) в функции времени при изменении температуры T для частоты $f = 1.5 \cdot 10^5$ Гц можно выделить три температурных интервала, где наблюдаются аномалии $U(\tau, T)$. Первая область расположена вблизи 300 К, где имеются резкие пики $U(\tau, T)$. Вторая проявляется в интервале 319–331 К, а третья – при 333–393 К. Известно [3, 10], что первый температурный интервал характерен для размораживания подвижности боковых групп COOCH_3 , совместно с небольшим числом (2–3) атомов основной цепи (процесс β -релаксации). Именно он нашел отражение на флюктуограмме в виде большого числа пиков $U(\tau, T)$.

При переходе от образца к образцу ПММА установлено неодинаковое изменение $U(\tau, T)$ в этом температурном промежутке. Данное явление связывали со структурным расположением COOCH_3 и кооперативностью

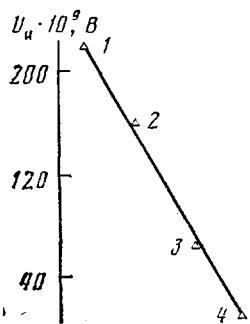


Рис. 2

Рис. 2. Влияние длительности термообработки на интенсивность избыточных электрических флуктуаций ПММА. 1 – закаленный образец, 2–4 – отожженные образцы. Увеличение номера образца соответствует возрастанию длительности термообработки 1 (2), 2 (3) и 3 ч (4) при 453 К

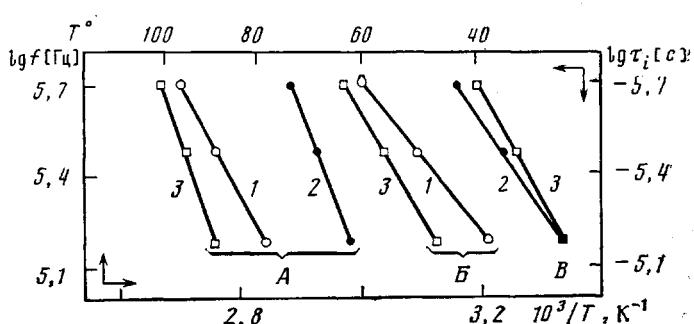


Рис. 3

Рис. 3. Двойная корреляционная диаграмма локальных (B, B) и сегментальных (A) процессов релаксации ПВХ (1), ПС (2) и ПММА (3)

релаксационного процесса. Чем большее количество кинетических единиц одновременно начинают колебания в неупорядоченной области, тем больше диссиляция энергии из-за столкновения их атомов и тем сильнее проявляется интенсивность электрических флуктуаций. Это подтверждается следующим экспериментом. Если зафиксировать неравновесную структуру полимера, например, с помощью закалки, а затем подвергнуть исследуемый материал отжигу, то элементы его надмолекулярной структуры будут располагаться более упорядоченно при большей длительности отжига. Действительно, величина избыточных над общим наблюдаемым уровнем электрических флуктуаций (рис. 2) уменьшается по мере перехода от закаленного образца ПММА (нагревание до 453 К, выдержка при этой температуре 1 ч, затем резкое охлаждение в воде при 288 К) к отожженным образцам (нагревание до 453 К со скоростью 0,042 град/с, выдержка при этой температуре, затем медленное охлаждение до комнатной температуры в воздушной среде) и исчезает совсем после термообработки. Таким образом, закаленный образец ПММА имеет наиболее неупорядоченное расположение групп COOCH₃ и размораживание кинетических единиц, ответственных за β -процесс релаксации, носит характер своеобразного «микровзрыва».

Второй температурный интервал, где наблюдаются аномалии изменения $U(\tau, T)$, это 319–331 К. Здесь проявляется релаксационный переход [11, 12], связанный с размораживанием подвижности локальных отдельностей из боковых привесков и примыкающих к ним атомных групп основных цепей (процесс β' -релаксации).

В третьем интервале – при 333–393 К наблюдается максимум фона интенсивности электрических флуктуаций. Рост $U(\tau, T)$ начинается с 333 К, а после 393 К перестает изменяться. При этом в интервале ширины $\Delta T=60$ К проявляется размораживание сегментальной подвижности ПММА. Для оценки температур переходов примем их средние значения по интервалам проявления. При повышенных частотах ($3 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^5$ Гц) они сдвинуты в сторону более высоких температур. Это позволяет построить в координатах $\lg f = \varphi_1\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\lg \tau_p = \varphi_2(T)$ двойную корреляционную диаграмму (рис. 3) и, полагая в первом приближении, что энергия активации соответствующих процессов не зависит от температуры, определить ее значение. На основе уравнения типа Аррениуса получаем: для процесса α -релаксации ПММА $W_\alpha=125$ кДж/моль; для процесса β -релаксации $W_\beta=60,1$ кДж/моль, для вторичного перехода ниже температуры стеклования, но выше области проявления β' -процесса $W_{\beta'}=70,2$ кДж/моль. На частотах $3 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^5$ Гц в области α -релаксации при $T > T_{cp}$ (T_{cp} – средняя температура интервала перехода) наблюдается наличие

онную диаграмму (рис. 3) и, полагая в первом приближении, что энергия активации соответствующих процессов не зависит от температуры, определить ее значение. На основе уравнения типа Аррениуса получаем: для процесса α -релаксации ПММА $W_\alpha=125$ кДж/моль; для процесса β -релаксации $W_\beta=60,1$ кДж/моль, для вторичного перехода ниже температуры стеклования, но выше области проявления β' -процесса $W_{\beta'}=70,2$ кДж/моль. На частотах $3 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^5$ Гц в области α -релаксации при $T > T_{cp}$ (T_{cp} – средняя температура интервала перехода) наблюдается наличие

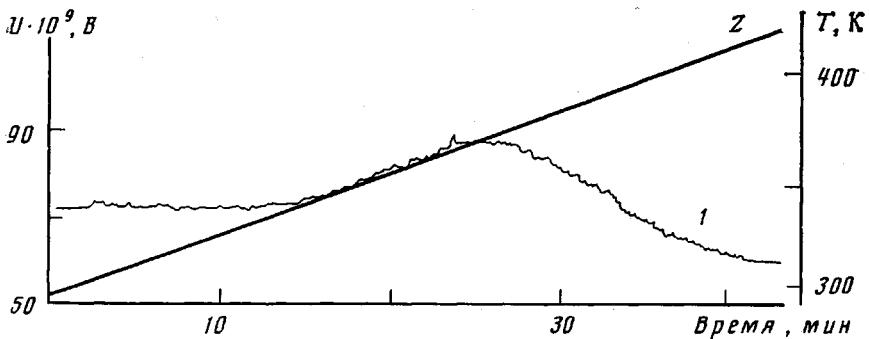


Рис. 4. Зависимость интенсивности электрических флуктуаций U (1) от времени при изменении температуры (2) для ПВХ на частоте $1,5 \cdot 10^5$ Гц

избыточных флуктуаций, что обусловлено размораживанием «связанных» сегментов в более упорядоченных областях ПММА. Максимум $U(\tau, T)$ для всех частот расположен близко к средней температуре области проявления сегментальной подвижности T_{cp} и может быть связан с наибольшим числом размораживающихся релаксаторов. Если оценивать энергию активации α -процесса, исходя из смещения по шкале температур этого максимума при увеличении частоты измерений, то для W_α получаем значение 105 кДж/моль. Расчет W_α по температуре, выше которой $U(\tau, T)$ ПММА не изменяется со временем, дает такое же значение, что и расчет по T_{cp} . Следовательно, значения W_α в температурном поле лежат в пределах (105–125) кДж/моль, причем определение W_α по температуре максимума фона электрических флуктуаций дает наименьшее значение эффективной энергии активации.

Анализ флюктуограммы ПВХ (рис. 4) для частоты $1,5 \cdot 10^5$ Гц позволяет выделить два температурных интервала с аномалиями $U(\tau, T)$: первый 306–318 К со средней температурой 312 К и второй – 325–377 К с $T_{cp} = -351$ К. Такое изменение $U(\tau, T)$ в первом интервале связывают с размораживанием подвижности кинетических единиц, состоящих из боковых групп и атомов основной цепи, а во втором – с процессом α -релаксации. При повышенных частотах эти области смещены к более высоким температурам. Кроме того, появляются новые аномалии $U(\tau, T)$, заключенные между температурами 302–313 К для $f=3 \cdot 10^5$ Гц и 304–313 К – для $f=5 \cdot 10^5$ Гц. По данным работы [10], область β -релаксации ПВХ расположена в интервале 248–288 К, причем температуры проявления молекулярной подвижности зависят от физического поля, прикладываемого для получения отклика подсистемы полимера. Поскольку в рассматриваемом методе используется только температурное поле, имеется возможность наблюдать за размораживанием подвижности при соответствующих температурах как боковых групп, так и более крупных кинетических единиц. Об этом свидетельствует проявление области релаксации 302–313 К для $f=3 \cdot 10^5$ Гц, обусловленной более мелкими атомными группами, чем области 306–318 К для частоты $1,5 \cdot 10^5$ Гц и области 304–313 К для $f=5 \cdot 10^5$ Гц, связанной, очевидно, с процессом β -релаксации и сдвинутой к рассматриваемым температурам. На основе экспериментальных данных построена двойная корреляционная диаграмма (рис. 3), из которой получены значения энергии активации W : для процесса α -релаксации $W_\alpha = 70$ кДж/моль; для первого вторичного перехода ниже температуры стеклования $W = 46,7$ кДж/моль.

На флюктуограммах $U(\tau, T)$ для ПС (рис. 5) просматриваются два температурных интервала проявления молекулярной подвижности. Первый (в области от 297–300 до 308–333 К) обусловлен процессом β -релаксации [3, 10]. Необходимо заметить, что такой локальный процесс у ПС в электрических и магнитных полях при данных частотах и температурах не проявляется [10]. Указанная область изменения молекулярной подвижности при увеличении частоты измерений смещается в сторону более высоких температур. В ней можно выделить два участка, где происходит

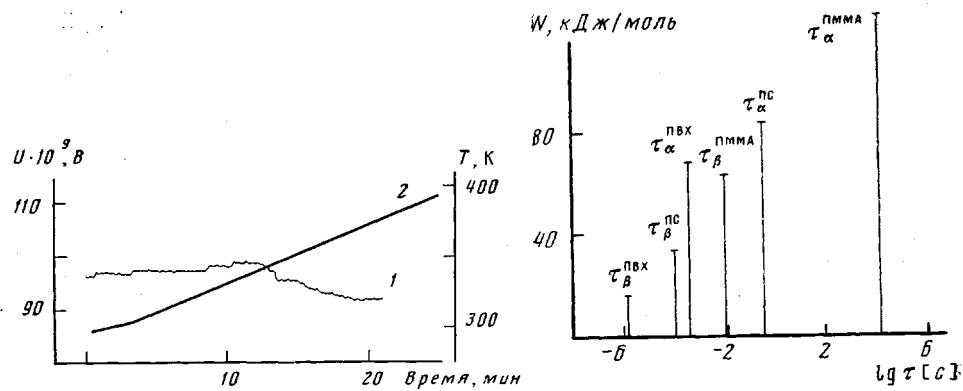


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Зависимость интенсивности электрических флюктуаций U (1) от времени при изменении температуры (2) для ПС на частоте $1,5 \cdot 10^5$ Гц

Рис. 6. Дискретный спектр наивероятнейших времен релаксации при 293 К с указанием распределения по значениям энергии активации процессов α - и β -релаксации ПММА, ПС и ПВХ

размораживание близких по размерам, но несколько отличных кинетических единиц. Для ПС процесс α -релаксации, судя по экспериментальным данным, начинается с температур, 323, 326 и 338 К для использованных частот. На всех флюктуограммах выделяется максимум, который также смещен в сторону более высоких температур при увеличении частоты измерений. Из двойной корреляционной диаграммы (рис. 3) для ПС получены следующие значения энергии активации в температурном поле: для процесса α -релаксации $W_\alpha = 84,7$ кДж/моль, для процесса β -релаксации $W_\beta = 35$ кДж/моль.

Сравнение зависимостей $\lg f(1/T)$ трех полимерных систем в области процессов α - и β -релаксации (различный наклон зависимостей $\lg f(1/T)$ и расположение по отношению к шкале обратных температур, соотношение для энергий активации $W_\alpha^{\text{ПММА}} > W_\alpha^{\text{ПС}} > W_\alpha^{\text{ПВХ}}$ свидетельствуют о чувствительности рассматриваемого метода электрических флюктуаций как к структуре полимерной системы, так и к проявлению молекулярной подвижности ее подсистем.

Наличие избыточных электрических флюктуаций указывает на существование структурной упорядоченности полимера на разных уровнях их

Значения температур T (К), частот f (Гц) и энергий активации W (кДж/моль) процесса α -релаксации ПВХ, ПС и ПММА по данным различных методов релаксационной спектрометрии

Полимер	T	$f \cdot 10^{-5}$	W	T	f	W	T	f	W
	метод электрических флюктуаций			механический метод			диэлектрический метод		
ПВХ	351	1,5	73,6	353	0,67	62,7	364	50	62,7
ПС	335	1,5	90,0	389	0,9	158,8	378	316	330,2
ПММА	355	1,5	119,5	363	4,8	334,4	354	10^3	459,8

Полимер	T	$f \cdot 10^{-5}$	W	T	f^*	W
	метод ЯМР			дилатометрический метод		
ПВХ	360	1	43,5	348	1	93,1
ПС	393	1	40,1	373	1	99,8
ПММА	343	1	50,6	376	1	100,6

* Экстраполяционное значение эффективной частоты, полученное для сегментального процесса из двойной корреляционной диаграммы $\lg f = 10^3/T$, $\lg \tau = T^*$ при $\lg f = 0$.

молекулярной организации. Фон электрических флуктуаций $U(\tau, T)$ – интегральная характеристика и отражает интенсивность теплового движения всех имеющихся кинетических единиц при данной температуре. По аномалиям изменения $U(\tau, T)$ (дифференциальный показатель) можно проследить за началом и концом соответствующего процесса релаксации. Диапазон проявления локальной и сегментальной подвижности хорошо коррелирует с данными других методов, хотя несколько отличается от них. По результатам частотных исследований электрических флуктуаций полимерной системы имеется возможность рассчитать количественные характеристики релаксационных переходов, причем только в температурных полях. Иллюстрацией сказанному может служить дискретный спектр наивероятнейших времен релаксации при 293 К с указанием распределения по значениям энергии активации процессов α - и β -релаксации (рис. 6) для ПММА, ПС и ПВХ, который показывает имеющееся различие в проявлении молекулярной подвижности всех трех полимеров. По сравнению с данными большинства других методов (таблица) [3, 13–16] величина энергии активации, например, α -процесса имеет несколько меньшее значение. Эту разницу можно объяснить спецификой подвижности кинетических единиц только в температурных полях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеленев Ю. В. В кн.: Прогнозирование физических свойств текстильных полимерных материалов. Московский текстильный ин-т, 1982, с. 3.
2. Зеленев Ю. В. В кн.: Современные проблемы физики релаксационных явлений. Воронеж, 1981, с. 95.
3. Бойер Р. Ф. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 11.
4. Релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бартенева Г. М. и Зеленева Ю. В. Л.: Химия, 1972, с. 25.
5. Эме Ф. Диэлектрические измерения. М.: Химия, 1967. 223 с.
6. Ивановский В. А. В кн.: Процессы релаксации в твердых телах: Матер. VII Всесоюз. конф. по механизмам релаксационных явлений в твердых телах. Воронеж, 1980, с. 162.
7. Зеленев Ю. В., Ивановский В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2136.
8. Ван дер Зил А. Шум. М.: Сов. радио, 1973. 22 с.
9. Левин М. Л., Рытов С. М. Теория равновесных флуктуаций в электродинамике. М.: Наука, 1967. 307 с.
10. Слободник Э. Б., Пирназаров М., Кирилин А. А. В кн.: Прогнозирование физических свойств текстильных полимерных материалов. Московский текстильный ин-т, 1982, с. 89.
11. О'Рейли Дж. М., Карац Ф. Е. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 81.
12. Черепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
13. Бойер Р. Ф. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 309.
14. Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1970. 247 с.
15. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983, с. 19.
16. Слихтер В. П. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 56.

Тамбовское высшее военное авиационное
инженерное училище им. Ф. Э. Дзержинского
Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Тамбовский всесоюзный научно-исследовательский
институт резинотехнического машиностроения

Поступила в редакцию
13.XI.1984

RELAXATIONAL PHENOMENA AND ELECTRICAL FLUCTUATIONS IN NONCRYSTALLINE POLYMERS

Zelenev Yu. V., Ivanovskii V. A., Minkin Ye. V.

Summary

The electrical fluctuations in PVC, PS and PMMA in the temperature region of manifestation of α - and β -relaxational processes have been studied. The activation energies of corresponding relaxational transitions and ranges of their manifestation have been determined. The structural nonordering of polymers under study results in appearance of excessive electrical fluctuations after defrosting of molecular mobility of various kinetic unities.