

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.199

**АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПО ВРЕМЕНАМ РЕЛАКСАЦИИ  
МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ  
ПО ДАННЫМ МЕТОДА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ  
ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ**

Мансимов С. А., Керимов М. К., Гезалов Х. Б., Коварский А. Л.

Предложена методика трансформации кривых термостимулированной деполяризации в распределении по временам релаксации молекуллярного движения в полимерах. Выполнен анализ ширины и формы распределений для  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационных процессов в ПММА.

В последние годы для исследования молекуллярной динамики в полимерах широко применяется метод термостимулированной деполяризации (ТСД) [1, 2]. ТСД относится к низкочастотным методам исследования; его рабочий интервал составляет  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  Гц. Одним из достоинств является высокая разрешающая способность, т. е. возможность разделять и проводить анализ релаксационных процессов, перекрывающихся в области высоких частот. Другим достоинством метода ТСД является возможность получения функций распределения по временам релаксации молекуллярного движения.

Для восстановления функций распределения из экспериментальных кривых ТСД применяют ряд методик, наиболее распространенными из которых являются фракционные и прямая трансформация кривой ТСД в график функции распределения по временам релаксации  $F(\tau)$ .

Фракционные методики (ФТСД) основаны на реализации экспериментальных условий, при которых в процессе разрядки участвуют узкие группы диполей с близкими значениями динамических характеристик [1–5]. В этом случае непрерывное распределение аппроксимируется дискретным набором монорелаксационных процессов.

Более простой и доступной является предложенная в работе [6] методика прямой трансформации кривой ТСД в функцию распределения по временам релаксации с помощью уравнений, связывающих значение тока с величиной  $\tau$  при данной температуре.

Метод трансформации позволяет получать намного больше экспериментальных точек для построения распределений, чем ФТСД, тогда как порядок приближений, используемых в рамках обеих методик, остается тем же. Ограничением подхода, предложенного в работе [6], является использование представлений, основанных на предположении о том, что распределение по  $\tau$  является следствием существования распределений либо по энергиям активации  $U$ , либо по частотному фактору  $A$  (так называемое одномерное распределение). В связи с этим возникает неопределенность в расчетах функции распределения по временам релаксации. Кроме того, при исследовании кинетики физических и химических процессов в полимерах, как правило, наблюдается зависимость между энергией активации и логарифмом частотного фактора – так называемый компенсационный эффект [7, 8].

Цель настоящей работы – развить методику трансформации, исключив необходимость использования приближения об одномерном распределении. С этой целью в работе проведен анализ распределений по временам релаксации  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационных процессов в ПММА.

Рассмотрим кратко физические основы метода ТСД и основные уравнения, необходимые для анализа функций распределения по  $\tau$ .

В случае, когда тепловое движение всех имеющихся в системе диполей характеризуется одним временем релаксации  $\tau$ , т. е. выполняется условие монорелаксационного процесса, справедливы следующие соотношения теории ТСД [1, 2].

Температурное изменение тока  $I(T)$  описывается уравнением

$$I(T) = -P_0 \tau^{-1} \exp \left[ -\frac{1}{b} \int_{T_c}^T \frac{dT}{\tau} \right] = -\frac{P_0}{A} \exp \left[ -\frac{U}{RT} - \frac{1}{bA} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{U}{RT} \right) dT \right] \quad (1)$$

Здесь  $P_0$  – начальная поляризация,  $b$  – скорость линейной развертки температуры,  $T_0$  – начальная температура,  $U$  – энергия активации,  $A$  – частотный фактор.

Ток ТСД достигает максимума при условии

$$\tau = RT_m^2/bU, \quad (2)$$

где  $T_m$  – температура в максимуме пика.

Уравнение (2) можно использовать для расчета времен релаксации при температуре максимума кривой ТСД, определив величину  $U$  одним из нескольких способов. Например, по температурному сдвигу максимума на кривых ТСД, полученных при различных скоростях нагревания ( $b_1, b_2$ )

$$U = [R/(T_{m2}^{-1} - T_{m1}^{-1})] \ln (b_1 T_{m2}^2 / b_2 T_{m1}^2) \quad (3)$$

Или по начальному участку кривой ТСД, используя соотношение, полученное из уравнения (1)

$$\ln I(T) \approx \text{const} - U/RT \quad (4)$$

Можно также определить  $U$  по полуширине пика  $\Delta T$

$$U \approx 2,5RT_m^2/\Delta T \quad (5)$$

Для расчета времен релаксации в любой точке кривой ТСД используется выражение

$$\tau = P(t)/I(t), \quad (6)$$

где  $P(t), I(t)$  – остаточная поляризация и ток в момент времени  $t$ . Ток в максимуме кривой ТСД связан с числом диполей  $N$ , участвующих в процессе релаксации, соотношением

$$I_m = EN\mu^2Ub/3eR^2T_m^3, \quad (7)$$

где  $E$  – напряженность поляризующего поля,  $\mu$  – дипольный момент. Кривые ТСД для систем с широким распределением по временам релаксации, к которым относятся полимеры, являются огибающей (суммой) множества узких пиков от групп диполей, различающихся временами релаксации  $\tau$ , и описываются уравнением

$$I(T) = -P_0 \int_0^\infty \frac{F(\tau)}{\tau} \exp \left[ -b^{-1} \int_{T_0}^T \frac{dT}{\tau} \right] d\tau \quad (8)$$

( $F(\tau)$  – функция распределения по временам релаксации).

Ясно, что уравнения (1), (4)–(6) неприменимы для обработки данных для систем с распределением по динамическим параметрам. Остаются справедливыми только уравнения (2) и (3) для оценки наиболее вероятных значений  $\tau$  и  $U$ , поскольку максимум экспериментальной кривой ТСД, как правило, совпадает с максимумом функции распределения [9].

Смысл подхода используемого в настоящей работе для получения значений  $F(\tau)$ , состоит в том, что времена релаксации в максимумах пиков монорелаксационных процессов, сумма которых дает экспериментальную кривую ТСД, принимаются равными, а различия в положении этих максимумов на шкале температур обусловлены различиями в  $U$  и  $A$ . Условие равенства времен релаксации в максимумах индивидуальных пиков следует из анализа уравнения (6). Поскольку остаточная поляризация определяется площадью под кривой ТСД, для точки максимума она пропорциональна произведению тока на половину ширины пика  $\tau$ , следовательно, время релаксации в максимуме зависит только от ширины пика ( $b = \text{const}$ ). Таким образом, для узких пиков индивидуальных релаксационных процессов величину  $\tau$  можно считать постоянной. Это условие подтверждается анализом данных по ФТСД. Так, значения  $\tau$  в максимумах фракционных пиков в области  $T_c$  ПС различаются не более, чем в 1,5 раза [5]. Из условия постоянства времен релаксации в максимумах пиков индивидуальных релаксационных процессов следует, что для каждой точки на кривой ТСД отношение, выражаемое уравнением (9), остается постоянным

$$U/T^2 = \text{const} \quad (9)$$

Это уравнение позволяет трансформировать ось температур в ось энергий, если известна величина  $\text{const}$ . В настоящей работе эту величину определяли по сдвигу максимума общего пика ТСД при разных скоростях нагревания, используя уравнение (3).

По поводу применимости уравнения (9) к реальным полимерным системам можно привести следующие соображения. Во-первых, экспериментальные зависимости энергии активации от температуры максимумов токов фракционной ТСД в полимерах близки к параболическим [5]. Во-вторых, кривая ТСД в области  $T_c$  полимеров является фактически кривой распределения по температурам стеклования [10]. Поэтому для проверки справедливости выражения (10) его следует сопоставить с эмпирическими зависимостями  $U = f(T_c)$ , представленными в обзоре [11]. Как показывает анализ, зависимости  $U$  от  $T_c^2$  для многих полимерных систем близки к линейным. Эти факты дают основание считать условие (10) справедливым для полимерных систем.

Распределения по  $\tau$  при любой температуре легко получить используя соотноше-

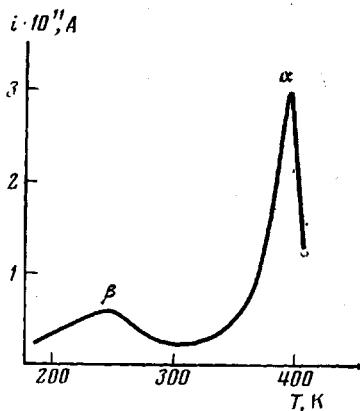


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости токов ТСД в области  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов в ПММА.  
Скорость нагревания 4 град/мин

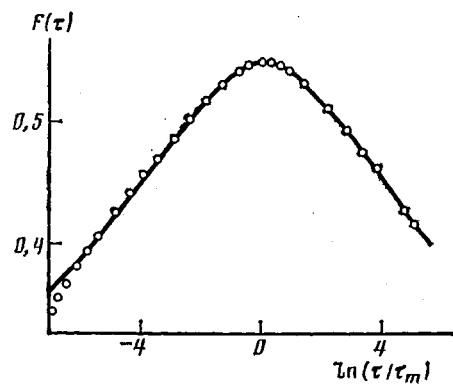


Рис. 2

Рис. 2. Распределение по временам релаксации  $\beta$ -процесса в ПММА при 248 К. Сплошная линия – распределение Коула – Коула с  $m=0,33$

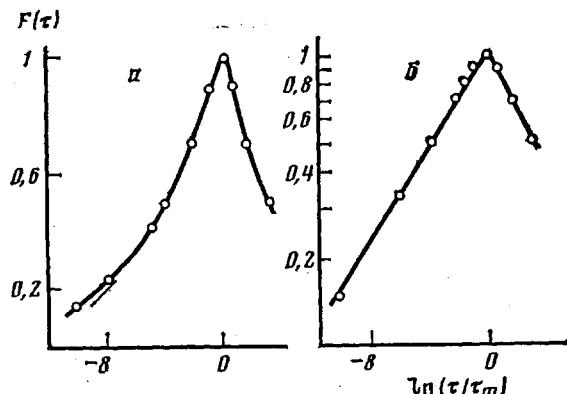


Рис. 3. Распределение по  $\alpha$ -релаксации в ПММА в обычных (а) и полулогарифмических координатах (б) при 396 К

ния (2), (9) и уравнение Аррениуса. Число частиц в ансамблях согласно выражениям (7) и (9) определяется соотношением  $N=IT$ .

В работе использовали атактический ПММА с  $M=1,4 \cdot 10^5$ . Образцы в виде дисков диаметром 22 мм вырезали из пленок, полученных прессованием. Максимальное отклонение толщины образцов от средней величины составляло 5%. Электро проводящее 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  $10^{-15}$  А), двух самописцев для регистрации температурной зависимости тока и температурного режима. Конструкция камеры описана в работе [4]. Поляризацию образцов проводили в электрическом поле напряженностью 10 кВ/см в течение 20 мин при 150°. Скорость линейного нагревания составляла 2, 4, 6 и 12 град/мин.

Рассмотрим результаты применения изложенной выше методики расчета функций распределения для обработки экспериментальных данных, полученных для ПММА. Температурные зависимости тока ТСД в ПММА состоят из двух пиков с максимумами при 396 и 248 К, обусловленных процессами  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации (рис. 1). Значения const в уравнении (9), определенные по соотношению (3), составляют 2,26 Дж/моль·К<sup>2</sup> для  $\alpha$ -процесса и 1,09 Дж/моль·К<sup>2</sup> для  $\beta$ -процесса. Функции распределения по временам релаксации  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов при температурах максимумов приведены на рис. 2 и 3. Видно, что форма этих распределений различна: кривая распределения для  $\beta$ -релаксации является более пологой. Оба распределения не удается описать одним и тем же аналитическим выражением. Выполненный в настоящей работе анализ показал, что  $F(\tau)$  для  $\beta$ -процесса хорошо описывается функцией Коула – Коула [1]

$$f(u) = \sin(m\pi)/2\pi \{ \text{ch}(mu) + \cos(m\pi) \},$$

где  $u = \ln(\tau/\tau_m)$ ,  $m$  – параметр распределения.

Величина  $m$  составляет 0,33. По данным, полученным в работе [12] при исследовании ПММА методом диэлектрической релаксации, величина  $m$  уменьшается с 0,5 до 0,42 при понижении температуры с 413 до 323 К. Учитывая, что данные метода ТСД для  $\beta$ -процесса относятся к более низкой температуре (248 К), корреляцию значений  $m$ , полученных обоими методами, можно считать удовлетворительной.

Для описания распределений по временам релаксации  $\alpha$ -процесса в настоящей работе использовали экспоненциальную функцию вида

$$F(\tau) = \begin{cases} C \exp \frac{\ln \tau - \ln \tau_m}{a^-} & \text{при } \tau < \tau_m \\ C \exp \frac{\ln \tau - \ln \tau_m}{a^+} & \text{при } \tau > \tau_m, \end{cases} \quad (10)$$

где  $a^-$  и  $a^+$  – половина ширины распределения на  $1/e$  части высоты (рис. 3) в области  $\tau < \tau_m$  и  $\tau > \tau_m$  соответственно. Как следует из рис. 3, экспериментальные распределения  $F(\tau)$  в логарифмических координатах трансформируются в треугольные. Незначительные отклонения экспериментальных точек от зависимостей (10) наблюдаются лишь у вершины. Полная ширина распределений для  $\alpha$ -процесса ( $a^- + a^+$ ) составляет 8,5 (по шкале натуральных логарифмов). Отношение равно 1,3, т. е. распределение мало отличается от симметричного. Показано [10], что распределения по временам релаксации  $\alpha$ -процесса в полимерах могут быть одинаково успешно описаны экспериментальной функцией (10) и функцией Гавриллиака – Негами. Преимуществами уравнений (10) для описания колоколообразных распределений являются возможность их применения для симметричных и несимметричных распределений, простота расчета характеристических параметров – средних значений, ширины и асимметрии, а также графических построений функций по этим параметрам.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что предложенная в настоящей работе методика обработки кривых терmostимулированной деполяризации может успешно использоваться для получения функций распределения по временам релаксации молекулярного движения в полимерах.

Возможные причины различий формы распределений для  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов и их механизмы рассмотрены в работе [14].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Van Turnhout J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam: Elsevier, 1975. 475 p.
2. Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
3. Hino T. J. Appl. Phys. Japan, 1973, v. 12, № 4, p. 611.
4. Kovarskii A. L., Saprygin V. N. Polymer, 1982, v. 23, Suppl., p. 974.
5. Коварский А. Л., Сапрыгин В. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1949.
6. Pfister G., Abkovitz M. A. J. Appl. Phys., 1974, v. 45, № 3, p. 1001.
7. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.
8. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
9. Solonov N. A., Poneusy Ch. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 6, p. 969.
10. Kovarskii A. L., Mansimov S. A., Buchachenko A. L. Polymer, 1986, № 7.
11. Boyer R. F. Transitions and Relaxations in Amorphous and Semicrystalline Organic Polymers in Encyclopedia of Polymer Science and Technology Supplement. N. Y.: Wiley, 1977, p. 745.
12. Ishida Y., Yamafuji K. Kolloid. Z. und Z. für Polymere, 1961, B. 177, № 2, S. 97.
13. Kryszecki M., Zielinski M., Sapieha S. Polymer, 1976, v. 17, № 1, p. 212.
14. Мансимов С. А., Коварский А. Л., Керимов М. К. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 9, с. 2000.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7.1.1986

## ANALYSIS OF RELAXATION TIMES DISTRIBUTION FOR MOLECULAR MOTION IN POLYMERS FROM THE DATA OF THERMOTIMULATED DEPOLARIZATION METHOD

Mansimov S. A., Kerimov M. K., Gezalov Kh. B., Kovarskii A. L.

### Summary

The technique of transformation of thermostimulated depolarization curves in the relaxation times distribution of molecular motion in polymers is proposed. The width and shape of distributions for  $\alpha$ - and  $\beta$ -relaxational processes in PMMA have been analysed.