

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ОБЪЕМАМ АКТИВАЦИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ**

Мансимов С. А., Коварский А. Л., Керимов М. К.

На основании данных, полученных методом термостимулированной деполяризации при гидростатических давлениях до 200 МПа, выполнен анализ объемов активации и распределений по объемам активации для  $\alpha$ -релаксационных процессов в ПВХ, ПВА, ПММА, ПХТФЭ и найлоне 6, а также для  $\beta$ -процесса в ПММА.

Исследование времен релаксации  $\tau$  молекулярных движений в широком интервале гидростатических давлений  $p$  дает возможность определить важный параметр – объем активации  $V^* = RT \left( \frac{\partial \ln \tau}{\partial p} \right)$ , характеризующий минимальный объем флюктуационной «дырки» вблизи кинетической единицы, необходимой для ее движения. Объем активации является одним из немногих экспериментальных параметров, позволяющих оценить размеры кинетических единиц макромолекул и масштабы их движения [1]. Значения  $V^*$  для сегментального движения в некоторых полимерах определены методами диэлектрической релаксации [2], фотонной корреляционной спектроскопии [3, 4]. В этих работах получены средние значения  $V^*$  без учета распределения по временам релаксации и объемам активации. Анализ функций распределения по  $V^*$  дает важную информацию о степени структурно-динамической неоднородности полимеров.

В настоящей работе получены распределения по объемам активации на основании анализа токов термостимулированной деполяризации (ТСД) в интервале гидростатических давлений до 200 МПа в области  $T_c$  ( $\alpha$ -релаксационный процесс) ПВХ, ПММА, ПВА, ПХТФЭ, найлоне 6, а также в области  $T < T_c$  ( $\beta$ -релаксация) для ПММА.

Использовали промышленные образцы полимеров без предварительной очистки. Образцы имели вид дисков с диаметром 22 мм и толщиной 50–100 мкм, которые получали прессованием. Отклонение толщины от среднего значения не превышало 5%. Электропроводящее покрытие на образцах ПВА, ПВХ и ПММА создавали напылением алюминия в вакууме, а на образцах ПХТФЭ и найлона 6 напрессовывали тонкую алюминиевую фольгу. Различия в способах нанесения покрытий обусловлены их различной адгезией к поверхности полимера. Поляризацию образцов проводили в постоянном электрическом поле напряженностью 10 кВ/см в течение 15 мин при нормальном давлении и температуре  $T_c = 30^\circ\text{C}$ . Скорость охлаждения образцов в электрическом поле составляла 7 град/мин.

Для регистрации токов ТСД была изготовлена камера высокого давления. Камера состояла из высокопрочного стального корпуса и двух резьбовых заглушек с шестью конусными электропроводами и оснащена обогреваемыми электродами с вмонтированными в них термопарой и платиновым термометром сопротивления. Камеру соединяли с жидкостным компрессором с помощью стального капилляра. В качестве передающей давление жидкости использовали трансформаторное масло. Давление в системе измеряли внешним манометром и поддерживали с точностью не менее 5%. Линейное нагревание осуществляли с помощью программируемого регулятора температур. Использовали скорости нагревания 2, 4, 6, 12 град/мин.

Кривые ТСД образцов, записанные в среде масла и на воздухе, полностью совпадали. Нанесение металла на поверхность образцов предотвращало их пластификацию рабочей жидкостью. Не было обнаружено изменений в кривых ТСД, записанных до и после выдержки образцов при давлениях до 200 МПа в интервале температур 293–450 К в течение 30 мин.

Методика, используемая в настоящей работе для расчета функций распределения по объемам активации, состоит в следующем.

Согласно теории [5, 6], ток ТСД в монорелаксационном процессе достигает максимума при условии

$$\tau = RT_m^2/bU, \quad (1)$$

где  $T_m$  – температура максимума пика,  $\tau$  – время релаксации,  $b$  – скорость нагревания,  $U$  – энергия активации. Уравнение (1) можно использовать для расчета времен релаксации при температуре максимума кривой ТСД, определив величину  $U$  по температурному сдвигу максимума на кривых ТСД, полученных при различных скоростях нагревания

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

Если существует распределение по динамическим параметрам, каждой температуре под кривой ТСД соответствуют собственные значения  $U$  и  $\tau$ . В этом случае кривые ТСД можно представить в виде огибающей множества узких пиков монорелаксационных процессов [7].

Отметим, что для оценки наиболее вероятных значений  $\tau$  и  $U$  можно использовать уравнения (1) и (2), поскольку максимумы экспериментальной кривой ТСД.

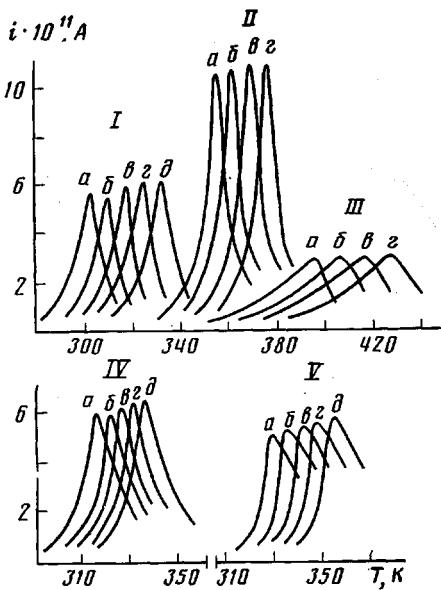


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости тока ТСД от температуры в области  $T_c$  для ПВА (I), ПВХ (II), ПММА (III), найлона 6 (IV) и ПХТФЭ (V) при давлении 0,1 (a), 50 (b), 100 (c), 150 (z) и 200 МПа (d).  $\dot{b}=4$  град/мин.

Рис. 2. Зависимость отношения  $(T_m^p/T_m^0)^2 - 1$  от давления для  $\alpha$ -процесса в ПММА (1), ПВА (2), ПВХ (3), ПХТФЭ (4), найлоне 6 (5) и  $\beta$ -процесса в ПММА (6)

как правило, совпадают с максимумами функций распределения по динамическим параметрам [8]. Показано [9], что для расчета  $U$  в любой точке кривой ТСД справедливо соотношение

$$U = \frac{U_m}{T_m^2} T^2, \quad (3)$$

где  $U_m$  и  $T_m$  – значения  $U$  и  $T$  в максимуме общего пика ТСД.

Для расчета объемов активации  $V^*$  использовали уравнение Френкеля – Эйринга:

$$\tau^p = \tau^0 \exp \frac{pV^*}{RT} = A \exp \left( \frac{U^0 + pV^*}{RT} \right) \quad (4)$$

Здесь  $\tau^p$  – время релаксации при давлении  $p$ ,  $A$  – частотный фактор,  $U^0$  и  $\tau^0$  – значения энергии активации и времени релаксации при  $p=0$ .

Согласно уравнению (4), внешнее давление приводит к увеличению времени релаксации в результате увеличения энергии активации процесса на величину  $pV^*$ , представляющую собой энергию образования активационного объема.

Наиболее вероятное значение  $V_m^*$  можно определить тремя путями.

1. По увеличению с давлением наиболее вероятного значения кажущейся энергии активации, рассчитанного по уравнению (2). Следует отметить, однако, что при значениях  $V_m^*=100-400$  см<sup>3</sup>/моль, характерных для сегментального движения, и давлении  $\leq 200$  МПа величина  $pV^*$  составляет 10–20% от среднего значения  $U$ , что близко к ошибке эксперимента.

2. По изменению с давлением времени релаксации при  $T=\text{const}$ , используя уравнение (4). Принимая во внимание тот факт, что максимум кривой ТСД сдвигается с давлением, т. е.  $T_m=f(p)$ , необходимо значения  $\tau$  в максимуме пика экстраполировать к одной температуре (например к температуре максимума при  $p=0$ ).

3. Используя выражение для максимума кривой ТСД. Из уравнений (1) и (4) следует

$$\tau^p = R(T_m^p)^2 / b(U^0 + pV^*)$$

Принимая, что сдвиг максимумов пиков ТСД при внешнем давлении обусловлен увеличением энергии активации процесса релаксации на величину  $pV^*$  при постоянном значении времени релаксации в максимуме  $\tau$  [9], можно записать  $(T_m^p)^2/(U^0 + pV^*) = (T_m^0)^2/U_0$ . Отсюда

$$(T_m^p/T_m^0)^2 - 1 = (V^*/U^0)p \quad (5)$$

Таким образом, наиболее вероятное значение объема активации легко определить из угла наклона зависимостей  $(T_m^p)^2/(T_m^0)^2$  от  $p$ . В настоящей работе использовали третий способ расчета  $V^*$ .

Чтобы получить распределения по объемам активации  $F(V^*)$ , необходимо опре-

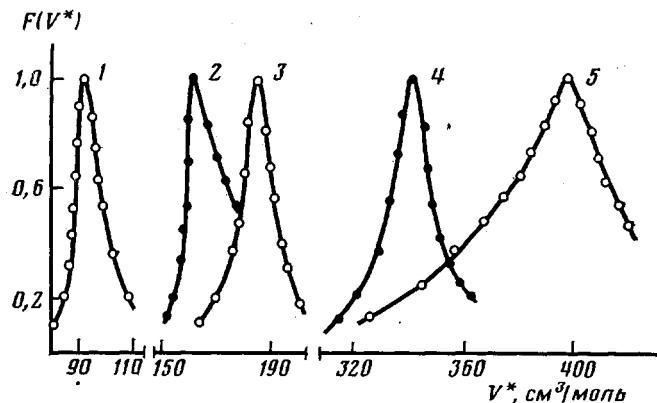


Рис. 3. Распределения по объемам активации  $\alpha$ -процесса.  
Здесь и на рис. 4: 1 — нейлон 6, 2 — ПХТФЭ, 3 — ПВА, 4 —  
ПВХ, 5 — ПММА

делить значения  $V^*$  и число релаксаторов  $N$  в различных точках кривой ТСД, т. е. кривую ТСД трансформировать в кривую распределения по  $V^*$ . Число диполей, участвующих в процессе релаксации, связано с величиной тока в максимуме кривой ТСД  $I_m$  соотношением

$$N = 3eR^2T_m^3I_m/E\mu^2Ub, \quad (6)$$

где  $E$  — напряженность поляризующего поля,  $\mu$  — дипольный момент.

Используя уравнения (3), (5) и (6), легко получить функцию распределения по  $V^*$ .

Температурные зависимости тока ТСД вблизи  $T_c$  пяти исследованных полимеров представляют собой плавные пики с одним максимумом, не имеющие заметного перекрытия с пиками других релаксационных процессов (рис. 1). Температура максимума  $\beta$ -пика в ПММА составляет 248 К.

Всестороннее сжатие полимеров приводит к смещению пиков ТСД в область высоких температур (рис. 1). Значения  $dT_m/dp$ , представленные в таблице, согласуются с данными других методов [10]. Барические зависимости температур максимумов хорошо описываются уравнением (5) (рис. 2). Объемы активации  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационных процессов, рассчитанные с использованием наиболее вероятных значений энергии активации, представлены в таблице. Полученные значения  $V^*$  для  $\alpha$ -процесса лежат в интервале 93–462 см<sup>3</sup>/моль и согласуются с результатами, полученными методом диэлектрической релаксации в переменных полях. Так, по данным работы [2], объем активации релаксационного процесса в области стеклования ПВХ равен 321 см<sup>3</sup>/моль, а для ПВА  $V^* = 139$  см<sup>3</sup>/моль; объем активации  $\beta$ -процесса в ПММА составляет 22 см<sup>3</sup>/моль.

Полученные функции распределения по  $V^*$   $\alpha$ -релаксации представлены на рис. 3. Видно, что они имеют колоколообразную форму, а их ширина и асимметрия зависят от полимера. Как показывает анализ, эти распределения можно достаточно удовлетворительно описать экспоненциальными уравнениями вида

$$F(V^*) = \begin{cases} C \exp \frac{V^* - V_m^*}{a^-} & \text{при } V^* < V_m^* \\ C \exp \frac{V^* - V_m^*}{a^+} & \text{при } V^* > V_m^* \end{cases} \quad (7)$$

Значения температур максимумов  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиков  $T_m$ , энергий  $U_m$  и объемов  $V_m^*$  активации, а также параметров распределений по объемам активации в полимерах

Полимер	Процесс	$T_m$ , К	$dT_m/dp$ , К/МПа	$U_m$ , кДж/моль	$V_m^*$	$a^-$	$a^+$	$a^- + a^+$		
									см <sup>3</sup> /моль	
ПВХ	$\alpha$	356	0,14	422	342	13	12	25		
ПВА	$\alpha$	303	0,15	182	186	9,5	8,5	18		
ПММА	$\alpha$	396	0,22	355	398	38	29	67		
ПХТФЭ	$\beta$	248	0,04	67	22	—	—	—		
Нейлон 6	$\alpha$	316	0,10	150	93	5	24	29	0,2	0,5

Примечание. Для величин  $T_m$  ошибка составляет  $\pm 2$  К; для  $U_m$  и  $V_m^*$  — 10%; для  $a^-$ ,  $a^+$  и  $a^- + a^+$  — 2%.

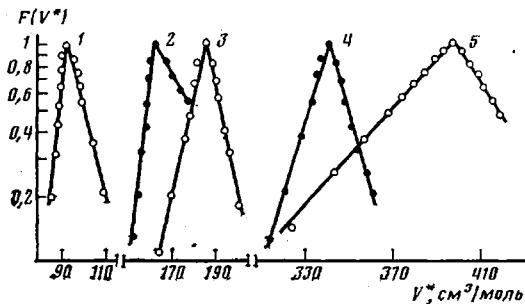


Рис. 4

Рис. 4. Распределения по  $V^*$  в полулогарифмических координатах

Рис. 5. Распределения по  $V^*$  для  $\beta$ -процесса в ПММА. Сплошная линия — функция Коула — Коула с  $m=0,11$

Здесь  $V_m^*$  — значение  $V^*$  в максимуме распределения,  $a^-$  и  $a^+$  — половина ширины распределения на  $1/e$  части высоты в области  $V^* < V_m^*$  и  $V^* > V_m^*$  соответственно (рис. 4). Согласно уравнению (7), распределения по  $V^*$  в полулогарифмических координатах должны трансформироваться в треугольные. Из рис. 4 видно, что незначительные отклонения экспериментальных точек от зависимостей (7) наблюдаются лишь у вершины. Значения  $a^-$  и  $a^+$  для исследованных полимеров приведены в таблице. Из этих данных следует, что полная ширина этих распределений  $a^- + a^+$  составляет 10–20% от наиболее вероятного значения объема активации (ошибка в определении значений  $a^-$  и  $a^+$  не превышает 2%). Различия в ширинах распределений свидетельствуют, по-видимому, о степени структурной неоднородности аморфных областей указанных полимеров.

Для оценки асимметрии распределений использовали отношение  $a^-/a^+$  (таблица). Для аморфных ПВХ, ПВА и ПММА распределения близки к симметричным, поскольку параметр асимметрии  $a^-/a^+$  мало отличается от единицы. В кристаллических полимерах ПХТФЭ и найлоне 6 распределения по  $V^*$  имеют более пологую ветвь в области  $V^* > V_m^*$ , чем в области  $V^* < V_m^*$ . Объясняется это, вероятно, тем, что в кристаллических полимерах имеется значительная доля аморфных областей с упаковкой цепей, близкой к упаковке кристаллической формы.

Распределение по объемам активации  $\beta$ -процесса в ПММА представлено на рис. 5. Наиболее вероятное значение  $V_m^*$  составляет  $22 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что значительно меньше, чем  $V_m^*$  для  $\alpha$ -релаксационного процесса. Ширина распределения  $F(V^*)$  для  $\beta$ -процесса (на  $1/e$  части высоты) составляет  $\sim 40\%$  от наиболее вероятного значения  $V^*$ , что приблизительно в 2 раза больше, чем ширина  $F(V^*)$  для  $\alpha$ -процесса в том же полимере.

Это распределение отличается по форме от  $F(V^*)$  для  $\alpha$ -релаксационных процессов; оно не описывается функциями (7). Как следует из рис. 5, распределение по  $V^*$  для  $\beta$ -процесса можно описать функцией Коула — Коула

$$f(u) = \frac{\sin m\pi}{2\pi[\cosh mu + \cos m\pi]},$$

где  $m$  — параметр распределения,  $u = \frac{V^* - V_m^*}{V_m^*} \cdot 100$ .

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -релаксационным процессам в полимерах свойственны распределения по активационным объемам. Наиболее вероятные значения  $V_m^*$   $\alpha$ -процессов существенно больше, чем для  $\beta$ -процессов, что указывает на различия в масштабах вращательного движения кинетических элементов, участвующих в этих процессах.

Процессы  $\alpha$ -релаксации в аморфных полимерах (ПВХ, ПВА, ПММА) характеризуются близкими к симметричным распределениями по  $V^*$ . В кристаллических полимерах — найлоне 6 и ПХТФЭ эти распределения асимметричны и имеют более пологую ветвь в области высоких  $V^*$ . Как было показано методом спиновых зондов [1], объемы активации вращательного движения частиц зависят как от их размера, так и от коэффициента сжимаемости полимера. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что существование распределений по  $V^*$  является следствием распределений по размерам кинетических элементов и коэффициентам сжимаемости. Оба фактора определяются структурной неоднородностью среды. Отсюда следует, что асимметрия распределений по  $V^*$  в кристаллических полимерах является следствием существования значительной доли плотноупакованных аморфных прослоек.

Распределение  $F(V^*)$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов различаются шириной и формой и описываются разными аналитическими выражениями. Для  $\alpha$ -процесса это экспоненциальные уравнения (7), а для  $\beta$ -процесса — функция Коула — Коула (ПММА). Для объяснения причин этих особенностей рассмотрим данные о природе  $\alpha$ ,  $\beta$ -процессов. Результаты, полученные в последние годы при исследовании полимеров и стекло-

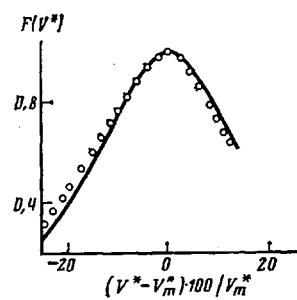


Рис. 5

щихся жидкостей, показали, что в обоих релаксационных процессах участвуют одни и те же кинетические единицы [11–13]. Различия в частотах и активационных параметрах  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов связывают с кооперативным движением сегментов цепи в  $\alpha$ -процессе и структурно-динамической неоднородностью органических стекол.

Показано также, что эти различия могут быть связаны с различием в амплитудах вращательного движения кинетических единиц: процесс  $\beta$ -релаксации обусловлен малоамплитудным вращательным движением релаксаторов, тогда как  $\alpha$ -процесс связан с их переориентацией на большие углы [14]. Кооперативное размораживание указанных крупноамплитудных движений и лежит в основе процесса расстекловывания.

Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что структурные перестройки, сопровождающие переход от стеклообразного к высокоэластическому состоянию и приводящие к резкому увеличению амплитуд вращательных сегментальных движений, вызывают сужение функций распределения по активационным параметрам и изменение их формы. Отметим, что аналогичные различия формы и ширины наблюдаются для распределений по временам релаксации  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов [15].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коварский А. Л. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 29, № 7, с. 1347.
2. Saito S., Sasabe H., Nakajima T., Jada K. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 7, p. 1297.
3. Patterson S. D., Carroll P. J., Stevens J. R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1983, v. 21, p. 605.
4. Fytas G., Meier G., Patkowski A., Dörflmuller Th. Colloid. and Polymer Sci., 1982, v. 260, № 10, p. 949.
5. Электреты/Под ред. Сесслера Г. М.: Мир, 1983. 486 с.
6. Лущайкин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
7. Pfister G., Abkowitz M. A. J. Appl. Phys., 1974, v. 45, № 3, p. 1001.
8. Solonov H. A., Ponevsky Ch. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 6, p. 969.
9. Kovarskii A. L., Mansimov S. A., Buzachenko A. L. Polymer, 1986, № 7.
10. Айнбандер С. Б., Тюнина Э. Л., Цируле К. И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981. 232 с.
11. Johari G. P., Goldstein M. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, № 6, p. 2372.
12. Берштейн В. А., Егоров В. М. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 11, с. 2440.
13. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 11, с. 2451.
14. Коварский А. Л., Мансимов С. А., Бучаченко А. Л. Докл. АН СССР, 1986, т. 291, № 6.
15. Мансимов С. А., Керимов Н. К., Гезалов Х. Б., Коварский А. Л. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 9, с. 1996.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7.I.1986

#### ACTIVATION VOLUMES DISTRIBUTION FOR RELAXATIONAL PROCESSES IN POLYMERS

Mansimov S. A., Kovarskii A. L., Kerimov M. K.

#### Summary

The activation volumes and their distributions for  $\alpha$ -relaxational processes in PVC, PVA, PMMA, PTFCE and nylon 6 and for the  $\beta$ -process in PMMA are analysed basing on the data obtained by the thermostimulated polarization method under hydrostatic pressures up to 200 MPa.