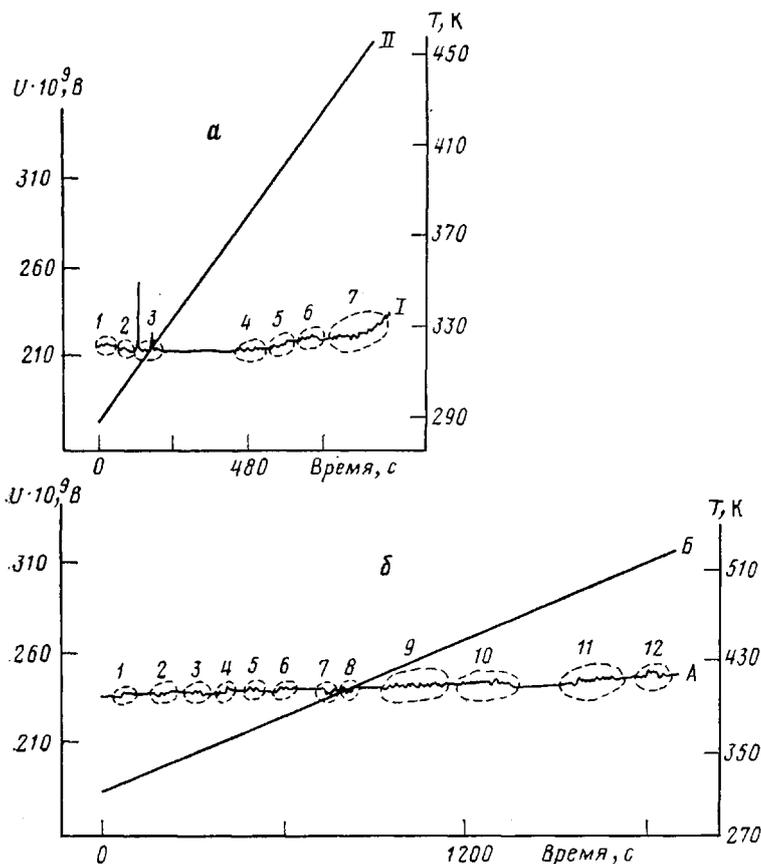


ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФЛУКТУАЦИИ ПРИ ПРОЯВЛЕНИИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ

Зеленев Ю. В., Ивановский В. А.

ПВДФ — кристаллический полимер весьма специфического строения. Известно, что его кристаллиты могут иметь исходную α -форму (моноклинная сингония, *транс-гош*-конформация), β -форму (орторомбическая сингония, *транс-транс*-конформация) и γ -форму [1, 2]. Переход из одной формы в другую возможен как при механической ориентации, так и при термообработке [2]. Температуры плавления α - и β -модификации ПВДФ



Электрические флуктуации в ПВДФ в неполяризованном (а) и поляризованном образцах (б): I–12 – области аномального изменения флуктуационного напряжения $U(t, T)$; I – изменение напряжения, II – изменение температуры T во времени t

различны: $T_{пл}^{\alpha}=438 К$, $T_{пл}^{\beta}=453 К$. Такая сложная структура ПВДФ обуславливает и специфику проявления его молекулярной подвижности. В настоящей работе последняя исследована методом электрических флуктуаций [3, 4], позволяющим устанавливать тонкую структуру процессов релаксации только в температурном поле при отсутствии силовых воздействий.

Исследовали поляризованные и неполяризованные образцы ПВДФ диаметром $20 \cdot 10^{-3}$ м и толщиной 14 и 40 мкм. Полимер помещался в ем-

костной первичный измерительный преобразователь. Из-за большого значения диэлектрической проницаемости ϵ' ПВДФ потенциальный электрод преобразователя имел диаметр $3 \cdot 10^{-3}$ м. При линейном повышении температуры T со скоростью $w^+ = 0,1$ град/с в интервале 293–520 К на частоте $f = 1,5 \cdot 10^5$ Гц и в полосе $\Delta f = 10^3$ Гц регистрировалось изменение напряжения электрических флуктуаций U ПВДФ во времени t . На полученных флюктограммах $U(t, T)$ выделялись аномалии изменения флуктуационного напряжения, связанные с проявлением молекулярной подвижности (рисунки). Результаты обработки флюктограмм ПВДФ сведены в таблицу.

Температурные интервалы * проявления молекулярной подвижности в ПВДФ

Аномалия $U(t, T)$	$T_{\text{мин}}$	$T_{\text{ср}}$	$T_{\text{макс}}$	ΔT
Неполяризованный образец				
1	294	298	302	8
2	312	314,5	317	5
3	326	334,5	343	17
4	405	409	413	8
5	416	420	424	8
6	425	429	433	8
7	435	444	453	18
Поляризованный образец				
1	293	297	301	8
2	303	313	323	20
3	329	335,5	342	13
4	346	356	366	20
5	369	371	373	4
6	382	388,5	395	13
7	397	400	403	6
8	403	408	413	10
9	413	416	419	6
10	434	441	448	14
11	453	461	469	16
12	491	503,5	516	25

* В градусах Кельвина.

Здесь $T_{\text{мин}}$, $T_{\text{макс}}$, $T_{\text{ср}}$ и ΔT — соответственно минимальная, максимальная, средняя температуры аномалий флуктуационного напряжения и температурный интервал их проявления

$$T_{\text{ср}} = 0,5(T_{\text{мин}} + T_{\text{макс}}).$$

Из полученных данных следует, что по сравнению с неполяризованным образцом у поляризованного возникают новые области, где проявляется изменение молекулярной подвижности ПВДФ. Полностью совпадают первые три температурные области проявления аномалий $U(t, T)$. В диапазоне 293–343 К, по данным электретно-термического анализа, проявляются [1, 5] переходы при 297, 313 и 338 К; по результатам динамических механических измерений [2, 6] можно говорить о переходах при 308 и 325 К; по изменению скорости звука [6] — о переходах при 316 и 322 К. Диэлектрические измерения [7] указывают на переход при 333 К. Теоретический анализ [4] $U(t, T)$ и сопоставление данных флуктуационного эксперимента с результатами традиционных методов исследования релаксационных явлений позволяют утверждать, что наблюдаемые аномалии $U(t, T)$ на фоне общего уровня флуктуационного напряжения отражают тонкую структуру процессов молекулярной подвижности полимеров.

При повышенных температурах аномалии $U(t, T)$ неполяризованного образца (4–7) соответствуют аномалиям $U(t, T)$ поляризованного (8–11). По данным других методов релаксационной спектроскопии этих переходов не наблюдается. Можно лишь указать на области проявления молекулярных движений ПВДФ при 375 (акустические измерения [6]), при 351 и 383 К (динамические механические испытания [2, 6]), при 373 и 394 К (электретно-термический анализ [1, 5]). Все имеющиеся переходы обусловлены подвижностью в кристаллитах. Особенно выделяются аномалии $U(t, T)$ неполяризованного (6, 7) и поляризованного (11, 12) образцов ПВДФ, связанные с плавлением различных кристаллических форм.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Луцкейкин Г. А.* Полимерные электреты. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1984. 184 с.
2. *Феклина Л. И., Зеленов Ю. В., Барановский В. М.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1571.
3. *Зеленов Ю. В., Ивановский В. А.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2136.
4. *Зеленов Ю. В., Ивановский В. А., Быков А. А.* В кн.: Математические методы для исследования полимеров и биополимеров. Пушкино: НИЦБИ АН СССР, 1985, с. 97.
5. *Джуманбаев Х.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Ташкент: Отдел теплофизики АН УзССР, 1984. 22 с.
6. *Перепечко И. И.* Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 296 с.
7. *Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л.: Химия, 1970. 376 с.*

Тамбовское высшее военное
авиационное инженерное училище
им. Ф. Э. Дзержинского

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
25.XI.1985

УДК 541.64:539.2:537.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ЭЛЕКТРОФЛУКТУАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Зеленов Ю. В., Ивановский В. А.

Молекулярные движения в некристаллических полимерах весьма разнообразны и обуславливают практически все их физические свойства [1]. Одним из методов, позволяющих выявлять тонкую структуру процессов молекулярной подвижности и получать при этом дополнительную информацию, является электрофлуктуационный, основанный на измерении интенсивности электрических флуктуаций полимеров, помещенных в первичный измерительный преобразователь емкостного типа. Проведенные исследования [2–4] позволяют считать этот метод комплексным и сочетающим в себе свойства дифференциального, интегрального, статического и динамического методов.

В настоящей работе исследовали проявление электрических флуктуаций некристаллических полимеров ПВХ (марка С-70), ПС (марка ПСМ) и ПММА (промышленное органическое стекло СО-120) в температурном диапазоне α -процесса релаксации.

С помощью измерительной установки [3] во времени при изменении температуры фиксировали напряжение электрических флуктуаций поли-