

УДК 541.64:537.2

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФЛУКТУАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

© 2002 г. В. А. Ивановский, Ю. В. Зеленев

Тамбовский военный авиационный инженерный институт  
392006 Тамбов

Поступила в редакцию 09.04.2001 г.  
Принята в печать 15.07.2002 г.

Исследованы процессы электрических флуктуаций в полимерных системах в частотном диапазоне 500–20000 Гц. Представлена методика проведения эксперимента по изучению полимерных систем на основании анализа их электрических флуктуаций. Для кристаллических полимеров (ПЭ, ПТФЭ) и некристаллических (ПВХ, ПС и ПММА) проанализировано изменение спектральной плотности мощности процесса электрических флуктуаций – сигнала измерительной информации, в функции частоты измерений и молекулярной массы. На примере полимерной композиции ПВХ–(сополимер метилметакрилат–бутадиен–стирол) показана чувствительность используемого метода для изучения модификации полимерных систем.

### ВВЕДЕНИЕ

Тепловое движение кинетических подсистем П<sub>i</sub> полимерной системы С – это движение отдельных релаксаторов в диссипативной среде. В полимерных диэлектриках такими релаксаторами могут быть отдельные атомные группы, сегменты полимерной цепи, надмолекулярные образования [1]. Подвижность кинетических единиц полимера во многом определяет как его физические свойства, так и их изменение в процессе эксплуатации. Диссипация энергии в таких системах обусловлена большим числом индивидуальных актов взаимодействия релаксаторов, находящихся в тепловом движении. Наиболее ярким примером проявления диссипативных процессов в полимерах являются спектры внутреннего трения [2], позволяющие выявить в них основные виды молекулярных движений кинетических единиц и проанализировать особенности связи строения и физических свойств. Второе явление, связанное с диссипацией, – теплопроводность. Инициация теплового движения кинетических единиц полимерной системы температурным полем [3] позволяет получить разнообразную информацию об изучаемой системе, необходимую и для производства, и для прогнозирования поведения изделий из полимеров в самых разнообразных условиях эксплуатации.

E-mail: postmaster@ivati.tstu.ru (Ивановский Василий Андreeвич).

Особое место в диссипативных процессах принадлежит электрическим флюктуациям. Изучаемая среда может быть описана комплексной диэлектрической проницаемостью

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'',$$

где  $\epsilon'$  – вещественная составляющая диэлектрической проницаемости,  $\epsilon''$  – коэффициент диэлектрических потерь, связанный с проводимостью  $\sigma$  среды соотношением

$$\epsilon'' = \frac{4\pi\sigma}{\omega} = \frac{2\sigma}{v}$$

Здесь  $\omega = 2\pi v$  – круговая или циклическая частота.

Физические параметры сред, ответственные за диссипацию, определяют также и спектр флюктуаций физических величин в рассматриваемых средах.

Детальное описание диссипативных процессов приведено в работах [4–6]. Система состоит из  $n$  взаимодействующих осцилляторов, координаты которых  $r_1, r_2, \dots, r_n$ , массы –  $m_1, m_2, \dots, m_n$ . В случае электрических колебаний координаты – заряды конденсаторов  $Q_i$ , а массы  $m_i$  – индуктивности  $L_i$ . Тепловое движение осцилляторов–релаксаторов приводит к тому, что дипольные моменты кинетических единиц также подвержены флюктуациям. Соответствующим релаксаторам присущ собственный или наведенный дипольный момент  $\mu_i$ .

Среднее значение дипольного момента равно нулю для неполярных полимеров или имеет вполне определенное значение для полярных.

Для среднего квадрата напряжения электромагнитных флюктуаций полимерной системы, как и для среднего квадрата дипольного момента, находящейся в состоянии равновесия, справедлива флюктуационно-диссипационная теорема [6], устанавливающая связь между спектром флюктуаций физических величин в равновесной диссипативной среде и ее обобщенными восприимчивостями.

Исследованию спектров напряжения электромагнитных флюктуаций  $S_v^U(v)$  в полимерных системах и посвящена настоящая работа.

### МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Поместим полимерный диэлектрик в конденсаторный измерительный преобразователь с дисковыми электродами. Такой объект является шумящим двухполюсником. На его зажимах существует флюктуационная э.д.с.  $e(t)$ , обусловленная флюктуационным электромагнитным полем. Если данный преобразовать подключить к малошумящему усилителю, то через его входное сопротивление  $Z$  будет иметь место флюктуационный ток  $i(t)$ , вызывая появление флюктуационного напряжения  $u(t)$ , среднее значение которого равно нулю. Средние квадраты силы тока  $\langle I_x^2 \rangle$  и напряжения  $\langle U_x^2 \rangle$  отражают интенсивность протекающих процессов молекулярной подвижности в полимерном диэлектрике.

Для состояния равновесия в области частот  $h\nu \ll kT$  ( $h$  – постоянная Планка) может быть получено выражение для среднего квадрата напряжения на его зажимах [7]

$$\langle U_x^2 \rangle = \frac{\langle I_x^2 \rangle + \langle I_{bx}^2 \rangle}{(g_x + g_{bx})^2 + (b_x + b_0)^2} + \langle E_U^2 \rangle,$$

где  $T$  – термодинамическая температура;  $\langle I_{bx}^2 \rangle$  – средний квадрат шумового тока входной части предварительного усилителя;  $\langle E_U^2 \rangle$  – средний квадрат собственных шумов предварительного усилителя, приведенный ко входу;  $g_x$  – активная,  $b_x$  – ре-

активная проводимости первичного преобразователя;  $g_{bx}$  – активная входная проводимость предварительного усилителя,  $b_0$  – реактивная проводимость входной части измерительного устройства, равные

$$g_{bx} = \frac{1}{R_{bx}}$$

$$b_0 = 2\pi\nu(C_{bx} + C_m)$$

Здесь  $R_{bx}$  – входное сопротивление усилителя,  $C_{bx}$  – входная и  $C_m$  – суммарная монтажная емкости предварительного усилителя. Реактивная проводимость первичного преобразователя, заполненного исследуемым материалом, записывается в виде

$$b_x = 2\pi\nu \frac{\epsilon_0 \epsilon' \pi D^2}{4d}$$

( $d$  – толщина образца,  $D$  – диаметр электродов первичного преобразователя).

На выходе усилителя с коэффициентом усиления  $K_v$  флюктуационное напряжение будет определяться как

$$u_{bx}(t) = (u(t) + n_{bx}(t))K_v + n_{bx}(t),$$

где  $n_{bx}(t)$ ,  $n_{bx}(t)$  – соответственно шумовые составляющие сигнала входной и выходной части усилителя. Первое слагаемое намного превышает  $n_{bx}(t)$ . Поэтому  $n_{bx}(t)$  – основная помеха при анализе флюктуационных сигналов, несущих измерительную информацию о процессах теплового движения в анализируемой системе. Для оценки  $\langle U_x^2 \rangle$  – основного параметра, содержащего весьма ценную измерительную информацию, предлагается следующая методика.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для анализа электрических флюктуаций полимерных систем и изучения их спектрального состава используют установку, включающую первичный измерительный преобразователь с исследуемым материалом  $C_x$ , предварительный малошумящий усилитель ПУ, выход которого соединен с компьютером "Pentium-233 MMX".

При постоянной температуре в частотном диапазоне 500–20000 Гц с помощью компьютера (приложение Spectra Plus, ver.4.00.05) записывают флюктуационное напряжение  $u_{\text{вых}}(t)$ . Время записи выбирается равным  $\Delta t = 3$  с. Частота дискретизации 44100 Гц. Дальнейшая обработка сигнала измерительной информации производится с помощью приложения MATLAB Version 5.2.1.1420 on PCWIN.

Формируется эллипсоидальный полосовой фильтр, имеющий на центральной частоте  $v$  полосу пропускания  $\Delta v$  и коэффициент передачи в данной полосе  $H(v) = 1$ . К сигналу, прошедшему через фильтр, применяют быстрое преобразование Фурье и находят спектральную плотность напряжения электрических флюктуаций в полосе частот  $\Delta v - S_{\Delta v}^U$ . Для оценки спектральной плотности сигнала на центральной частоте пропускания  $S_{\Delta v}^U$  интегрируют и находят оценку

$$S_{\Delta v}^U = \frac{1}{\Delta v} \int_{v-\Delta v}^{v+\Delta v} S_{\Delta v}^U dv$$

Применяя калибровочную зависимость, полученную по известной спектральной плотности флюктуаций напряжения резисторов (типа ОМЛТ) при температуре  $T$ , определяют реальное значение  $S_{\text{вых}}^U$ . С целью возможности сравнения образцов различной толщины  $d$  вводят приведенную спектральную плотность напряжения электромагнитных флюктуаций, определяемую как

$$S_x = \frac{S_{\text{вых}}^U}{d}$$

Величину  $S_x$  исследуют в зависимости от частоты анализа и устанавливают вид аналитической зависимости  $S_x(v)$ . По данной зависимости находят корреляционную функцию процесса электрических флюктуаций в диапазоне от минимальной  $v_{\min}$  до максимальной  $v_{\max}$  частоты исследуемого частотного диапазона

$$R(\tau) = \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} S_x(v) \cos(2\pi v \tau) dv,$$

которая совместно с  $S_x(v)$  несет значительную информацию о процессах молекулярных движений релаксаторов полимерной системы. Значение  $R(0)$  равно среднему квадрату напряжения  $\langle U^2 \rangle$  электрических флюктуаций в анализируемом образце. Время корреляции  $\tau_{\text{кор}}$ , определяемое по конкретной зависимости  $R(\tau)$ , характеризует особенности процесса теплового движения кинетических единиц полимера и характеризует степень связи процесса в различные моменты времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований были использованы некристаллические образцы ПММА (промышленное органическое стекло СО-120), ПВХ (марка С-70), ПС (марка ПСМ) и кристаллические образцы ПЭ и ПТФЭ. Полимерные системы различаются как по структуре мономерного звена, так и по полярности.

На рис. 1 представлена запись напряжения электромагнитных флюктуаций  $u_{\text{вых}}(t)$ , существующего на зажимах первичного преобразователя с образцом ПММА. Величина амплитуды флюктуационного сигнала, записанного во временному промежутке  $t = 0$ –0.1 с (рис. 1а), оценивается как 100 мВ и позволяет его обрабатывать с помощью указанных выше компьютерных программ и приложений. Сигнал имеет характер случайного процесса. Наблюдение  $u_{\text{вых}}(t)$  в течение времени  $t = 0$ –0.002 с представлено на рис. 1б.

Характер изменения спектральной плотности напряжения в зависимости от частоты наблюдения процесса электромагнитных флюктуаций для кристаллических (рис. 2а) и некристаллических полимерных систем (рис. 3а) одинаков. С увеличением частоты от 1 до 20 кГц спектральная плотность убывает. При этом в диапазоне частот 1–5 кГц она интенсивнее, нежели в интервале 10–20 кГц. Величина спектральной плотности напряжения  $S$  для кристаллических образцов ПЭ, ПТФЭ выше, чем для некристаллических ПВХ, ПММА и ПС. Для некристаллических полимеров на частоте 1 кГц наблюдается закономерное отличие  $S$  для ПВХ, ПММА и ПС.

Средняя (по времени) интенсивность излучения колеблющегося электрического диполя –

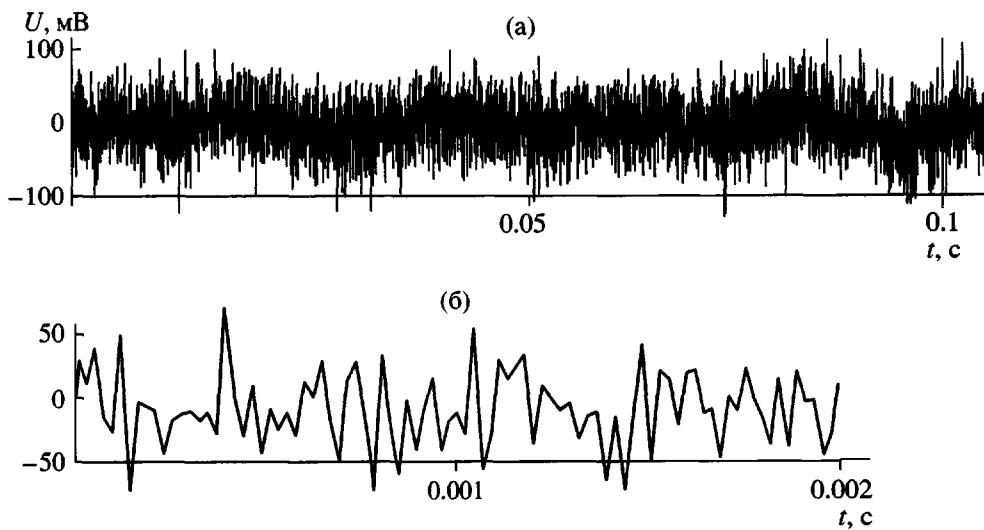


Рис. 1. Усиленное напряжение электромагнитных флуктуаций на зажимах первичного измерительного преобразователя. Время наблюдения  $t = 0\text{--}0.1$  с (а) и  $0\text{--}0.001$  с (б).

средняя энергия излучения по всем направлениям в единицу времени, равна [8]

$$I = \frac{2 \left( \left( \frac{d^2 \mu}{dt^2} \right)^2 \right)}{3c^3},$$

где  $\left( \left( \frac{d^2 \mu}{dt^2} \right)^2 \right)$  – средний квадрат второй производной дипольного момента во времени,  $c$  – скорость электромагнитной волны в вакууме. Для простейшего случая разложения дипольного момента в ряд Фурье интенсивность  $I$  определится выражением

$$I = \frac{16\pi^4 v^4}{3c^3} \mu_1^2 + \frac{16\pi^4 (2v)^4}{3c^3} \mu_2^2 + \dots$$

В связи с этим в спектре наблюдаемых электрических флуктуаций будут иметь место самые различные частотные составляющие относительно некоторого интегрального значения, определяемого  $S$ .

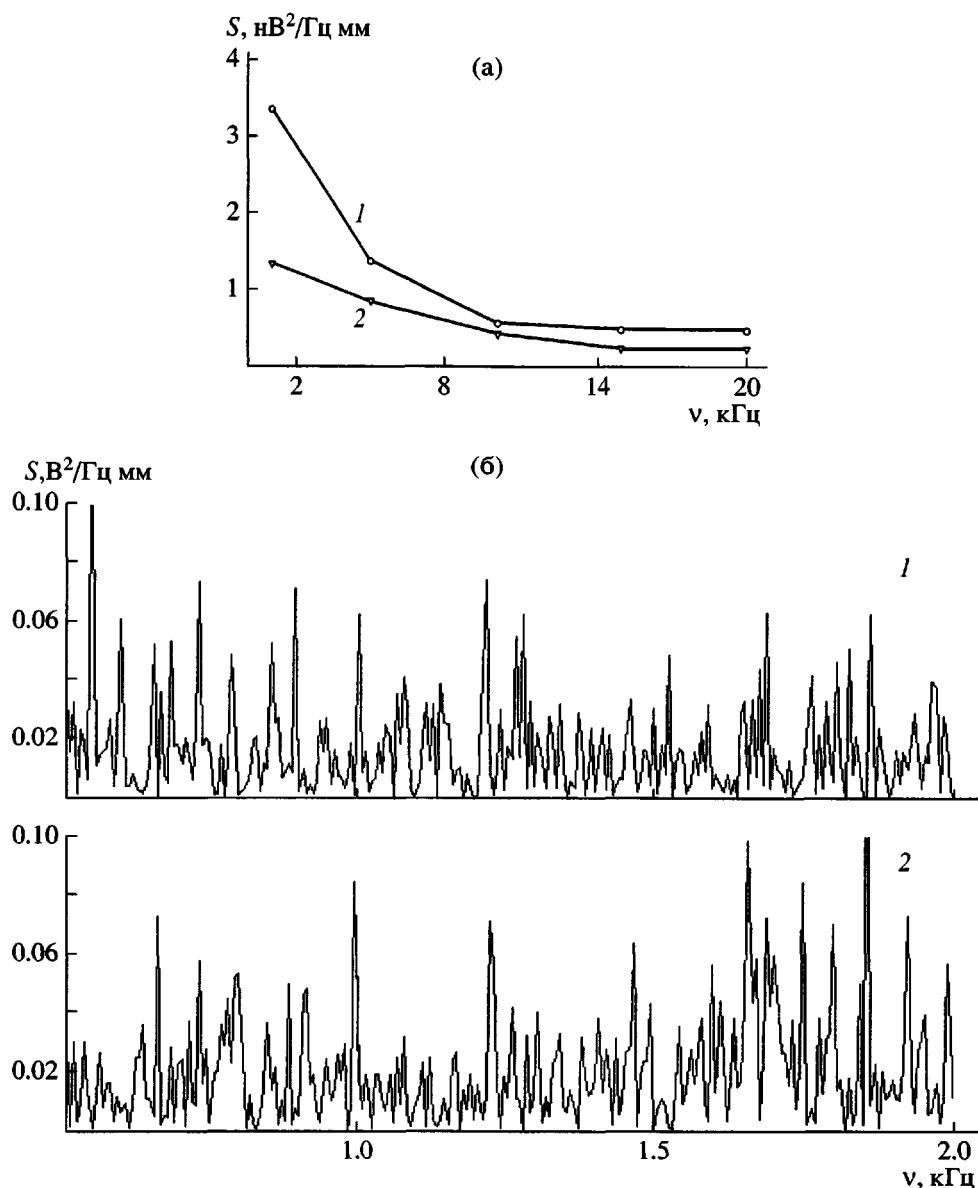
На рис. 2б и 3б представлены спектрограммы сигнала измерительной информации на выходе усилителя, полученные прямым преобразованием Фурье в диапазоне частот 500–2000 Гц. Выбор частотного диапазона для данного анализа обусловлен значениями спектральной плотности на-

пржения электрических флуктуаций, определенными по представленной выше методике. Для кристаллических (рис. 2б) и некристаллических полимеров (рис. 3б) характер изменения  $S(v)$  разный, что указывает на различие в структуре исследованных образцов. Пиковые значения  $S_i(v_i)$  соответствуют согласованным молекулярным движениям определенных подструктур полимерной системы с эффективным дипольным моментом  $\mu_i$ . Частота  $v_i$  – частота согласованного движения данной подструктуры полимерной системы, имеющей  $n_i$  мономерных звеньев и обладающей молекулярной массой  $m_i$ .

В табл. 1 сопоставляются интегральные оценки спектральной плотности напряжения электрических флуктуаций с соответствующими значениями дипольных моментов  $\mu$  [9] этих полимеров. Наблюдается корреляция значений  $\mu$  и  $S$ . Чем

Таблица 1. Сопоставление величины дипольного момента полимеров ПС, ПММА, ПВХ и спектральной плотности напряжения их электрических флуктуаций

Полимер	$\mu, \text{Д}$	$S, \text{nB}^2/\text{Гц} \text{мм}$
ПС	0.20	0.29
ПММА	1.78	0.34
ПВХ	2.0	1.16

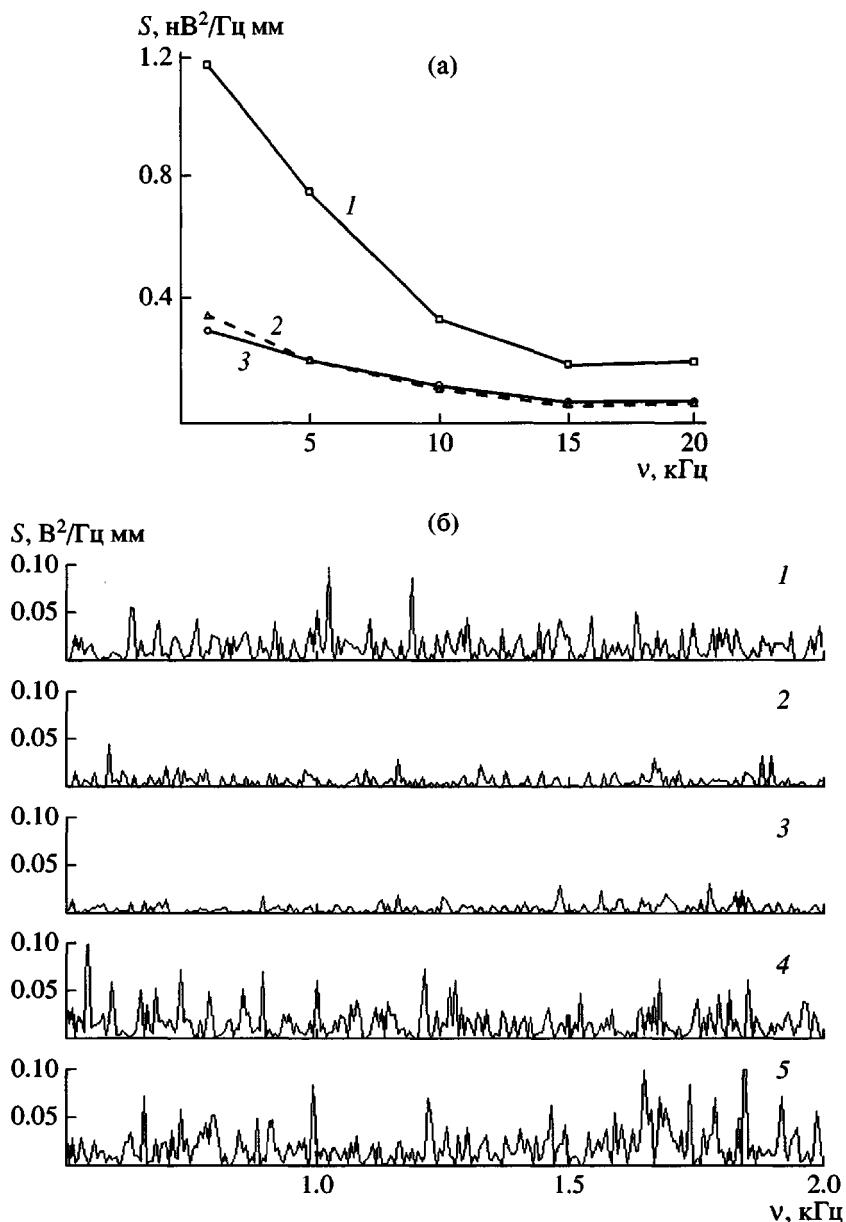


**Рис. 2.** Спектрограммы ПЭ (1) и ПТФЭ (2): а – зависимость интегральной оценки спектральной плотности электрических флюктуаций от частоты, полученной с помощью фильтрации; б – зависимость спектральной плотности напряжения электрических флюктуаций кристаллических полимеров от частоты.

больше величина дипольного момента, тем больше и спектральная плотность напряжения электрических флюктуаций.

Сопоставление спектральной плотности кристаллических и некристаллических полимерных систем с молекулярной массой и плотностью (табл. 2) позволяет сделать следующее заключение. Для некристаллических полимеров чем больше молекулярная масса  $M$  и меньше плот-

ность  $\rho$ , тем меньше спектральная плотность напряжения электромагнитных флюктуаций  $S$ . Для кристаллических полимеров ПЭ и ПТФЭ увеличение молекулярной массы  $M$  также приводит к снижению  $S$ . Однако наблюдается обратная картина – с повышением плотности уменьшается  $S$ . Таким образом, подтверждается тесная связь между особенностями строения кристаллических и некристаллических полимерных систем и проявлением их электрических флюктуаций.



**Рис. 3.** Спектрограммы ПВХ (1), ПММА (2), ПС (3), ПЭ (4) и ПТФЭ (5): а – зависимость интегральной оценки спектральной плотности электрических флуктуаций от частоты, полученной с помощью фильтрации для некристаллических полимеров; б – зависимость спектральной плотности напряжения электрических флуктуаций от частоты для кристаллических и некристаллических полимеров.

Введение в ПВХ сополимера метилметакрилат–бутадиен–стирол также меняет характер изменения спектральной плотности напряжения электромагнитных флуктуаций. В целом увеличение частоты измерений приводит к снижению интегральной оценки  $S$  (рис. 4). Особенно сильно изменяется интенсивность электрических флуктуаций в диапазоне содержания сополимера в ПВХ от 0 до 1.5 мас. ч. (рис. 5а). С повышением частоты анализа существенно возрастает величи-

на  $S$ , а также ширина максимума (рис. 5б). На высоких частотах анализ проводили с использованием стандартного прибора – селективного нановольтметра НМВ-4.

Нормированная автокорреляционная функция процесса электромагнитных флуктуаций в ПВХ  $\rho(\tau) = R(\tau)/R(0)$ , где  $R(0)$  – дисперсия сигнала  $u_{\text{вых}}(t)$  (рис. 6), свидетельствует о том, что он – низкочастотный, слабо коррелированный. Время

**Таблица 2.** Сопоставление молекулярной массы, плотности полимерных систем и спектральной плотности их электрических флюктуаций

Полимер	$M \times 10^{-3}$	$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$	$S, \text{nB}^2/\text{Гц} \cdot \text{мм}$
Некристаллические полимеры			
ПВХ	62.5	1400	1.16
ПММА	100.0	1175	0.34
ПС	104.0	1060	0.29
Кристаллические полимеры			
ПЭ	28.0	930	3.38
ПТФЭ	86.0	2210	1.34

корреляции оценивается как  $\tau \sim 0.3 \times 10^{-3}$  с. Дан- ный экспериментальный факт подтверждает тезис о том, что полимерная система может быть представлена как совокупность слабо взаимодействующих подсистем [1]. Полученная оценка времени корреляции может быть использована для

определения времени молекулярной релаксации при данной температуре.

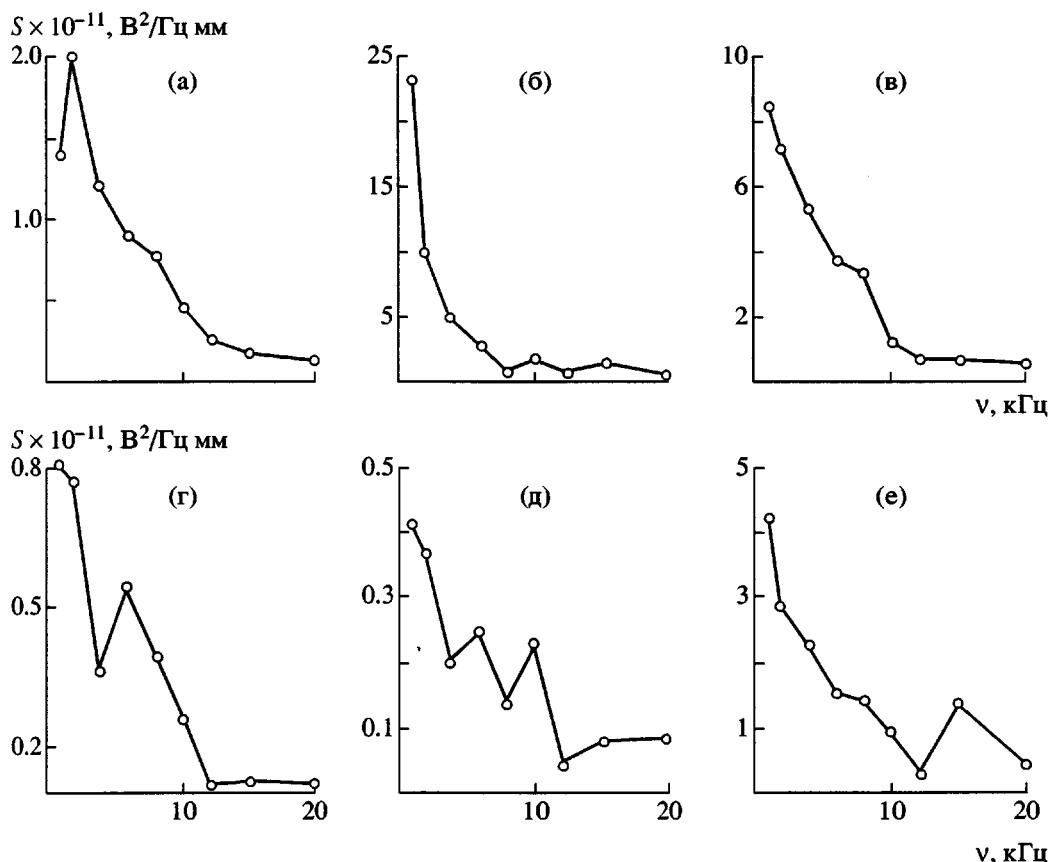
Таким образом, исследование процесса электрических флюктуаций в полимерных системах позволяет получить совершенно конкретную информацию о следующих ее физических свойствах: диэлектрических характеристиках, эффективном дипольном моменте, молекулярной массе, плотности, особенностях модификации.

На основании флюктуационно-диссипационной теоремы средний квадрат дипольного момента определяется формулой [10]

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{VT(1+2\epsilon)(\epsilon-1)}{4\pi \epsilon},$$

где  $V$  – объем частицы среды со статической диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ ,  $T$  – термодинамическая температура.

Можно показать, заменяя температуру в выражении для среднего квадрата дипольного момен-



**Рис. 4.** Зависимость спектральной плотности напряжения электрических флюктуаций от частоты полимерной системы ПВХ–(сополимер метилметакрилат–бутадиен–стирол). Содержание сополимера 0 (а), 0.5 (б), 1.0 (в), 1.5 (г), 3.0 (д) и 5.0 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ (е).

та через средний квадрат напряжения электрических флюктуаций  $\langle U^2 \rangle$ , что

$$\langle U^2 \rangle = \langle \mu^2 \rangle \frac{32N_A \rho}{\epsilon_0^2 \pi M} \times \\ \times \frac{\epsilon \epsilon''}{(1+2\epsilon)(\epsilon-1)[(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2]} \frac{d}{D^2} \frac{\Delta v}{v}$$

Здесь  $M$  – молекулярная масса,  $\rho$  – плотность,  $d$  – толщина исследуемого образца,  $D$  – диаметр электродов первичного емкостного преобразователя,  $v$  – центральная частота измерений,  $\Delta v$  – полоса частот анализа интенсивности электрических флюктуаций, оцениваемая средним квадратом напряжения  $\langle U^2 \rangle$ ,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  – диэлектрическая проницаемость и коэффициент диэлектрических потерь на частоте анализа  $v$ .

Приведенная спектральная плотность напряжения электрических флюктуаций определится как

$$S_x = \frac{\langle U^2 \rangle}{\Delta v d} = \\ = \frac{32N_A \langle \mu^2 \rangle \rho}{\epsilon_0^2 \pi D^2 M} \frac{\epsilon \epsilon''}{(1+2\epsilon)(\epsilon-1)[(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2]} \frac{1}{v}$$

Последнее выражение находится в согласии с приведенными выше экспериментальными результатами.

Увеличение дипольного момента и плотности приводит к повышению спектральной плотности электрических флюктуаций. Чем больше молекулярная масса или частота измерений, тем меньше  $S_v$ . Величина спектральной плотности электрических флюктуаций является сложной функцией диэлектрических характеристик.

Таким образом, анализ электрических флюктуаций полимерной системы может быть использован для определения эффективного дипольного момента, для оценки диэлектрических характеристик [11], анализа механических характеристик [12] или спектральной плотности  $S_{vd}^U$ , изменяющихся при любом внешнем воздействии или модификации структуры анализируемой полимерной системы [13].

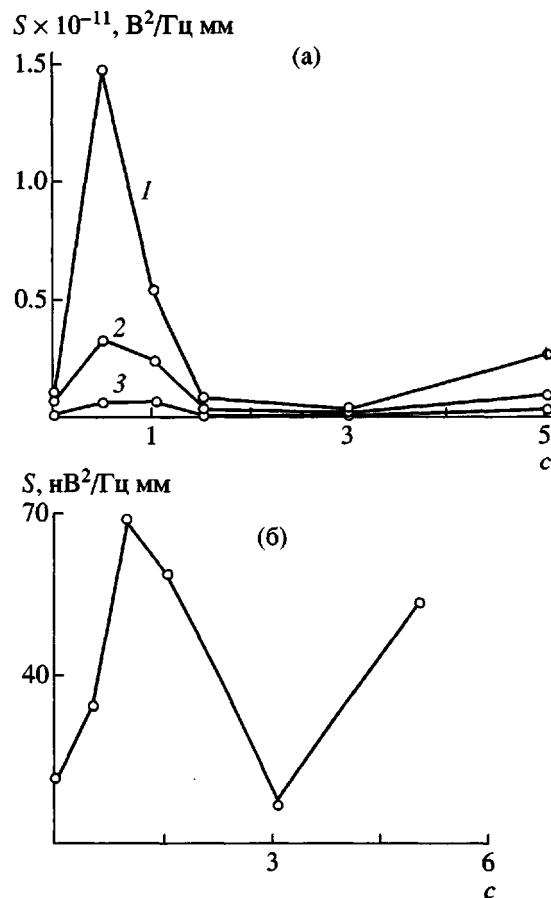


Рис. 5. Зависимость спектральной плотности напряжения электрических флюктуаций полимерной системы ПВХ-сополимер от содержания сополимера  $c$  при частоте 1 (1), 2 (2) и 4 кГц (3) (а), а также 200 кГц (б).

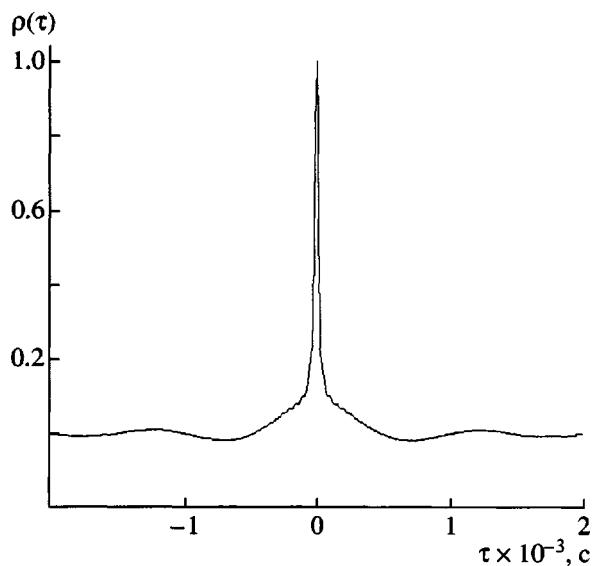


Рис. 6. Нормированная корреляционная функция процесса электрических флюктуаций ПВХ  $\rho(\tau)$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Задорина Е.Н., Вишневский Г.Е., Зеленов Ю.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 6. С. 1363.
2. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Внутреннее трение в металлах, полупроводниках, диэлектриках и ферромагнетиках. М.: Химия, 1978. С. 124.
3. Уэндландт У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир, 1978.
4. Тамарский В.И. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. № 2. С. 273.
5. Климонтович Ю.Л. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. № 2. С. 309.
6. Гинзбург В.Л., Питаевский Л.П. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. № 2. С. 333.
7. Зеленев Ю.В., Ивановский В.А. / Высокомолек. со-ед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1560.
8. Татевский В.М. Строение молекул. М.: Химия, 1977.
9. Аристов В.М. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Московский пед. ин-т, 2000.
10. Бредов М.М., Румянцев В.В., Топтыгин И.Н. Классическая электродинамика. М.: Наука, 1985.
11. Пат. 2166768 Россия по МК G01R 27/26 и G01N 27/22 // Б. И. 2001. № 13.
12. Пат. 2168167 Россия по МК G01N25/00 // Б. И. 2001. № 15.
13. Пат. 2068558 Россия по МК G01N27/00 в C08J 3/24 // Б. И. 1996. № 30.

**Electrical Fluctuations in Polymer Systems****V. A. Ivanovskii and Yu. V. Zelenev***Tambov Military Aviation Engineering Institute,  
Tambov, 392006 Russia*

**Abstract**—The processes of electrical fluctuations in polymer systems were studied in the frequency range of 500–20 000 Hz. A procedure for experimental studies of polymer systems by monitoring their electrical fluctuations was proposed. For crystalline (PE, PET) and noncrystalline (PVC, PS, and PMMA) polymers, variation of in spectral density of electrical fluctuations (i.e., the measurement information signal) was analyzed as a function of the frequency of measurements and the molecular mass. Using a PVC–(methyl methacrylate–butadiene–styrene copolymer) polymer composition as an example, the sensitivity of the method used to study modifications of polymer systems was shown.