

УДК 541.64:537.3

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФЛУКТУАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ПРИ ИХ ФИЗИЧЕСКОЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

© 2004 г. В. А. Ивановский, Ю. В. Зеленев

Тамбовский военный авиационный инженерный институт  
392006 Тамбов

Поступила в редакцию 26.02.2003 г.

Принята в печать 08.12.2003 г.

Исследованы процессы электрических флюктуаций в полимерных системах при их физической и физико-химической модификации. Физическую модификацию анализировали на примере ПММА и ПВХ. Характеристики, полученные с помощью флюктуационного эксперимента, сопоставлены с результатами традиционных испытаний. Проанализированы изменение спектральных составляющих электрических флюктуаций и их зависимость от вида термообработки. Физико-химическую модификацию исследовали на примере полимерной композиции ПВХ-(сополимер метилметакрилат–бутадиен–стирол). Приведены результаты по анализу комплекса физических свойств данной полимерной системы.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологии, необходимость экспрессного контроля производства и совершенствование методов исследования состояния различных полимерных систем требуют разработки принципиально новых направлений изучения сложных физико-химических систем. Современные методы анализа [1, 2] трудно применять в исследовании систем с очень большим числом компонентов, например ряда биогеохимических систем, смол, нефлей, смесей полимеров, полимерных смол, высокомолекулярных продуктов деструкции полимеров и твердого топлива, высокомолекулярных углеводородных фракций. Отличительной чертой многокомпонентных химических систем является поликомпонентность, а также случайное распределение состава и термодинамических параметров. Для таких систем характерно отсутствие исчерпывающей информации о структуре и составе компонентов. Для идентификации многокомпонентных органических систем обычно используют сочетание нескольких методов, например ЯМР, УФ-, ИК-спектроскопию и хроматографию, масс-спектрометрию [3–5]. Существенный недостаток известных методик – трудоемкость, длительность и неопределенность результатов ана-

лиза. Для исследования таких объектов требуются новые подходы.

Одним из таких методов является термоэлектрофлюктуационный [6], использующий в качестве источника измерительной информации процессы электрических флюктуаций, сопровождающие любые изменения, происходящие в исследуемом материале. Одно из преимуществ данного способа анализа – практически невозмущающие измерения, под которыми понимается минимальное энергетическое взаимодействие между анализируемым материалом и информационно-измерительной системой. Это позволяет исследовать процессы молекулярной подвижности релаксаторов конкретной полимерной системы и выявить причину ее структурной неоднородности, определяющей в конечном итоге все физико-механические характеристики исследуемого материала.

### МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Процессы теплового движения в полимере различных его подсистем [7] сопровождаются флюктуациями их дипольных моментов  $\mu_i$  как собственных, так и наведенных. Результат – существование в полимерной системе источников внутреннего электромагнитного поля и электромагнитных процессов, тесно связанных со структурой системы. Флюктуационные электромагнит-

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

ные процессы проявляются в виде напряжения электрических флюктуаций  $u_x$ , регистрируя которое во времени  $t$  при определенной температуре  $T$  можно получить следующие характеристики, содержащие информацию об исследуемой системе: средний квадрат напряжения электрических флюктуаций  $\langle u_x^2 \rangle$  [8], корреляционную функцию  $R(t)$ , время корреляции  $\tau_{\text{кор}}$  – время переходных процессов, являющееся, по сути, временем релаксации  $\tau_p$  материала при данной температуре, спектр электрических флюктуаций – зависимость спектральной плотности электрических флюктуаций  $S_v^U$  в зависимости от частоты  $v$ .

Методика наблюдения напряжения электрических флюктуаций полимерной системы включает в себя следующее. Образец помещали между обкладками первичного измерительного преобразователя емкостного типа. Полученный таким образом конденсатор подключали ко входу малошумящего усилителя с большим входным сопротивлением ( $Z_{\text{вх}} \geq 100 \text{ МОм}$ ). Диаметр пластин конденсатора  $D \approx 20–25 \text{ мм}$ , толщина образца  $d \leq 2–2.5 \text{ мм}$ . Данные значения соответствовали наилучшему соотношению сигнал–шум предварительного усилителя, коэффициент усиления  $K_U$  которого должен составлять 50000 и более. Преобразователь с исследуемым материалом помещали в электромагнитный экран, являющийся одновременно термокамерой. Напряжение электрических флюктуаций регистрировали информационной системой, включающей в себя компьютер с соответствующим программным обеспечением. Для записи и предварительной обработки измерений напряжения электрических флюктуаций использовали компьютерные приложения Spectra PRO (или Spectra Plus), Cool Edit Pro, для детального анализа измерительной информации – MATLAB.

Измерения можно проводить как в равновесном состоянии исследуемого материала, так и в ходе различных процессов, какими являются химическая и физико-химическая модификации. Температурные исследования осуществляли при определенной скорости нагревания (охлаждения), поэтому напряжение электрических флюктуаций анализировали во времени  $t$  при изменении температуры по определенному закону  $T(t)$ .

Для изучения влияния процессов модификации на характеристики полимерных систем и установления взаимосвязи структура–свойства–флюктуационные характеристики использовали широко известные полимерные системы ПММА (промышленное органическое стекло СО-120) и ПВХ (марка С-70).

Процессы физической модификации изучали на примере термообработки ПММА. Температурные режимы: нагревание образцов до 130°C со скоростью 2 град/мин, “отжиг” – охлаждение в течение 24 ч до 25°C в термокамере, “закалка” – резкое охлаждение в воде при 25°C. У полученных образцов исследовали все названные выше флюктуационные характеристики. Результаты сопоставляли с обычными характеристиками, определяемыми традиционными методами. В качестве одной из них использовали показатель преломления материала  $n$ , определенный с помощью микроскопа.

Процессы физико-химической модификации исследовали на примере полимерной системы ПВХ–(сополимер метилметакрилат–бутадиен–стирол). Результаты флюктуационного эксперимента сопоставляли со следующими характеристиками, найденными обычным путем: диэлектрической проницаемостью  $\epsilon'$ , модулем упругости при растяжении  $E$ , пределом текучести  $\sigma$ . Флюктуационное значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_f$  определяли по методике [9].

Запись усиленного флюктуационного напряжения осуществляли компьютерной программой Spectra Plus в частотном диапазоне 100–20000 Гц. Время записи  $t_3 = 3 \text{ с}$ , формат записи – “\*.wav”. Частота дискретизации записываемого сигнала  $v_d = 44100 \text{ Гц}$ . Поскольку эта характеристика более чем в 2 раза больше наивысшей частоты исследуемого частотного диапазона  $v_{\text{макс}} = 20000 \text{ Гц}$ , согласно теореме Котельникова [10] аналоговый сигнал  $u(t, T)$  полностью будет представлен последовательностью своих дискретных значений  $u(n\Delta t)$ . Здесь  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  – номер выборки отсчета,  $\Delta t = 1/v_d$  – интервал дискретизации. Таким образом, время записи сигнала будет определяться как

$$t_3 = N\Delta t$$

( $N$  – общий объем выборки). В настоящих исследованиях  $N = 16384$ .

Обработку дискретного сигнала осуществляли с помощью приложения MATLAB. Сигнал  $u(n\Delta t)$  является основой для получения измерительной информации. С целью исключения возможных помех промышленной электрической сети 50 Гц и частоты выше 20000 Гц,  $u(n\Delta t)$  обрабатывали полосовым фильтром с нижней граничной частотой 100 Гц и верхней – 20000 Гц. Функция автокорреляции  $R(\tau)$  сигнала измерительной информации определяется как

$$\begin{aligned} R(\tau) &= \langle u_{\text{вых}}(t)u_{\text{вых}}(t+\tau) \rangle = \\ &= \lim_{t_3 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_3} \int_{-t_3}^{t_3} u_{\text{вых}}(t)u_{\text{вых}}(t+\tau) dt \end{aligned}$$

Здесь  $u_{\text{вых}}(t)$  – флюктуационное напряжение на выходе усилителя.  $R(\tau)$  представляет собой при условии постоянства коэффициента усиления предварительного усилителя  $K_U$  в рассматриваемом частотном диапазоне сумму

$$R_{\text{вых}}(\tau) = K_v^2 [R_x(\tau) + R_{\text{пвх}}(\tau)], \quad (1)$$

где  $R_x(\tau)$  – автокорреляционная функция полезного сигнала,  $R_{\text{пвх}}(\tau)$  – помехи при соотношении  $R_x(\tau) \gg R_{\text{пвх}}(\tau)$ . Поэтому  $R_{\text{вых}}(\tau) = R(\tau)$  отличается лишь масштабом по оси ординат, а временные соотношения сохраняются неизменными.

Дисперсию сигнала рассчитывали по формуле

$$D_U = R_{\text{вых}}(0) = R(0), \quad (2)$$

время корреляции  $\tau_{\text{кор}}$  – по выражению

$$\tau_{\text{кор}} = \frac{1}{R(0)} \int_0^\infty |R(\tau)| d\tau \quad (3)$$

Поскольку флюктуационный сигнал  $u(t)$  определяется в промежутке времени  $t_3$ , время молекулярной релаксации  $\tau_0$  рассчитывается как

$$\tau_0 = \tau_{\text{кор}} = \frac{1}{R(0)} \int_0^{t_3} |R(\tau)| d\tau$$

Применяя быстрое преобразование Фурье к  $R_{\text{вых}}(\tau)$ , находили спектр исследуемого сигнала  $S_U(v)$

$$S_U(v) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} R(\tau) e^{-j2\pi v \tau} d\tau \quad (4)$$

и анализировали отдельные спектральные составляющие  $S_{Ui}(v_{0i})$ .

Время релаксации в свою очередь равно

$$\tau_p = \tau_{0i} e^{W_i/RT}, \quad (5)$$

где  $\tau_{0i}$  – период собственных колебаний структурной единицы около временного положения равновесия,  $W_i$  – энергия активации данного процесса. Период  $\tau_{0i}$  определяли по зависимости спектральной плотности напряжения электрических флюктуаций в зависимости от частоты  $S_U(v)$ . На указанной зависимости отдельные составляющие  $S_{Ui}(v_{0i})$  проявляются в виде достаточно узких максимумов. Частота проявления  $v_{0i}$  и период собственных колебаний кинетической единицы  $\tau_{0i}$  связаны соотношением

$$\tau_{0i} = 1/v_{0i} \quad (6)$$

На основании изложенного выше получаем формулу для определения энергии активации процессов молекулярной подвижности релаксаторов полимерной системы

$$W_i = 2.303 RT \lg(\tau_{\text{кор}} v_{0i}) \quad (7)$$

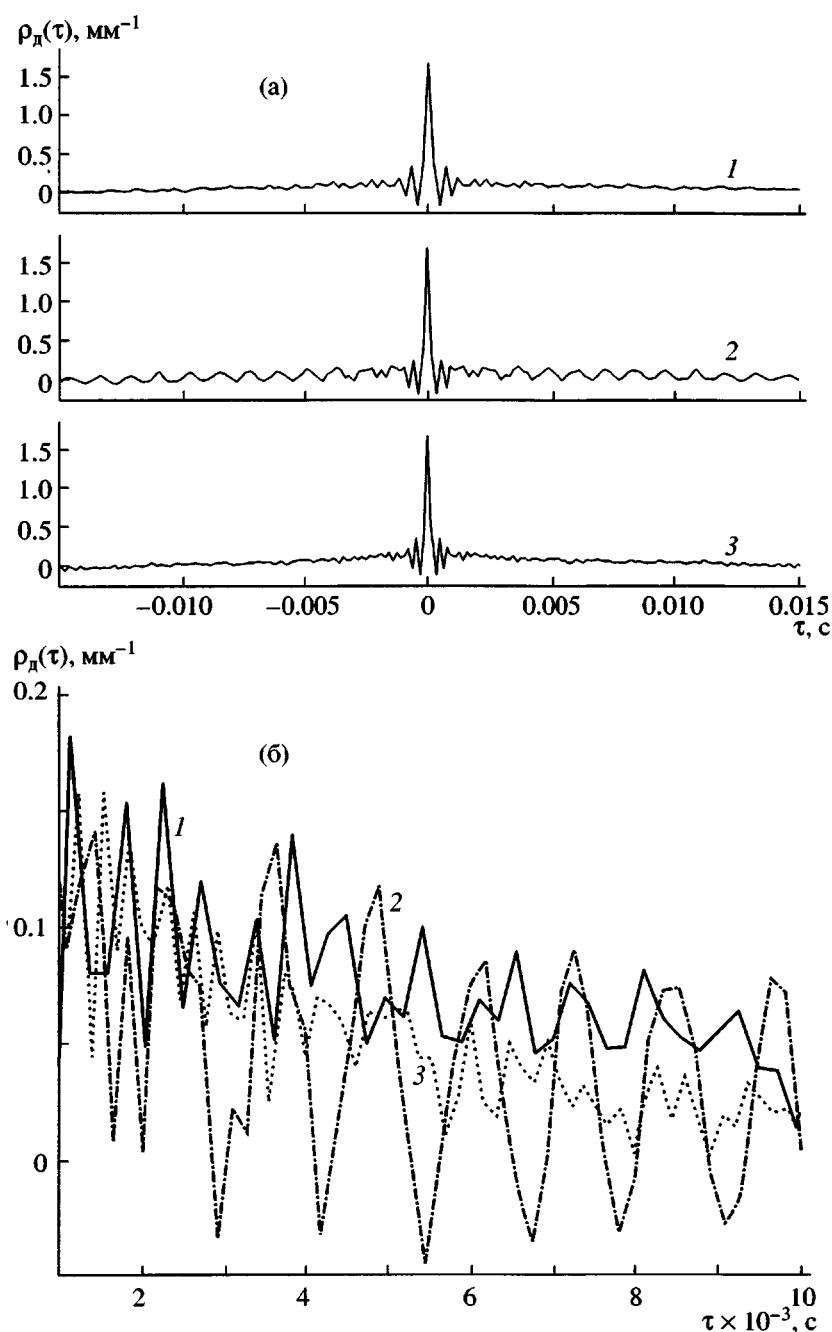
Поскольку толщина образцов  $d$  разная, для сравнения их флюктуационных характеристик целесообразно перейти к приведенным по толщине показателям и нормированной корреляционной функции:

приведенное значение спектральной плотности ( $B^2/\text{Гц}\text{ мм}$ )

$$S_U^d(v) = \frac{S_U(v)}{d},$$

нормированная корреляционная функция ( $\text{мм}^{-1}$ )

$$\rho_d(\tau) = \frac{R(\tau)}{R(0)d},$$



**Рис. 1.** Нормированные автокорреляционные функции процесса электрических флюктуаций ПММА: 1 – исходный образец, 2 – отожженный, 3 – закаленный: а – общий вид, б – сравнение автокорреляционных функций  $\rho_d(\tau)$  флюктуационных процессов для разных видов термообработки ПММА.

спектральная плотность электрических флюктуаций напряжения, полученная с помощью быстрого преобразования Фурье от нормированной корреляционной функции  $\rho_d(\tau)$  ( $\text{Гц} \text{ mm}^{-1}$ )

$$S_U^{\rho}(v) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_d(\tau) e^{-j2\pi v\tau} d\tau$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены нормированные автокорреляционные функции образцов ПММА  $\rho_d(\tau)$ , подвергнутых физической модификации. Общий вид данных характеристик свидетельствует о том, что процессы теплового движения релаксаторов структуры различны для исходного образца, ото-

Влияние термообработки на показатель преломления и время молекулярной релаксации ПММА

Образец	$\tau_p$ , с	$n$
Отожженный	0.0402	1.513
Исходный	0.0303	1.482
Закаленный	0.0296	1.398

жженного и закаленного. Отжиг приводит к появлению периодической составляющей автокорреляционной функции (рис. 1а), что связано с упорядочением структуры ПММА, и появлению в связи с этим кооперативных молекулярных движений релаксаторов с частотой, определяемой, с одной стороны, их строением, а с другой – наличием свободного объема. Разница изменения  $\rho_d(\tau)$  для всех сравниваемых образцов наглядно представлена на рис. 1б.

В таблице сопоставлено изменение показателя преломления  $n$  исследованных образцов и соответствующего изменения времени молекулярной релаксации  $\tau_p$  при термообработке ПММА. При отжиге ПММА увеличиваются  $n$  и  $\tau_p$ , а при закал-

ке уменьшаются показатель преломления и время молекулярной релаксации. Таким образом, время релаксации, определенное на основании флюктуационных измерений – интегральная характеристика исследуемого образца, однозначно связанная со структурной неоднородностью полимерной системы.

На рис. 2 приведен спектр напряжения электрических флюктуаций  $S_U^P(v)$  исходного ПММА при 298 К. Каждый пик спектральной плотности  $S_U^P(v_i)$  обусловлен тепловыми колебаниями определенных релаксаторов полимерной системы, в качестве которых выступают различные атомные группы. Закалка ПММА приводит к некоторому подавлению процессов молекулярной подвижности вследствие разупорядоченности исходной структуры. Наоборот, отжиг ПММА позволяет наблюдать увеличение интенсивности всех спектральных составляющих, представленных на зависимости  $S_U^P(v)$ . Лучше всего спектральная составляющая электрических флюктуаций отожженного ПММА проявляется на частот-

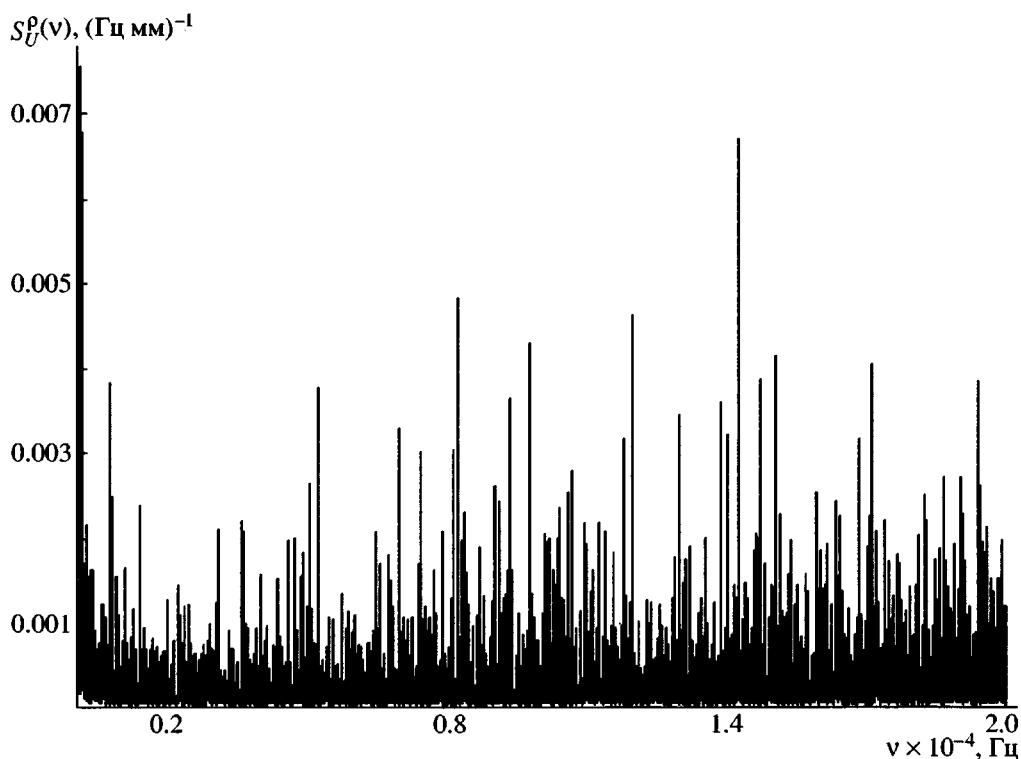
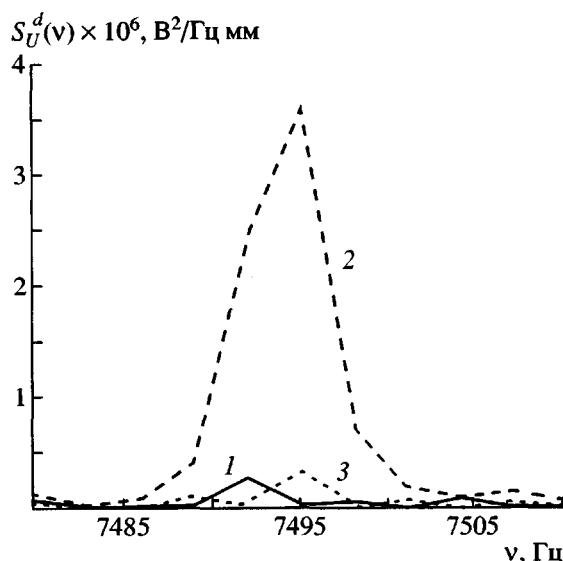
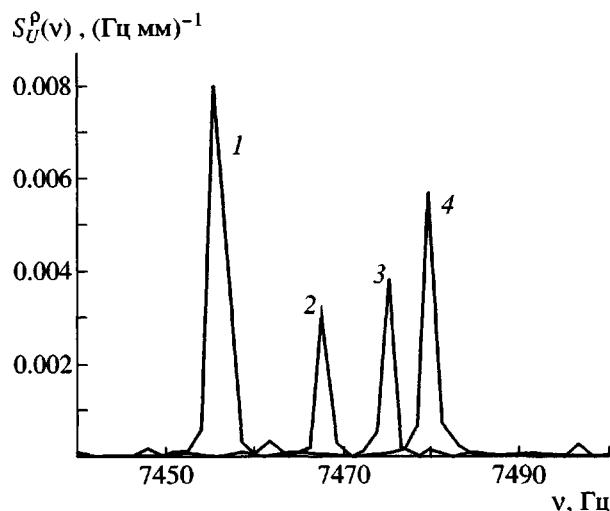


Рис. 2. Спектр электрических флюктуаций  $S_U^P(v)$  исходного образца ПММА, полученный с помощью быстрого преобразования Фурье от нормированной корреляционной функции  $\rho_d(\tau)$ .



**Рис. 3.** Влияние термообработки на спектр электрических флюктуаций ПММА в диапазоне частот проявления  $\beta$ -релаксации: 1 – исходный образец, 2 – отожженный, 3 – закаленный. Спектр электрических флюктуаций  $S_U^d(v)$  получен с помощью быстрого преобразования Фурье непосредственно сигнала измерительной информации.



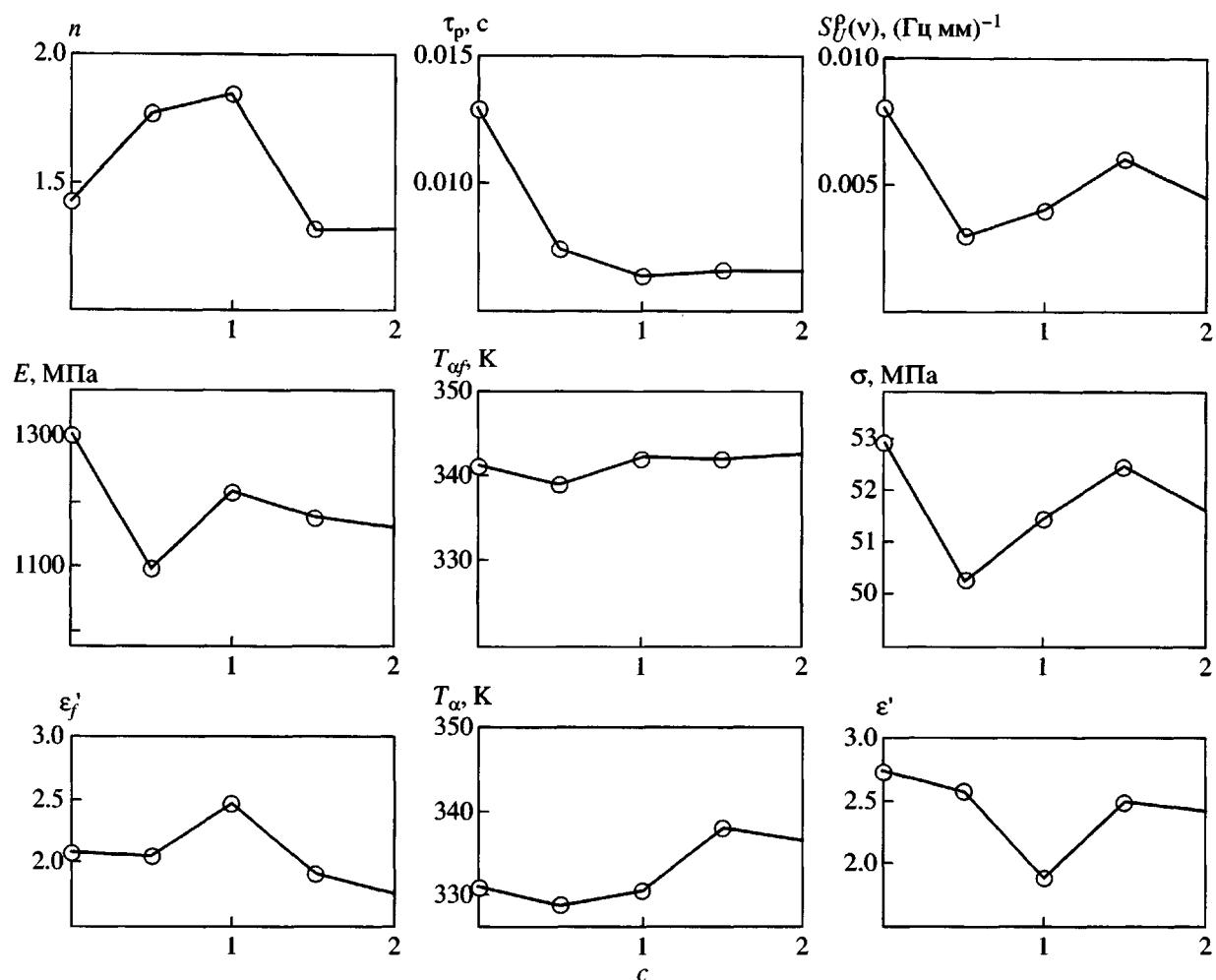
**Рис. 4.** Спектральные составляющие процесса электрических флюктуаций для ПВХ с содержанием модификатора 0 (1), 0.5 (2), 1.0 (3) и 1.5 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ (4). Спектр электрических флюктуаций напряжения  $S_U^0(v)$  получен с помощью быстрого преобразования Фурье от соответствующих нормированных корреляционных функций  $\rho_d(t)$ .

те  $v = 7495$  Гц (рис. 3). Соответствующая энергия активации, определенная по формуле (7), равна 14.1 кДж/моль. При 298 К данная спектральная составляющая отвечает согласованным молекулярным движениям метилэфирных боковых групп. По данным работы [11], энергия межмолекулярного взаимодействия для этой группы составляет величину 9.4 кДж/моль. Следовательно, отжиг ПММА приводит к условиям, наилучшим для осуществления молекулярных движений боковых групп  $\text{COOCH}_3$  – процесса  $\beta$ -релаксации.

Закалка и отжиг (рис. 3) несколько смещают пик спектральной плотности  $S_U^d(v)$ , соответствующий движению боковых групп  $\text{COOCH}_3$ , в сторону больших частот.

Исследование спектра  $S_U^0(v)$  электрических флюктуаций полимерной системы ПВХ–сополимер показывает, что в диапазоне частот 7400–7500 Гц можно выделить спектральные составляющие электрических флюктуаций, обусловленные молекулярными движениями боковых групп (рис. 4). Введение модификатора сополимера ММА–бутадиен–стирол последовательно сдвигает

частоты проявления спектральных составляющих в сторону более высоких частот. Интенсивность составляющих также изменяется. Величина пика спектральной плотности  $S_U^0(v)$  (рис. 5) практически точно отражает изменение предела упругости данной полимерной системы  $\sigma$ . Из анализа других физико-механических свойств (рис. 5) следует, что диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_f'$  системы ПВХ–сополимер, определенная без энергетического воздействия переменного электрического поля на частоте 665 кГц, отражает изменение модуля упругости при растяжении  $E$ . При этом традиционно измеренное значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  на этой же частоте изменяется “зеркальным” образом по сравнению с  $\epsilon_f'$ . Температура стеклования системы  $T_\alpha$ , измеренная дилатометрическим методом, при введении сополимера лежит в диапазоне 330–340 К. Измерение данной характеристики  $T_{\alpha f}$  по максимуму среднего квадрата напряжения электрических флюктуаций показывает, что  $T_{\alpha f}$  больше по величине для всех исследованных образцов, однако имеет схожую тенденцию изменения. Введение модификатора сополимера ММА–бутадиен–



**Рис. 5.** Сравнение физико-механических свойств ПВХ с различным содержанием с модификатором (мас. ч. на 100 мас. ч.): показателя преломления  $n$ ; времени релаксации  $\tau_p$ ; спектральной плотности электрических флуктуаций  $S_U^0(v)$ ; модуля упругости при растяжении  $E$ ; температуры стеклования  $T_{\alpha f}$ , определенной термоэлектрофлуктуационным методом; предела упругости  $\sigma$ ; флуктуационной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_f$ ; температуры стеклования  $T_\alpha$ , определенной дилатометрическим методом; диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , измеренной традиционным методом.

стирол в ПВХ уменьшает время релаксации  $\tau_p$  и вызывает увеличение показателя преломления  $n$  при содержании сополимера 1 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ.

На основании изложенного можно сделать следующее заключение. Соответствующее изменение физических свойств полимерных систем при физической и физико-химической модификации, регистрируемое на основании проявления электрических флуктуаций, позволяет использовать термоэлектрофлуктуационный метод для эффективного контроля состояния высокомоле-

кулярных веществ как в стационарном состоянии, так и в процессе их модификации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэндландт У.У. Термические методы анализа / Под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир, 1978.
2. Барченев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983.
3. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.

4. Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982.
5. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
6. Зеленев Ю.В., Ивановский В.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1560.
7. Задорина Е.Н., Вишневский Г.Е., Зеленев Ю.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 6. С. 1363.
8. Ивановский В.А., Зеленев Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2144.
9. Пат. 2166768. Россия / Б.И. 2001. № 13.
10. Котельников В.А. О пропускной способности "эфира" и проволоки в электросвязи (Всесоюзный энергетический комитет. Материалы к 1 Всесоюзному съезду по вопросам реконструкции дела связи и развития слаботочкой промышленности). М.: Управление связи РККА, 1933.
11. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.

## Electric Fluctuations of Polymer Systems under Their Physical and Physicochemical Modification

V. A. Ivanovskii and Yu. V. Zelenev

*Tambov Military Aviation Engineering Institute,  
Tambov, 392006, Russia*

**Abstract**—Electric fluctuations in polymer systems under their physical and physicochemical modification were investigated. Physical modification was studied for PMMA and PVC. Characteristics obtained by fluctuation experiments were compared with the results of traditional tests. Changes in spectral components of electric fluctuations and their variations under different modes of thermal treatment were analyzed. Physicochemical modification was investigated for the polymer–polymer composition based on PVC and methyl acrylate–butadiene–styrene copolymer. The results of complex analysis of physical properties of a given polymer system were presented.