

УДК 541.64:537.226

ДИФФУЗИЯ ЦЕПЕЙ В АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ: ПРОЯВЛЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ¹

© 2008 г. И. А. Чмутин*, Н. Г. Рывкина*, Е. А. Зубова**, Л. И. Маневич**

*Институт радиотехники и электроники (Фрязинское отделение) Российской академии наук
141190 Фрязино Московской обл., пл. Введенского, 1

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 20.12.2006 г.

Принята в печать 29.05.2007 г.

Представлены экспериментальные данные по высокотемпературной диэлектрической релаксации α_c в образцах линейного ПЭ с разной термической предысторией (медленное охлаждение, закалка, закалка и отжиг). Измерения проведены в области 0–80°C. Диэлектрические потери измерены с высокой точностью в интервале частот 10^{-2} – 10^6 Гц, что позволило выявить изменение формы частотной зависимости потерь с температурой. Обнаруженное влияние термической предыстории образца и приложенного давления объяснено в рамках молекулярной модели процесса диффузии цепей между кристаллической и аморфной фазами ПЭ.

ВВЕДЕНИЕ

В 1991 г. методами ЯМР было экспериментально подтверждено существование диффузии цепей между кристаллической и аморфной фазами ПЭ [1]. В 1998 г. прямой ЯМР эксперимент показал, что процесс сдвига цепи в кристаллите на полпериода решетки ПЭ сопровождается поворотом на 180° [2]. Таким образом, после сдвига и поворота цепь снова встраивается в кристалл. Аналогичный процесс диффузии цепей между фазами наблюдали только для нескольких полимеров (ПЭ, ПВДФ, ПТФЭ, ПОМ, изотактического ПП, ПЭО). Обсуждаемый процесс должен проявляться в механической релаксации этих полимеров, а перевороты цепей ПЭ в кристаллитах должны наблюдаться диэлектрическими методами на слабо окисленных образцах.

Действительно, высокотемпературная релаксация α_c в твердом ПЭ была обнаружена 50 лет назад диэлектрическими методами [3–6]. Необычные свойства процесса стимулировали его дальнейшее активное исследование диэлектриче-

скими [7–11] и механическими [12–19] методами. Обнаруженные явления сразу же были отнесены к релаксации в кристаллической фазе [20], однако многие факты долгое время оставались без объяснения. Существует несколько гипотез о его молекулярном механизме.

При интерпретации механических экспериментов с ПЭ основной гипотезой о природе процесса было трение между кристаллитами [21] или между блоками в кристаллитах [12, 22]. Кроме этого, была предложена модель диффузии цепей между кристаллической и аморфной фазами. Предполагалось, что диффузия вызвана переносом точечных структурных дефектов цепи в кристаллитах, приходящих из аморфной фазы: конформационных (включающих *гони*-конформации) дефектов кручения со сжатием [23] или гладких “солитоноподобных” дефектов кручения с растяжением [24, 25]. Когда такие дефекты проходят по цепи через весь кристаллит, они сдвигают цепь на полпериода решетки и переворачивают ее на 180°.

В работе [26] на основе анализа всей совокупности экспериментальных данных и результатов молекулярно-динамического моделирования было показано, что молекулярный механизм процесса диффузии цепей в обычных аморфно-кри-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32119 и 05-03-32241).

E-mail: tchmutin@mail.ru (Чмутин Игорь Анатольевич).

сталлических образцах ПЭ, полученных из расплава, таков. Подвижная аморфная фаза инициирует рождение в кристаллите вблизи его границы гладкого дефекта кручения с растяжением, который, перемещаясь по цепи, сдвигает ее на одно звено (переворачивая на 180°). Инициирование происходит на проходной цепи, фрагменты которой принадлежат обеим фазам: как кристаллической, так и аморфной. Часть цепи, находящаяся в аморфной фазе, участвует в длинноволновых тепловых движениях, охватывающих много (более десяти) групп CH₂. Такие движения приводят к существованию силы F , действующей на фрагмент цепи, находящийся в кристаллической фазе, и стремящейся “выдернуть” его из кристаллита. Величина силы флюктуирует; кроме того, возникает случайный крутильный момент. Поэтому время от времени флюктуация (сильный “рывок” с кручением) силы δF приводит к рождению в кристаллите дефекта кручения с растяжением. Энергия активации диффузии цепи близка к энергии формирования дефекта и равна ~100 кДж/моль. Заметим, что к рождению этого дефекта в кристаллите могут привести только очень “кооперативные” движения групп CH₂ в аморфной части цепи. Действительно, даже при 90°C средняя кинетическая энергия одной группы CH₂ имеет величину всего ~4 кДж/моль, в то время как в кристаллите должно быть передано 100 кДж/моль. Это объясняет очень низкую наблюдаемую частоту процесса: при 90°C в образцах, полученных медленным охлаждением из расплава, она составляет всего ~3 × 10³ Гц.

Молекулярно-динамическое моделирование показало [26], что точечные дефекты цепи имеют настолько высокий коэффициент диффузии, что наблюдаемая статистика переворотов диполей C=O в кристаллатах в обычном аморфно-кристаллическом ПЭ совпадает со статистикой инициирования дефектов кручения с растяжением, прошедших через кристалллы. Поскольку форма кривой диэлектрических потерь определяется статистикой переворотов диполей, в эксперименте непосредственно отражаются особенности длинноволновых тепловых движений аморфной фазы.

Еще в ранних работах были отмечены некоторые необычные особенности диэлектрических потерь в области α_c -релаксации в аморфно-кри-

сталлическом ПЭ [20, 27]. Во-первых, пик очень узкий, с полушириной на половине высоты не более декады; во-вторых, в системе координат $\epsilon''/\epsilon_{\max}''$ от f/f_{\max} (ϵ_{\max}'' и f_{\max} – высота и частота максимума релаксационного процесса) диэлектрические потери для всех температур в диапазоне 50–130°C, для давлений в области 0.02–4.25 кбар и для образцов с различной термической предысторией ложатся примерно на одну кривую [7].

Была предпринята только одна попытка теоретического объяснения формы кривой диэлектрических потерь: в рамках модели диффузии дефектов в образце как в одной цепи [28, 29]. Статистика процесса в этой модели определяется целиком особенностями неэйнштейновской диффузии дефектов. В модели участвуют два параметра: коэффициент диффузии и плотность дефектов. Однако оказалось, что форму кривой потерь можно подогнать к экспериментальной кривой только при физически нереальных значениях этих параметров: слишком высоком коэффициенте диффузии дефектов и очень малой их плотности. Никакие уточнения не спасают модель [30–32].

По нашему мнению, форма кривой диэлектрических потерь определяется статистикой возникновения больших флюктуаций силы δF со стороны частей цепей, принадлежащих к аморфной прослойке и участвующих в длинноволновых тепловых движениях [26]. Легко показать (см. Приложение), что если количество инициированных дефектов, добравшихся до противоположного края кристаллита, описывается распределением Пуассона, то форма кривой потерь должна быть дебаевской. Поскольку большие флюктуации силы δF редки и представляются независимыми событиями, можно было бы ожидать дебаевской формы кривой потерь. Однако, согласно данным работ [7, 8, 10], реальная форма кривой заметно отличается от дебаевской и, по-видимому, не зависит от температуры.

С точки зрения предложенной в работе [26] молекулярной модели процесса чрезвычайно странным представляется, что степень корреляции событий δF и, как следствие, форма кривой диэлектрических потерь не зависят от температуры. Однако в процитированных ранних работах точность измерений была не очень большой, и измерений на низких частотах не проводили. Кро-

ме того, авторы не строили нормализованную кривую потерь

$$\chi''(f) = \frac{\epsilon''(f)}{\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty}} \quad (1)$$

($\epsilon''(f)$ – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости на частоте f , ϵ'_0 и ϵ'_{∞} – ее действительные части слева и справа от пика), по которой можно сделать выводы о статистике переворотов диполей в цепях кристаллитов (см. раздел “Нормализованные кривые диэлектрических потерь”).

В настоящей работе мы исследуем зависимость формы нормализованной кривой диэлектрических потерь от температуры начиная с 0°C и выше, а также от термической предыстории образца. Цель измерений – экспериментальная проверка предложенной в работе [26] молекулярной модели процесса диффузии цепей между аморфной и кристаллической фазами ПЭ. Если модель верна, следует ожидать температурной зависимости нормализованной формы кривой потерь. В этой связи будут проанализированы полученные в других работах экспериментальные данные для образцов с разной термической предысторией [8], а также роль приложения давления [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПЭВП марки 277-73 (ГОСТ 16338-85) производства Открытого акционерного общества “КазаньОргСинтез” с $M \sim 5 \times 10^5$. Макромолекулы полимера содержат небольшое количество коротких боковых ответвлений с расстоянием между ними ~ 500 атомов С основной цепи. Эта марка ПЭВП удобна тем, что она содержит термостабилизатор, но не содержит свето- и УФ-стабилизаторов [33].

ПЭ окисляли действием УФ-излучения. Для этого изготавливали пластины размером 140×120 мм и толщиной 0.5 мм. Пластины нагревали до 160°C. Полученный расплав облучали в течение 240 мин УФ-излучением ртутно-кварцевового универсального облучателя ОРКУ с эффективным спектральным диапазоном 230–400 нм. Расстояние от излучателя до пластины составляло 180 мм. После охлаждения пластину измельчали и прессовали в пресс-форме размером $140 \times 120 \times 0.1$ мм. Пресс-форму прогревали в течение

10 мин без приложения давления, после чего образец формовали 10 мин при 140°C и давлении 50 бар. В качестве заключительной стадии изготовления образцов использовали четыре различных температурных режима.

Режим 1. Медленное охлаждение со скоростью 1 К/мин до комнатной температуры под давлением 50 бар.

Режим 2. Закалка в емкости с водой и льдом.

Режим 3. Закалка с последующим отжигом в течение 4 ч при изменении температуры от 90 до 120°C.

Режим 4. Медленное охлаждение с задержкой при 105°C, закалкой и отжигом при 104°C [22].

Из полученной пластины вырезали образцы в виде дисков диаметром 40 и толщиной 0.1 мм.

Для удаления влаги как из самого образца, так и с поверхности используемых накладных электродов (диски диаметром 32 и толщиной 2 мм с напыленным слоем золота) образцы и электроды перед измерениями выдерживали в экссикаторе с силикагелем в течение недели. Необходимость этих мер связана с тем, что измеряемые диэлектрические потери представляют собой сумму вклада, обусловленного проводимостью на постоянном токе и вкладов, вызванных релаксационными процессами [34]:

$$\epsilon'' = \epsilon''_{\text{rel}} + \frac{\sigma_{dc}}{2\pi f \epsilon_0}$$

Здесь ϵ''_{rel} – часть диэлектрических потерь, связанная с исследуемым релаксационным α_c -процессом, ϵ_0 – универсальная диэлектрическая постоянная. Ниже 50–70°C α_c -пик ПЭ маскируется паразитными диэлектрическими потерями, вклад которых увеличивается с уменьшением частоты. Этот эффект обусловлен электропроводностью образца на постоянном токе σ_{dc} , основной вклад в которую вносит присутствующая в образце влага. Принятые меры по ее удалению обеспечивали подавление паразитных потерь в диапазоне частот от 10^{-2} Гц и выше в течение ~ 4 ч. Время измерения α_c -пика составляло менее 1 ч даже для низких температур.

Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' образца ПЭ от ча-

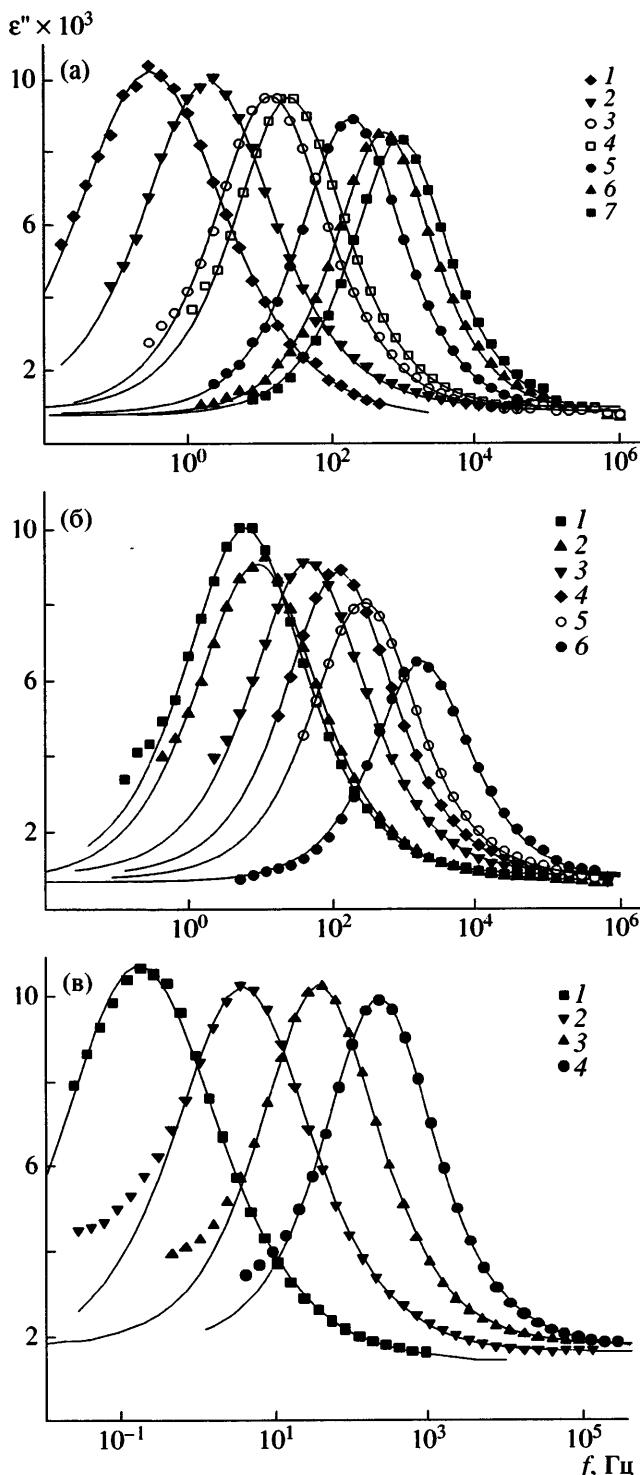


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ'' при различной температуре для образцов, полученных по режимам 1 (а), 2 (б), 4 (в). Точки – экспериментальная зависимость диэлектрических потерь от частоты, линии – аппроксимации экспериментальных данных формулой (2).

а: $T = 0$ (1), 18 (2), 35 (3), 46 (4), 60 (5), 69 (6) и 76°C (7).

б: $T = 16$ (1), 19 (2), 35 (3), 44 (4), 53 (5) и 70°C (6).

в: $T = 0$ (1), 22 (2), 43 (3) и 56°C (4).

стоты измеряли в диапазоне частот 10^{-2} – 10^6 Гц с использованием широкодиапазонного диэлектрического спектрометра “Novocontrol BDS-40” и ячейки для особо точных диэлектрических измерений “Alpha Active Sample Cell”. Модуль сопротивления определяли с точностью 0.01–0.03%, фазовый угол с точностью 0.002°–0.01°. Измерения проводили в интервале 0–80°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для образцов ПЭ с разной термической предысторией были измерены зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь от частоты при различной температуре. На рис. 1 приведены экспериментальные спектры диэлектрических потерь в области α_c -процесса для образцов, полученных по режимам 1, 2 и 4.

Отметим две особенности полученных результатов.

Во-первых, удаление влаги из образцов и с поверхности электродов позволило существенно по сравнению с предшествующими работами уменьшить вклад паразитных потерь, связанных с электропроводностью на постоянном токе. Это дало возможность значительно расширить доступный для измерений интервал частот и благодаря этому впервые получить частотные зависимости диэлектрических потерь при температуре вплоть до 0°C.

Во-вторых, как видно из рис. 1, диэлектрические потери при частотах выше f_{\max} не уменьшаются до нуля при росте частоты. По-видимому, это связано с близко расположенным β -процессом в аморфной фазе. Величина высокочастотного плато ϵ'' не характеризует α_c -релаксационный процесс, а зависит от структуры аморфной фазы в образце.

Нормализованные кривые диэлектрических потерь

Как известно, величина диэлектрических потерь в образце $\epsilon''(f)$ зависит от многих факторов. Так, например, она возрастает с увеличением числа активных полярных диполей С=О в единице объема образца, т.е. с ростом степени его окисления. Поскольку в α_c -процессе активны только те

диполи, которые находятся в кристаллитах, при одинаковой степени окисления и температуре высота пика растет с увеличением степени кристалличности образца (ср. рис. 1а и 1б). Приложении давления высота пика также возрастает [10]. Поэтому экспериментальная зависимость $\epsilon''(f)$ не может быть непосредственно использована для анализа физической природы α_c -процесса.

Для такого анализа нужно использовать нормализованные кривые $\chi''(f)$ (см. формулу (1)). Эти кривые характеризуют только статистику переворотов диполей. Действительно, согласно теории линейного отклика (см., например, работу [35]), из формул Кубо [36] для комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(f) = \epsilon'(f) - i\epsilon''(f)$ в приближении независимых диполей (которое хорошо выполняется для слабо окисленного ПЭ) следует, что [37]

$$\begin{aligned}\chi'(f) - i\chi''(f) &= \frac{\epsilon^*(f) - \epsilon'_\infty}{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty} = \\ &= -\int_0^\infty dt \exp(-i2\pi ft) \frac{d}{dt} \bar{C}(t),\end{aligned}$$

где $\bar{C}(t) = \frac{\langle \mu(0)\mu(t) \rangle}{\langle \mu(0)\mu(0) \rangle}$, $\mu(t)$ – момент диполя C=O, а угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю. Например, если эта статистика – пуассоновская (независимый поток событий), то кривая должна быть дебаевской (см. Приложение), статистика Бозе–Эйнштейна дает менее интенсивную и широкую кривую.

С целью дальнейшего анализа статистики переворотов диполей для всех полученных экспериментальных частотных зависимостей $\epsilon''(f)$ были построены нормализованные кривые $\chi''(f)$ и предложен следующий оригинальный способ их построения.

Прежде всего экспериментально определенная величина $\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$ является разностью больших чисел, поэтому ее непосредственное использование в вычислениях приводит к большим ошибкам. Однако, как видно из экспериментальных зависимостей ϵ'' от частоты (рис. 1), релаксационный процесс α_c является симметричным и достаточно близким к дебаевскому. Для аппроксимации релаксационных процессов такого типа

может быть применена зависимость Коула–Коула [34]. Комплексная диэлектрическая проницаемость в этом приближении дается кривой $\epsilon^*(f) = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + \left(i\frac{f}{f_{\max}}\right)^{1-\alpha}}$, где i – мнимая единица, а па-

раметр α описывает отклонение формы кривой от дебаевской. Из этой аппроксимации разность $\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$ может быть определена с большей точностью, чем непосредственно из экспериментально найденной частотной зависимости $\epsilon''(f)$.

Кроме того, для получения аккуратной аппроксимации кривой потерь к мнимой части формулы Коула–Коула добавили величину “плато” ϵ''_∞ , на которую выходит кривая при высоких частотах. Таким образом, формула для аппроксимации комплексной части диэлектрической проницаемости принимает вид

$$\epsilon''(f) = \frac{(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) \left(\frac{f}{f_{\max}} \right)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + 2 \left(\frac{f}{f_{\max}} \right)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + \left(\frac{f}{f_{\max}} \right)^{2(1-\alpha)}} + \epsilon''_\infty \quad (2)$$

Эта аппроксимация позволяет определять высоту “плато” ϵ''_∞ , частоту процесса в максимуме потерь f_{\max} , параметр отклонения кривой от дебаевской α и перепад диэлектрических проницаемостей в области релаксационного процесса $\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$.

Как видно из рис. 1, экспериментальные данные хорошо описываются формулой (2). Параметры формулы (2) для экспериментальных данных, показанных на рис. 1, представлены в таблице.

Зависимость частоты процесса f_{\max} от температуры и термической предыстории образца

Зависимость f_{\max} от температуры для разных образцов приведена на рис. 2. Как и ожидалось, прямая $\lg f_{\max} (1/T)$ для закаленного образца идет немного выше, чем для образцов, полученных по режимам 1, 3, 4, поскольку степень его кристалличности ниже. Аморфная фаза в закаленном образце более подвижна, и инициирование рождения дефектов аморфными участками проходных

Параметры аппроксимационных кривых (формула (2)) для диэлектрических потерь образцов, полученных по режимам 1, 2 и 4

$T, ^\circ\text{C}$	$(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) \times 10^2$	$f_{\max}, \text{Гц}$	α	$\epsilon''_\infty \times 10^4$
Режим 1				
0	3.58	0.343	0.400	7.2
18	3.22	1.99	0.347	10
35	2.79	14.3	0.289	89
46	2.76	25.4	0.289	92
60	2.40	188	0.242	8.4
69	2.21	541	0.220	8.0
76	2.16	910	0.214	7.8
Режим 2				
16	3.05	6.28	0.309	9.0
19	2.86	9.18	0.327	7.7
35	2.76	44.3	0.312	8.3
44	2.48	125	0.269	8.9
53	2.22	279	0.265	8.2
70	1.62	1823	0.209	7.5
Режим 4				
0	3.76	0.176	0.411	13.8
22	3.01	3.78	0.336	16.3
43	2.65	36.2	0.274	17.9
56	2.46	218	0.247	17.2

цепей должно происходить чаще. Как и ожидалось, отжиг закаленного образца (при любой из выбранных температур) с последующим медленным охлаждением приводит к состоянию образца, эквивалентному медленному охлаждению. Сложный режим приготовления 4 приводит к тому же результату: f_{\max} совпадает с частотой для медленно охлажденного образца.

Зависимость формы нормализованной кривой потерь от температуры и термической предыстории образца

На рис. 3 приведены нормализованные кривые потерь в зависимости от приведенной частоты (по оси абсцисс отложена величина f/f_{\max}) $\chi''(f/f_{\max}) = \frac{\epsilon''(f/f_{\max}) - \epsilon''_\infty}{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}$ (параметры ϵ''_∞ , $\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$ и f_{\max}

определяли из аппроксимации экспериментальной зависимости $\epsilon''(f)$ формулой (2)) для образца, полученного по режиму 1. Как видно, существует отчетливо выраженная зависимость формы нор-

мализованной кривой диэлектрических потерь от температуры. Ширина пика уменьшается с увеличением температуры, форма кривой приближается к дебаевской. Поведение нормализованных кривых для других исследованных образцов аналогично.

Для описания отклонения формы нормализованной кривой от дебаевской удобна величина α , а значение $\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4}(1-\alpha)\right)$, равное высоте пика нормализованной кривой потерь χ''_{\max} . Значения этой величины в зависимости от температуры для разных образцов показаны на рис. 4. Как следует из рис. 3 и 4, высота пика нормализованных кривых возрастает с повышением температуры. В исследованном температурном диапазоне наблюдается линейная зависимость этой величины от обратной температуры:

$$\chi''_{\max} = B - \frac{D}{T}$$

Для всех образцов, кроме закаленного, константы D и B совпадают; прямая $\chi''_{\max}(1/T)$ для закаленного образца идет немного выше, чем для всех остальных.

Сравним наши кривые с результатами, опубликованными ранее другими авторами. В работе [8] также исследовали зависимость диэлектрических потерь от термической предыстории образцов. На рис. 5 видно, что, хотя измерения проведены в более узком частотном диапазоне, аппроксимация экспериментальных данных кривой Коула–Коула еще возможна, и, следовательно, возможно получение нормализованных кривых потерь предложенным способом.

Нормализованные кривые потерь в зависимости от приведенной частоты, построенные по данным работы [8], и полученные нами кривые для близкой температуры $\sim 70^\circ\text{C}$ приведены на рис. 6. Для образцов с разной термической предысторией кривые $\chi''(f/f_{\max})$ для одинаковых температур не совпадают. Для наших экспериментальных данных различие не очень велико, как и на графике для центральной частоты (и по той же причине) по сравнению с литературными данными. Из рис. 6 следует, что образцы с разной термической предысторией при одной и той же температуре

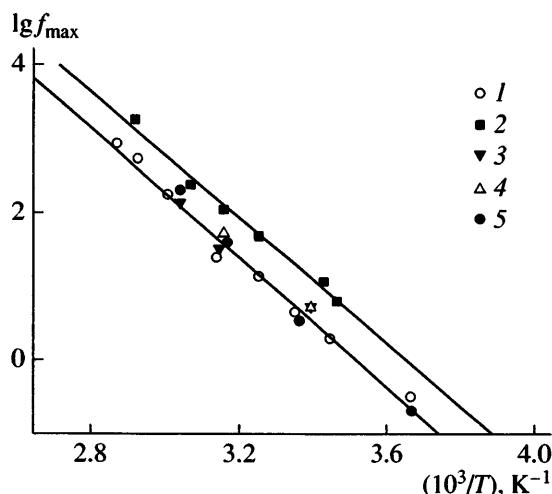


Рис. 2. Температурная зависимость частоты максимума потерь f_{\max} для α_c -процесса для образцов с разной термической предысторией. Режимы получения образцов 1 (1), 2 (2), 3 с $T_{\text{отж}} = 90$ (3) и 110°C (4), 4 (5).

имеют различную степень корреляции событий возникновения больших флуктуаций силы δF со стороны аморфных частей цепи. А именно, кривая, соответствующая закаленному образцу с рыхлой и подвижной аморфной фазой, идет выше (и ближе к дебаевской, соответствующей независимым флуктуациям δF), чем кривая для медленно охлажденного образца с меньшей по объему и степени подвижности аморфной прослойкой. Таким образом, по форме кривой (статистике переворотов диполей) приготовление образца с более “сдавленной” аморфной фазой эквивалентно охлаждению образца с рыхлой аморфной фазой.

Зависимость формы нормализованной кривой потерь от давления

В работе [10] исследовали зависимость диэлектрических потерь от приложенного к образцу давления. Несмотря на малое количество экспериментальных точек, аппроксимацию этих данных формулой (2) все же удалось провести с приемлемой точностью. Полученные аппроксимационные кривые приведены на рис. 7, а соответствующие им нормализованные кривые в зависимости от приведенной частоты – на рис. 8. Видно, что приложение давления к образцу оказывает такое же влияние на релаксационный процесс, что и охлаждение образца (рис. 8). Наблюдаемые факты (уменьшение частоты переворо-

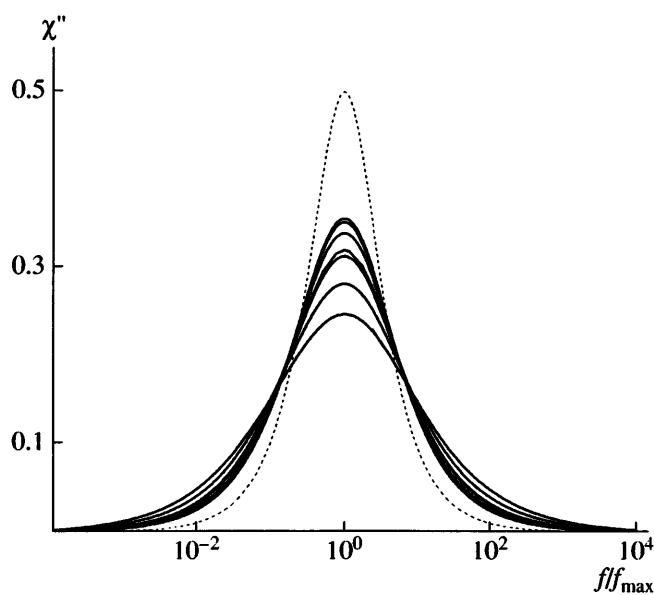


Рис. 3. Нормализованные кривые потерь в зависимости от приведенной частоты для медленно охлажденного образца (режим 1). Величина максимума пика возрастает с увеличением температуры, при которой произведено измерение ($76, 69, 60, 46, 35, 18$ и 0°C). Пунктиром для сравнения показана дебаевская кривая потерь.

тов диполей и уширение пика нормализованной кривой при приложении давления) получают естественное объяснение в рамках предложенной гипотезы о молекулярном механизме процесса [26]. В самом деле, длинноволновые тепловые движения в аморфной фазе, вызывающие “выдергивание” цепей из кристаллитов с сопутствую-

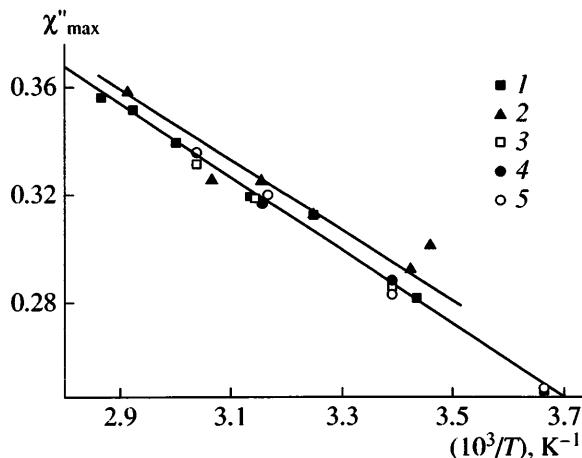


Рис. 4. Зависимость максимумов нормализованных кривых диэлектрических потерь от обратной температуры. Режимы получения образцов 1 (1), 2 (2), 3 с $T_{\text{отж}} = 90$ (3) и 110°C (4), 4 (5).

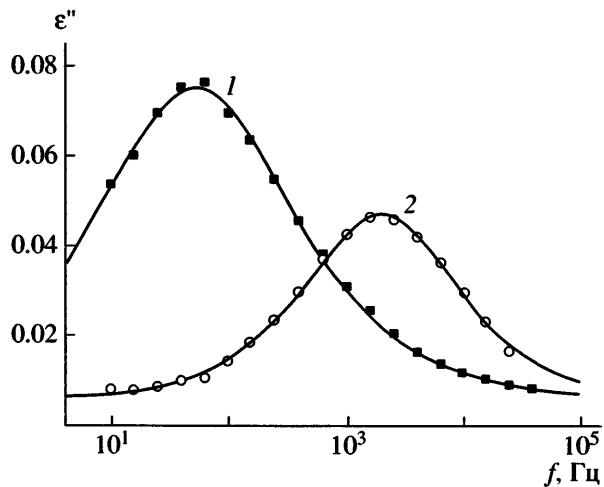


Рис. 5. Кривые диэлектрических потерь при близких температурах для образцов A94-1CE (1) и A94-1Q (2) (1 – образец, кристаллизованный под давлением 5.3 кбар при 221°C, медленно охлажденный под давлением и 2 – закаленный). Точки – экспериментальные данные, приведенные в работе [8], кривые – аппроксимация этих данных по формуле (2).

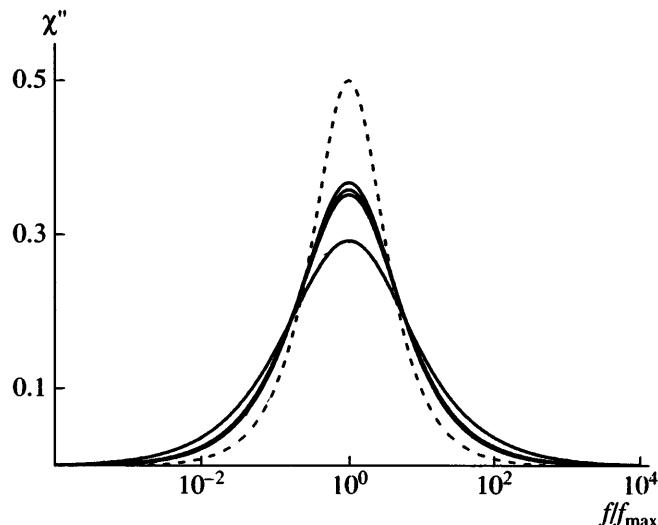


Рис. 6. Нормализованные кривые потерь в зависимости от приведенной частоты для экспериментальных данных [8], представленных на рис. 5, и наших образцов при близких температурах (68–70°C). Кривые (в порядке убывания величины максимума пика) соответствуют образцам: A94-1Q (закаленный) [8]; полученный по режиму 2; A94-1CE (кристаллизованный под давлением 5.3 кбар при 221°C, медленно охлажденный под давлением) [8]. Пунктиром для сравнения показана дебаевская кривая потерь.

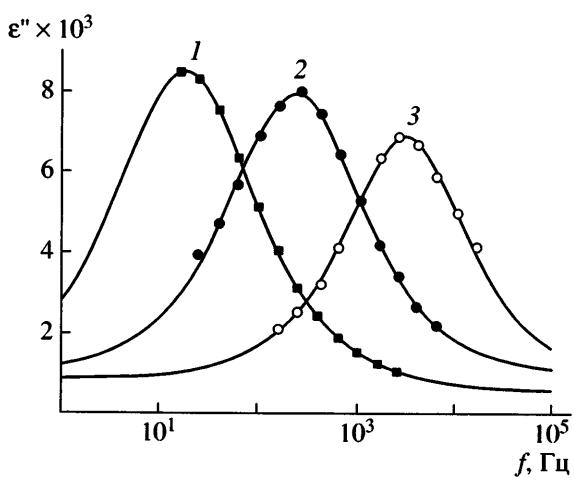


Рис. 7. Кривые диэлектрических потерь для образца ПЭ при приложении различного давления: 4.25 (1), 1.77 (2) и 0.02 кбар (3) [10]. Точки – экспериментальные данные, кривые – аппроксимация этих данных по формуле (2).

щим переворотом диполя, при приложении давления замедляются и становятся более коррелированными. Это же происходит и при понижении температуры.

На рис. 5–8 видно, что зависимость формы нормализованной кривой от термической истории об-

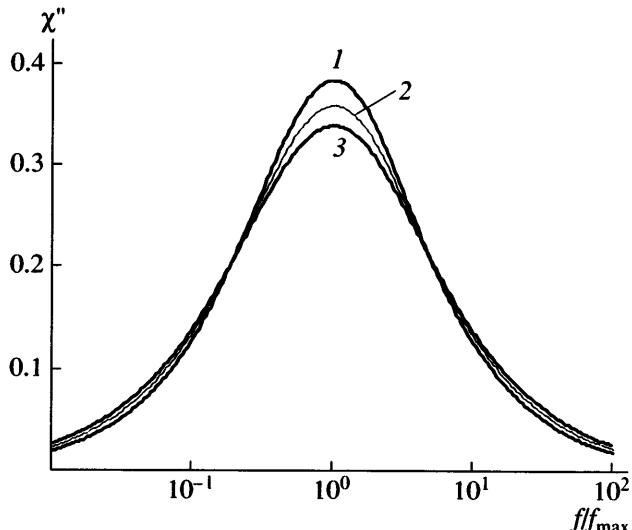


Рис. 8. Нормализованные кривые диэлектрических потерь в зависимости от приведенной частоты для экспериментальных данных [10], представленных на рис. 7. Кривые (в порядке убывания величины максимума пика) соответствуют давлению 0.02 (1), 1.77 (2) и 4.25 кбар (3).

разца и приложенного давления можно проследить даже для данных, приведенных в самых ранних работах, несмотря на недостаток экспериментальных точек в областях низких и высоких частот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа [26] процесса диффузии цепей между кристаллической и аморфной фазами ПЭ можно было бы ожидать существования температурной зависимости формы нормализованных кривых диэлектрических потерь для высокотемпературной релаксации в кристаллитах ПЭ (α_c -пик). В настоящей работе такая зависимость действительно была обнаружена.

С повышением температуры пик потерь становится выше и уже, приближаясь к дебаевской кривой, соответствующей пуассоновской статистике переворотов каждого диполя (независимый поток событий). Зависимость высоты нормализованной кривой от температуры T (в Кельвинах) в исследованном диапазоне температур описывается формулой $\chi''_{\max} = B - \frac{D}{T}$, где константа D одинакова для всех образцов ПЭ, а константа B немноголибо выше для закаленного образца, чем для медленно охлажденного. В исследованном диапазоне температур (0–80°C) все кривые шире и ниже дебаевской, что соответствует “группировке” (bunching) событий переворотов диполя. Приложение давления к образцу эквивалентно его охлаждению, как и уменьшение в нем доли аморфной фазы.

Все эти факты, по нашему мнению, являются надежным экспериментальным подтверждением молекулярной модели механизма α_c -релаксационного процесса, предложенной в работе [26].

ПРИЛОЖЕНИЕ

Автокорреляционная функция диполя $C(t)$ отображает случайный процесс с параметром t , который представляет собой сумму случайных процессов $C(t) = 1 + \sum_{i=0}^{N_t} B_i(t, t_i)$, где N_t – число дефектов, достигших диполя к моменту времени t , а $B_i(t, t_i)$ описывает изменение $C(t)$ в результате i -го переворота, случившегося в момент времени t_i . Функцию распределения $C(t)$ обозначим $R(v, t) = P\{C(t) \leq v\} = \int_{-\infty}^v dy r(y, t)$, где $r(y, t)$ – плотность распределения $C(t)$. Первая производная по w характеристической функции этой плотности $\phi_i(w) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(iwy) r(y, t)$ пропорциональна

среднему по ансамблю от $C(t)$: $\bar{C}(t) = -i \frac{\partial}{\partial w} \phi_i(w)|_{w=0}$. Поскольку

$$R(v, t) = \sum_{n=0}^{\infty} P\{C(t) \leq v | N_t = n\} P\{N_t = n\},$$

$$\begin{aligned} \phi_i(w) &= \sum_{n=0}^{\infty} P\{N_t = n\} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(iwy) \frac{d}{dy} P\{C(t) \leq y | N_t = n\} \end{aligned}$$

Интеграл здесь – характеристическая функция суммы независимых случайных величин и, следовательно, произведение их характеристических функций. Если принять предположение, что процесс переворота диполя $B_i(t, t_i)$ описывается простейшей зависимостью (мгновенный переворот в момент t_i)

$$B^-(t - t_i) = \begin{cases} 0, & t - t_i < 0 \\ -2, & t - t_i \geq 0 \end{cases} \quad \text{при } i \text{ нечетном}$$

$$B^+(t - t_i) = \begin{cases} 0, & t - t_i < 0 \\ 2, & t - t_i \geq 0 \end{cases} \quad \text{при } i \text{ четном,}$$

то легко получить, что

$$\bar{C}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n P\{N_t = n\}$$

Эта сумма легко подсчитывается для пуассоновского процесса (независимого потока событий):

$$\begin{aligned} \bar{C}^{(P)}(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n P^{(P)}\{N_t = n\} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(t/\tau_0)^n}{n!} \exp(-t/\tau_0) = \exp(-2t/\tau_0) \end{aligned}$$

После Фурье-преобразования находим, что для пуассоновского процесса нормализованная кривая потерь – дебаевская:

$$\chi_{(P)}'' \left(\frac{f}{f_{\max}} \right) = \frac{(f/f_{\max})}{1 + (f/f_{\max})^2}$$

Диэлектрический спектрометр “Novocontrol BDS-40” и ячейка для особо точных диэлектрических измерений “Alpha Active Sample Cell” были любезно предоставлены в наше распоряжение Э.Ф. Олейником, которому мы также хотели бы выразить благодарность за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt-Rohr K., Spiess H.W. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 19. P. 5288.
2. Hu W.-G., Boeffel C., Schmidt-Rohr K. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 5. P. 1611.
3. Михайлов Г.П., Лобанов А.Н., Сажин Б.И. // Журн. техн. физики. 1954. Т. 24. № 9. С. 1553.
4. Михайлов Г.П., Кабин С.П., Сажин Б.И. // Журн. техн. физики. 1955. Т. 25. № 4. С. 590.
5. Михайлов Г.П., Кабин С.П., Крылова Т.А. // Журн. техн. физики. 1957. Т. 27. № 9. С. 2050.
6. Schmieder K., Wolf K. // Kolloid-Z. Z. Polym. 1953. V. 134. № 2–3. P. 157.
7. Ishida Y., Yamafuji K. // Kolloid-Z. Z. Polym. B. 1965. V. 202. № 1. P. 26.
8. Ashcraft C.R., Boyd R.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 2153.
9. Boyd R.H., Yemni T. // Polym. Eng Sci. 1979. V. 14. № 14. P. 1023.
10. Sayre J.A., Swanson St.R., Boyd R.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 10. P. 1739.
11. Graff M.S., Boyd R.H. // Polymer. 1994. V. 35. № 9. P. 1797.
12. Takayanagi M. // Molecular Basis of Transition and Relaxation / Ed. by Meier DJ. London: Midland Macromolecular Monographs Gordon and Breach, 1978. V. 4. P. 117.
13. McCrum NG. // Molecular basis of Transition and Relaxation / Ed. by Meier D.J. London: Midland Macromolecular Monographs Gordon and Breach, 1978. V. 4. P. 167.
14. Matsuo M., Sawatari C., Ohhata T. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1317.
15. Matsuo M., Bin Y., Xu Ch., Ma L., Nakaoki T., Suzuki T. // Polymer. 2003. V. 44. № 15. P. 4325.
16. Zhou H., Wilkes GL. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2412.
17. Mano J.F., Sousa R.A., Reis R.L., Cunha A.M., Bevis M.J. // Polymer. 2001. V. 42. № 14. P. 6187.
18. Men Y., Rieger J., Endeler H.-F., Lilge D. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 13. P. 4689.
19. Kolesov I., Androsch R., Radusch H.-J. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 2. P. 445.
20. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. № 3. P. 323.
21. Saito N., Okano K., Iwayanagi S., Hidemitsu T. // Solid State Physics / Ed. by Seitz F., Turnbull D. New York: Acad. Press, 1963. V. 14. P. 453.
22. Kawai H., Suehiro S., Kyu T., Shimomura A. // Polym. Eng Rev. 1983. V. 3. № 2–4. P. 109.
23. Reneker D.H., Fanconi B.M., Mazur J.J. // Appl. Phys. 1977. V. 48. № 10. P. 4032.
24. Mansfield M.S., Boyd R.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 7. P. 1227.
25. Mansfield M.S. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 69. № 2. P. 383.
26. Zubova E.A., Balabaev N.K., Manevitch L.I. // Polymer. 2007. V. 48. № 6. P. 1802.
27. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1123.
28. Skinner J.L., Wolynes P.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 8. P. 4015, 4022.
29. Skinner J.L., Park Y.H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 9. P. 1735.
30. Wahlstrand K.J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 11. P. 5247.
31. Wahlstrand K.J., Wolynes P.G. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 11. P. 5259.
32. Wahlstrand K.J. // Polymer. 1988. V. 29. № 2. P. 256, 263.
33. Макаров В.Г., Коптенармусов В.Б. // Промышленные термопласти: Справочник. М.: Химия, 2003.
34. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наукова думка, 1977.
35. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1998.
36. Kubo R. // J. Phys. Soc. Jpn. 1957. V. 12. № 6. P. 570.
37. Williams G., Watts D.C. // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 80.

Chain Diffusion in Semicrystalline Polyethylene: Dielectric Relaxation**I. A. Chmutin^a, N. G. Ryvkina^a, E. A. Zubova^b, and L. I. Manevich^b**^a *Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences (Fryazino Branch), pl. Vvedenskogo 1, Fryazino, Moscow oblast, 141190 Russia*^b *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia**e-mail:* tchmutin@mail.ru

Abstract—The experimental data on high-temperature dielectric relaxation α_c in linear PE samples with different thermal prehistories (slow cooling, quenching, and annealing) are described. The measurements are conducted at temperatures ranging from 0 to 80°C. Dielectric losses are measured with a high accuracy at frequencies varying from 10^{-2} to 10^6 Hz. These dielectric measurements allow one to reveal changes in the frequency dependence of losses with temperature. This effect of thermal prehistory of the sample and applied stress is explained within the framework of the molecular model of chain diffusion between crystalline and amorphous phases in PE.