

УДК 541

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ДАННЫМ ИХ РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Н. Е. Попова, А. Л. Лебедева, Ю. А. Комиссаров, А. В. Потемкин,
А. В. Шеворошкин, Е. Ю. Терехина, Ю. В. Зеленец*

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

На основании большого количества экспериментальных данных по релаксационным свойствам (механических и диэлектрических) различных полимерных материалов и построения по ним дебаевских релаксационных спектрограмм проведен анализ влияния различных параметров модификации полимеров на степень их структурной неоднородности.

Полимеры находят все более широкое применение в технике благодаря их легкости, термостойкости, достаточной прочности и хорошей технологичности. Важнейшей задачей для обеспечения функционирования летательных аппаратов и изделий электронной техники является получение полимеров с заранее заданными свойствами. В полимерной науке эта проблема решается путем исследований по диагностике и прогнозированию свойств полимеров [1, 2].

Под диагностикой полимеров понимают установление однозначной связи между химическим составом, молекулярным строением, надмолекулярной структурой и различными физическими свойствами полимерных материалов.

Прогнозирование — это научно обоснованное предсказание изменения физико-химических свойств полимеров при их эксплуатации и хранении в разных условиях

[3, 4]. При этом особо важное практическое значение имеют диагностика и прогнозирование изменения свойств полимерных материалов после их модификации [5]. Примером разных видов модификации полимеров являются воздействия на них разных видов и доз облучений, введение пластификаторов и наполнителей, изменение густоты швиков и варьирование параметров термообработки (скорости нагревания и охлаждения, температуры и времени прогрева).

Методы неразрушающего контроля, с помощью которых обычно проводят многопараметрическую диагностику полимерных материалов, бывают испытательными (кратковременными) и исследовательскими. Последние более информативны и важны для получения полимерных материалов с требуемыми свойствами, но являются более сложными и трудоемкими, так как предусматривают проведение измерений в широких температурно-временных интервалах с использованием автоматики и вычислительной техники [6]. Задачи по диагностике и прогнозированию свойств полимеров наиболее эффективно решаются с использованием методов релаксационной спектроскопии, позволяющих фиксировать макроскопическое проявление молекулярной подвижности полимеров [7]. При этом все физические методы можно разделить на два типа: интегральные, характеризующиеся монотонным изменением величин, и дифференциальные, при которых проявляются на соответствующих зависимостях максимумы и минимумы функций. Интегральные методы гораздо менее информативны, чем дифференциальные, так как для последних характерно большее число значимых параметров.

С помощью методов релаксационной спектроскопии можно исследовать как мелкомасштабные, так и крупномасштабные процессы изменения молекулярной подвижности полимеров. В частности, для этого можно использовать методы механических и диэлектрических потерь, позволяющие получать на температурных и частотных зависимостях соответствующих факторов потерь отчетливо выраженные максимумы. Они характеризуются четырьмя параметрами: температурным (или частотным) положением, высотой максимума, "полушириной" (шириной на половине его высоты) и площадью, ограниченной максимумом и осью абсцисс. Физический смысл этих параметров установлен [8], однако в реальных условиях, когда соответствующие зависимости факторов механических и диэлектрических потерь получаются при разных частотах, температурах и концентрациях различных добавок из экспериментальных зависимостей трудно, а иногда даже невозможно установить закономерности их изменения, так как одновременно меняются все параметры максимумов. Это подтверждается данными разных исследований, в частности, характером зависимостей:

$$\operatorname{tg} \delta = f(T); \quad \operatorname{tg} \delta = f(\nu); \quad E'' = f(T, \nu); \quad I'' = f(T, \nu); \quad \varepsilon'' = f(T, \nu).$$

Учитывая это, представляло интерес использование метода построения и анализа дебаевских релаксационных спектрограмм с целью установления закономерностей изменения универсального параметра — степени структурной неоднородности (пропорциональной полуширине максимумов) в зависимости от вида и величины разных модифицирующих параметров. Сущность данного способа можно пояснить данными рис. 1. В верхней его части представлена нормированная величина фактора диэлектрических потерь в виде отношения $\operatorname{tg} \delta / \operatorname{tg} \delta_{\max}$ в зависимости от нормированной частоты $\lg \nu / \lg \nu_{\max}$ (а) и от нормированной температуры T/T_{\max} (б). Штриховые кривые на этих зависимостях соответствуют теории Дебая, согласно которой компоненты комплексной диэлектрической проницаемости ε^* имеют вид:

$$\varepsilon' - \varepsilon_{\infty} = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}; \tag{1}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \tag{2}$$

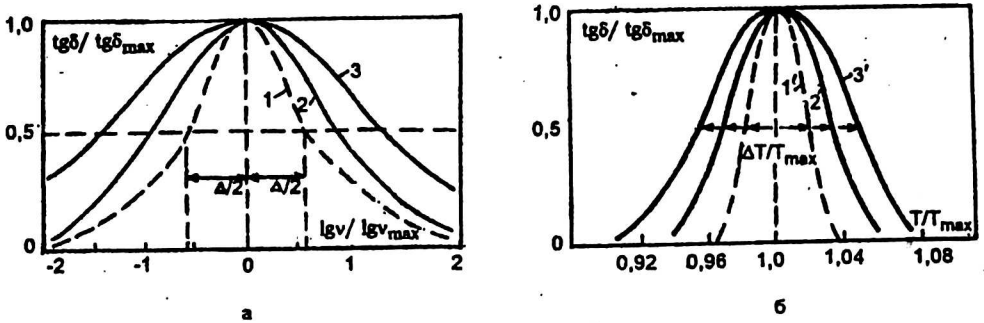


Рис. 1. Характеристические колоколообразные диаграммы (дебаевские релаксационные спектрограммы) $\text{tg}\delta/\text{tg}\delta_{\text{max}}=f(\lg\nu/\lg\nu_{\text{max}})$ (а) и $\text{tg}\delta/\text{tg}\delta_{\text{max}}=f(T/T_{\text{max}})$ (б) для количественной оценки степени структурной неоднородности полимеров по теории Дебая (1) и экспериментальным данным для ПВК (2), ПВА (3), ПС (2'), ПМА (3')

При этом отношение ϵ''/ϵ' равно $\text{tg}\delta_{\text{дизэл}}$. Исходя из последних соотношений, можно получить аналитически выражения также для нормированных величин $\text{tg}\delta$ в зависимости от температуры и частоты:

$$\frac{\text{tg}\delta}{\text{tg}\delta_{\text{max}}} = \frac{2 \exp\left(\frac{U}{k T_{\text{max}}} \frac{T_{\text{max}} - T}{T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{U}{k T_{\text{max}}} \frac{T_{\text{max}} - T}{T}\right)}, \quad (3)$$

$$\frac{\text{tg}\delta}{\text{tg}\delta_{\text{max}}} = \frac{2\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_{\infty}} \omega \tau}{\epsilon_0 + \epsilon_{\infty} \omega^2 \tau^2}. \quad (4)$$

Выполнение перехода к нормированным величинам и построение на основании экспериментальных данных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь от относительной частоты и температуры позволяют получить переход от анализа указанных выше четырех характеристических параметров к изучению одного универсального, наиболее значимого параметра, каким является степень структурной неоднородности Δ . Построенные на основании обработки экспериментальных данных для поливинилкарбазола (ПВК) и поливинилацетата (ПВА), и полистирола (ПС), и полиметакрилата (ПМА) зависимости характеризуются гораздо большими величинами. Это объясняется отличием условий теплового движения кинетических отдельных частей объема полимеров, имеющих сложное молекулярное строение и надмолекулярную структуру. Аналитически подобные зависимости описываются формулами вида:

$$\epsilon' - \epsilon_{\infty} = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \sum_{i=1}^n \varphi_i \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (5)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \sum_{i=1}^n \varphi_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (6)$$

вытекающими из модифицированной модели Дебая, в которой частицы (выступающие в роли кинетических отдельных или релаксаторов) имеют форму эллипсоидов, и, таким образом, при тепловом движении реализуются разные условия их подвижности. Так как данные кинетические отдельные находятся в частях объема полимеров с разной структурной упорядоченностью (или плотностью), это приводит к набору или спектру времен релаксации. Для случая переменных механических полей [9, 10] аналогичная зависимость представлена соотношениями (7)—(11).

$$I^* = I' - i I''; \quad I_{\text{сдв}}^* = 1/G^*; \quad I_{\text{раст}}^* = 1/E^*; \quad (7)$$

$$G^* = G' + i G''; \quad E^* = E' + i E''; \quad (8)$$

$$\text{tg } \delta_{\text{мех}} = I''/I' = G''/G'; \quad (9)$$

$$I' = \frac{G'}{(G')^2 + (G'')^2} = \frac{1}{G' (1 + \text{tg}^2 \delta_{\text{мех}})}; \quad (10)$$

$$I'' = \frac{G''}{(G')^2 + (G'')^2} = \frac{\text{tg } \delta_{\text{мех}}}{G' (1 + \text{tg}^2 \delta_{\text{мех}})}. \quad (11)$$

На основании рассмотрения большого числа экспериментальных данных, полученных одним из авторов с его сотрудниками, а также другими отечественными и зарубежными исследователями, нами было выполнено построение и проведен анализ более 15 дебаевских релаксационных спектрограмм для разных параметров модификации, что позволило произвести классификацию экспериментальных данных, установить закономерности изменения степени структурной неоднородности от этих параметров и дать им обоснованную трактовку. Из представленной на рис. 2, а зависимости следует, что с повышением температуры степень структурной неоднородности Δ резко уменьшается примерно по гиперболическому закону, что может быть связано с выравниванием условий теплового движения одноподвижных кинетических единиц, находящихся в разных частях объема полимера. Увеличение частоты внешнего воздействия приводит к возрастанию Δ (см. рис. 2, б), что может быть объяснено дополнительным изменением условий подвижности кинетических единиц данного типа (сегментов) или разных элементов структуры полимеров, находящихся в переменном электрическом поле, характеризующимся определенной напряженностью и частотой. Введение в полимер низкомолекулярного пластификатора (своеобразной внутренней смазки) закономерно уменьшает Δ за счет выравнивания условий подвижности релаксаторов (как и при повышении температуры) в разных частях объема полимера. Введение пластификатора закономерно понижает температуру максимума механических и диэлектрических потерь из-за уменьшения межмолекулярного взаимодействия, понижает высоту потенциального барьера и облегчает тепловое движение релаксаторов. Из данных рис. 2, а следует, что введение наполнителя наоборот способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия в полимере и приводит к увеличению Δ , т. е. по своему характеру данный процесс тождествен увеличению частоты внешнего поля.

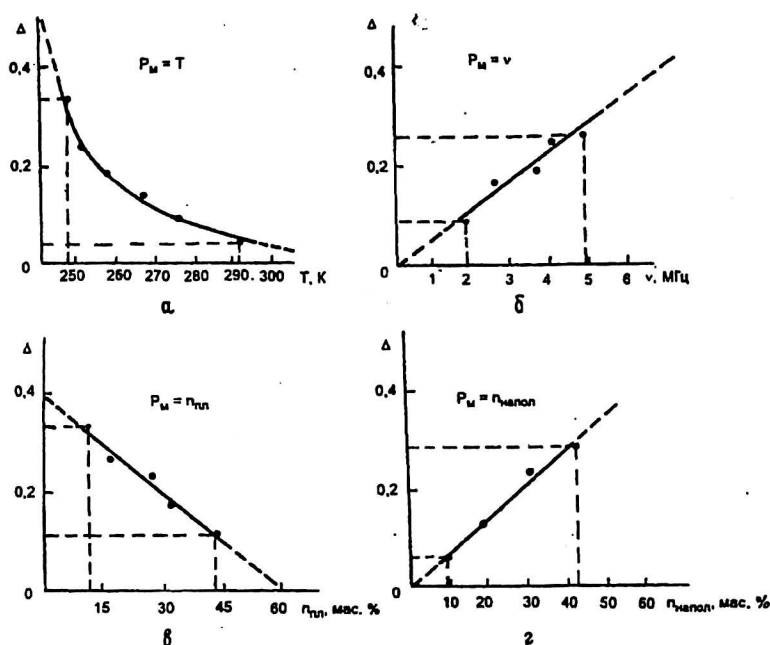


Рис. 2. Зависимости степени структурной неоднородности Δ от разных модифицирующих параметров P_M :

а — от температуры для ПЭВД; б — от частоты для ПП; в — от концентрации пластификатора; г — от концентрации порошкообразного наполнителя (мела) с размерами частиц 5—15 мкм для ПММА

На основании проведенных построений и анализа дебаевских релаксационных спектрограмм можно заключить, что этот способ оказывается весьма информативным и позволяет прогнозировать значение степени структурной неоднородности Δ в более широком интервале изменения различных параметров модификации. Основанием для научно обоснованного предсказания значений Δ в широком интервале изменения разных параметров модификации является постулирование тождественного характера закономерностей $\Delta = F(P_M)$ в широком диапазоне изменения P_M [1, 2, 7, 10].

Л и т е р а т у р а

1. Бартнев Г. М., Зеленов Ю. В. Релаксационные явления в полимерах. — Л., 1972.
2. Уржумцев Ю. С., Максимов Р. Д. Прогностика деформативности полимерных материалов. — Рига, 1975.
3. Relaxation in polymers. FRG, Darmstadt, 1989.
4. Matsuoka S. Relaxation Phenomena in Polymers. N.-Y., 1992.
5. Кестельман В. Н. Физические методы модификации полимеров. — М., 1980.
6. Усманов С. М. Релаксационная поляризация диэлектриков. — М.: Наука, 1996.
7. Стецовский А. П., Зеленов Ю. В. Релаксационная спектроскопия полимерных материалов. М., 1991.
8. Relaxation in Complex Systems and Related Topics. N.-Y., 1990.

9. Кабин С. П. Механические и диэлектрические релаксационные явления в полимерах: Канд. дисс. // Л., ЛПИ им. М. И. Калинина, 1962.

10. Невид Р. Dielectric Spectroscopy of Polymers. — Budapest, 1977.

VALUTION OF DEGREE STRUCTURAL UNSIMILAR POLYMERS OF MATERIALS ON GIVEN IT RELAXATION SPECTROSCOPY

*N. E. Popova, A. L. Lebedeva, Yu. A. Komissarov, A. V. Potemkin,
A. V. Schevoroschkin, E. Yu. Terehina, Yu. V. Zelenev*

Russian chemistry-technological university of D. I. Mandeleev, Moscow, Russia

On the basis of consideration of a plenty of experimental data on relaxation properties (mechanical and dielectric) various polymer materials and construction on it debay relaxation spectrogram, analysis of influence of different parameters of modification polymers on degree their structural unsimilar is conducted.