

ПРОЦЕССЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В. П. ПЕТРОСЯН, Ш. Т. ЕГУРТДЖЯН, М. Г. НАЛБАНДЯН,
А. В. ДЖАНБАРИАНЦ

В работе получены формулы для диэлектрических параметров материалов в рамках общей теории диэлектрических потерь при выборе определенной функции распределения диполей. По этим формулам были получены новые закономерности в частотной зависимости диэлектрических параметров, способствующие разделению процессов диэлектрической релаксации полимеров. Результаты расчетов были проверены при помощи экспериментальных данных по двум видам полимеров. Между рассчитанными и экспериментальными значениями диэлектрических параметров существует хорошее соответствие.

I. Процесс диэлектрической релаксации полимеров определяется перераспределением диполей в локальных областях. Ввиду сложности структуры образцов диполи оказываются в различных условиях, поэтому в веществе возникает набор времен релаксации (или дипольно-релаксационный спектр).

Существующие в настоящее время эмпирические соотношения для диэлектрических параметров вещества (ϵ' и ϵ''), приведенные в работах [1, 2, 3, 4], не дают таких закономерностей в частотном ходе указанных параметров вещества, которые позволили бы применять их для разделения механизмов диэлектрической релаксации, в особенности для полимеров, в которых наблюдается перекрывание частотного интервала проявления двух процессов.

Поэтому задачей настоящей работы являлось определение значений ϵ' и ϵ'' при помощи общей теории диэлектрических потерь для изыскания закономерностей в частотном ходе этих параметров, которые способствовали бы разделению механизмов диэлектрической релаксации полимеров. Результаты вычислений сравнивались с данными по измерению ϵ' и ϵ'' нитрильного каучука СКН-26М и полиметилметакрилата.

II. Механизм диэлектрической релаксации полимеров определялся дипольно-релаксационным спектром $f(z)$, где $z = \ln \frac{\tau}{\tau_B}$ и τ_B — наиболее вероятное время релаксации диполей, а также вкладом в общий процесс поляризации, определяющимся величиной $\Delta\epsilon$, где $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$, а ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость вещества и ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость при сверхвысоких частотах. Выбор функции распределения $f(z)$ может быть произвольным, но с условием, что $f(z)$ должна быть симметричной относительно $z = 0$ и быстропадающей. Последнее условие определяется тем, что количество дипо-

лей с временами релаксации τ гораздо меньшими или большими τ_B мало.

Этим условиям удовлетворяет функция Вагнера [5]

$$f(z) = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \exp(-b^2 z^2), \quad (1)$$

где b — параметр, определяющий ширину спектра. С помощью этой функции из общей теории диэлектрических потерь [6, 7] можно получить

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{b}{\sqrt{\pi}} \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + \exp[2(z+a)]} \exp(-b^2 z^2) dz$$

и

$$\varepsilon'' = \Delta\varepsilon \frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(z+a)}{1 + \exp[2(z+a)]} \exp(-b^2 z^2) dz,$$

где $a = \ln(\omega\tau_B)$.

Отсюда можно найти

$$\frac{d\varepsilon'}{da} = -2 \frac{b}{\sqrt{\pi}} \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{\exp(z+a)}{1 + \exp[2(z+a)]} \right\}^2 \exp(-b^2 z^2) dz.$$

Во всех приведенных соотношениях фигурирует функция вида

$$Q(x) = \frac{\exp(x)}{1 + \exp(2x)}.$$

Эту функцию с определенной степенью точности можно аппроксимировать другой функцией

$$Q^*(x) = \frac{1}{2} \exp(-b_0^2 x^2)$$

при условиях равенства $Q(x)$ и $Q^*(x)$ при $x=0$ и $x=x_0$. Причем, $Q(x_0) = \frac{1}{e} Q(0)$ и $Q^*(x_0) = \frac{1}{e} Q(0)$, где e — основание натуральных логарифмов. Такое условие позволяет получить $b_0 = 0,606$.

Расчет интегралов при такой аппроксимации приводит к равенствам

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau_B)^{2\beta}} \quad (2)$$

и

$$\varepsilon'' = \alpha \Delta\varepsilon \frac{(\omega\tau_B)^\alpha}{(1 + (\omega\tau_B)^{2\beta})^2}, \quad (3)$$

где α и β — параметры, зависящие от „ b “ соотношениями

$$\beta = \frac{b}{\sqrt{b^2 + 2b_0^2}} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{b}{\sqrt{b^2 + b_0^2}}. \quad (5)$$

Равенство (2) получено при решении уравнения

$$\frac{d\varepsilon'}{d \lg f} = -4,6\beta\Delta\varepsilon \frac{(\omega\tau_B)^{2\beta}}{[1 + (\omega\tau_B)^{2\beta}]^2}. \quad (6)$$

Аппроксимация функции $Q(x)$ функцией $Q^*(x)$ позволяет равенство (6) связать с условием (3):

$$\frac{d\varepsilon'}{d \lg f} = -1,63\varepsilon'', \quad (7)$$

т. е. последнее соотношение позволяет рассчитать частотный коэффициент диэлектрической проницаемости ε' .

III. Экспериментальные диаграммы зависимости ε'' от ε' для каучуков, когда проявляются два механизма диэлектрической релаксации, представляются в виде асимметричной дуги, выпуклость которой может быть смещена как в левую (высоочастотную), так и в правую (низкочастотную) части. В первом случае преимущественным является действие дипольно-радикальной, а во втором — дипольно-сегментальной поляризации. Выделение процесса диэлектрической релаксации нами предлагается начинать с того процесса, который обладает и преимущественным действием.

При выделении дипольно-радикального процесса при помощи функций (2) и (6) составляются графики двух следующих функций:

$$\eta(\lg f) = \lg \left[-\frac{(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2}{d\varepsilon'/d \lg f} \right] = -2\beta(\lg f - \lg f_m) + \eta_0 + \sigma_0 \quad (8)$$

$$\sigma(\lg f) = \lg \left[-\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{d\varepsilon'/d \lg f} - \frac{1}{4,6\beta} \right] = -2\beta(\lg f - \lg f_m) + \sigma_0, \quad (9)$$

где

$$\eta_0 = \lg(\Delta\varepsilon), \quad (10)$$

$$\sigma_0 = \lg \frac{1}{4,6\beta} \quad (11)$$

и

$$f_m = \frac{1}{2\pi\tau_B}. \quad (12)$$

Оба графика должны представляться параллельными прямыми. При помощи графика $\eta(\lg f)$ определяется β , затем строится график функции $\sigma(\lg f)$. Их построение позволит рассчитать $\lg f_m$ и $\Delta\varepsilon$, соответствующие данному процессу.

Если же окажется необходимым вначале выделить дипольно-сегментальный процесс, то необходимо строить графики двух других функций:

$$z(\lg f) = \lg \left[-\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon')^2}{d\varepsilon'/d\lg f} \right] = 2\beta(\lg f - \lg f_m) + z_0 + \delta_0 \quad (13)$$

и

$$\delta(\lg f) = \lg \left[-\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{d\varepsilon'/d\lg f} - \frac{1}{4,6\beta} \right] = 2\beta(\lg f - \lg f_m) + \delta_0, \quad (14)$$

где $z_0 = \eta_0$ и $\delta_0 = \delta_0$ вводятся лишь для удобства обозначений.

IV. Формула (3) впервые представлена в работе [2] и эмпирически проверена. Поэтому для проверки применимости полученных результатов необходимо определить существование закономерностей, выражаемых формулами (8), (9) и (13), (14), а также установить применимость соотношения (2). Для этого были взяты данные по ε' и ε'' для полиметилметакрилата при 94°C [8], когда в веществе проявляется в основном дипольно-радикальная поляризация, и наши данные для нитрильного каучука типа СКН-26М.

На рис. 1 и 2 показаны графики приведенных функций для изотактического полиметилметакрилата и нитрильного каучука соответ-

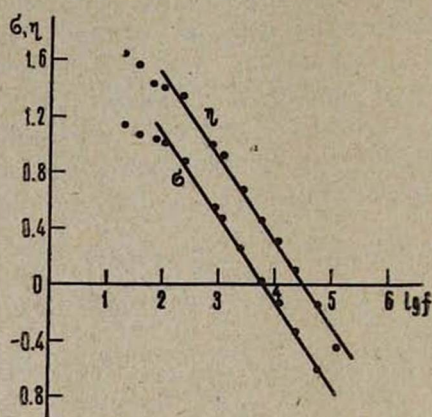


Рис. 1. Графики функций $\eta(\lg f)$ и $\delta(\lg f)$ для полиметилметакрилата при 94°C.

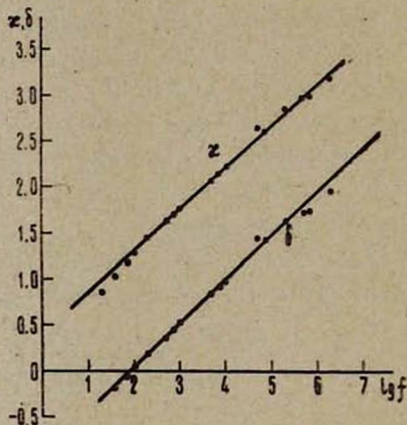


Рис. 2. Графики функций $z(\lg f)$ и $\delta(\lg f)$ для нитрильного каучука СКН-26М при -19°C.

ственно. По этим графикам можно заметить как прямолинейный частотный ход этих функций, так и параллельность полученных прямых. По полученным данным можно определить $\lg f_m$ и $\Delta\varepsilon$ и рассчитать кривые частотной зависимости ε' и ε'' . В таблице приводятся данные по диэлектрическим параметрам исследованных полимеров.

Таблица

Полимер	$\Delta\varepsilon$	$\lg f_m$	β	α	$t^\circ\text{C}$
Полиметилметакрилат	2,82	4,1	0,30	0,406	94
СКН-26М	16,5	1,845	0,227	0,306	-19

На рис. 3 и 4 сплошными линиями показаны расчетные значения, а точками экспериментальные данные для этих параметров для обоих

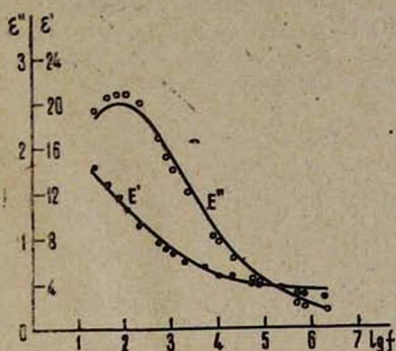


Рис. 3. Кривые частотной зависимости ϵ' и ϵ'' для полиметилметакрилата при 94°C . Сплошные линии—расчетные, точки—данные эксперимента.

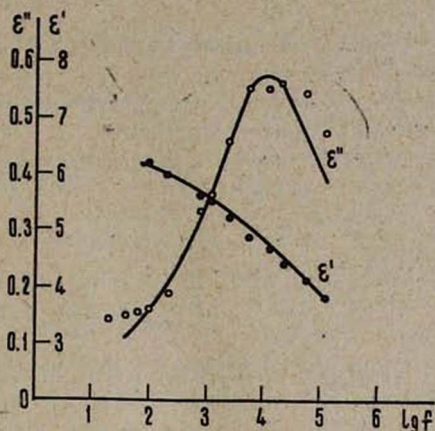


Рис. 4. Кривые частотной зависимости ϵ' и ϵ'' для нитрильного каучука при -19°C . Сплошные линии—расчетные, точки—данные эксперимента.

видов полимеров. Как видно из приведенных кривых, их совпадение с данными эксперимента можно считать хорошим.

Заключение

I. При помощи выбранной функции распределения диполей по временам релаксации получены формулы для диэлектрических параметров вещества.

II. Найденные соотношения позволяют рассчитать величину ($\lg f_m$ и $\Delta\epsilon$), характеризующие тот или иной механизм диэлектрической релаксации.

III. Сравнение с экспериментальными данными по определению ϵ' и ϵ'' изотактического полиметилметакрилата и нитрильного каучука показали хорошее соответствие расчетных величин опытным данным.

Ереванский государственный
университет

Поступила 1.IX.1970

ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Cole R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341 (1941).
2. J. G. Kirkwood and R. M. Enoss, J. Chem. Phys., 9, 329 (1941).
3. D. W. Davidson and R. H. Cole, J. Chem. Phys., 18, 1418 (1950).
4. С. Гаврильяк, С. Негами, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, Изд. Мир, М., 1968.
5. K. W. Wagner, Ann. Physik., 4, 40, 817 (1913).
6. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд. иностр. лит., М., 1960.
7. Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Воробьев и Б. М. Тареев, Теория диэлектриков, изд. Энергия. М.—Л., 1965.
8. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619 (1950).

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ՌԵԼԱԿՍԱՅԻՈՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ե. Թ. ՅՈԴՈՐՏՅԱՆ, Մ. Հ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Ա. Վ. ԶԱՆԲԱՐՅԱՆ

Աշխատանքում բերված են պոլիմերային նյութերի դիէլեկտրիկ պարամետրերի մոտավոր հաշվումների արդյունքները դիպոլների որոշակի բաշխման ֆունկցիայի ընտրման դեպքում: Ստացված բանաձևերը ստուգված են նիտրիլ կաուչուկի և պոլիմետիլմետակրիլատի փորձնական տվյալներով: Ստացված արդյունքների լավ համընկնումը փորձի տվյալների հետ թույլ է տալիս մեզ առաջարկելու մեթոդ պոլիմերներում դիէլեկտրիկ ռելաքսացիոն մեխանիզմների անջատման համար:

THE INVESTIGATION OF DIELECTRIC RELAXATION PROCESSES OF POLYMERS

V. P. PETROSIAN, Sh. T. YOGHOURTDJIAN, M. H. NALBANDIAN, A. V. DJANBARIAN

In this work the approximately calculated results of the dielectric parameters of polymers with a definite dipole distribution function are given. The calculated formulae are checked up with the help of the experimental data for two different kind of polymers: nitril rubber and isotactic polymethyl methacrylate.

The correspondence received allows us to recommend the method of how to divide the different dielectric relaxation mechanisms of polymers from each other.