

О ПРИРОДЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ПОЛЯРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

В. П. ПЕТРОСЯН

В работе рассматривается вопрос возникновения диэлектрических потерь в полярных диэлектриках с неоднородным дипольно-релаксационным спектром. При учете полной энергии взаимодействия диполя с полем для действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости полярного диэлектрика можно получить закономерности, наблюдаемые на опыте. При этом зависимость ϵ'' от $\lg f$ (f — частота поля) допускает возможность образования двух максимумов. Приведенные данные объясняют криволинейный ход зависимости логарифма частоты максимума фактора диэлектрических потерь от $1/T$.

1. Учет полной энергии взаимодействия диполя с полем для полярного диэлектрика, находящегося в сильно конденсированной фазе (полярные жидкости и полимеры), позволил получить формулу для дисперсии вещества [1]

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi}{3kT} n\lambda_1 a^2 \mu_0^2 g (1 + A_2^2 \delta_x \tau), \quad (1)$$

где помимо параметров, применяемых в известных теориях поляризации [2—4], вводятся время релаксации τ , величина δ_x , связанная с коэффициентом внутреннего трения, а также амплитуда колебательного движения диполя A_x . Из соотношения (1) видно, что в этом случае вклад каждого диполя в процесс поляризации $\left(\frac{\Delta\epsilon}{n}\right)$ зависит от времени релаксации

Если применить методы расчета диэлектрических параметров, указанных в работах [1—5], то можно получить

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\beta \epsilon}{1 + (\omega\tau_B)^{2\beta}} + \frac{\Delta_x \epsilon}{1 + \left[\omega\tau_B \exp\left(\frac{1}{2b^2}\right) \right]^{2\alpha}}, \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \alpha\Delta\beta\epsilon \frac{(\omega\tau_B)^{2\beta}}{1 + (\omega\tau_B)^{2\beta}} + \alpha\Delta_x \epsilon \frac{\left[\omega\tau_B \exp\left(\frac{1}{2b^2}\right) \right]^{2\alpha}}{1 + \left[\omega\tau_B \exp\left(\frac{1}{2b^2}\right) \right]^{2\alpha}}, \quad (3)$$

где β , α и b являются параметрами, характеризующими ширину дипольно-релаксационного спектра, причем первые два параметра изменяются в пределах от 0 до 1, а последний — в пределах от 0 до ∞ .

Из полученных формул видно, что на кривых зависимости ϵ'' от $\lg f$ должны наблюдаться два максимума при частотах

$$\omega_{m, \beta} = \frac{1}{\tau_B} \quad (4)$$

и

$$\omega_{m, \alpha} = \frac{1}{\tau_B} \exp\left(-\frac{1}{2b^2}\right). \quad (5)$$

Если полимер однороден, то параметр b принимает большие значения и $\omega_{m, \alpha}$ мало будет отличаться от $\omega_{m, \beta}$. В этом случае на кривой зависимости ε'' от $\lg f$ должен наблюдаться один максимум, а сама кривая должна быть асимметричной. В температурном интервале ниже температуры стеклования, когда в веществе исчезает свободный объем и закрепляется определенная структура, а поворотные-колебательные движения диполя прекращаются, поле дополнительной энергии не будет затрачивать и в веществе должна создаваться лишь β -поляризация диполей.

2. Такие закономерности изменения диэлектрических параметров полимеров можно пронаблюдать по данным для одного из видов бутадие-нитрильного сополимера, приготовленного в концентрации 1 моль акрилонитрила и 1,5 моля бутадиена. На рис. 1 показаны кривые зависимости ε' и ε'' от $\lg f$ для этого вида полимера для температурного интервала, лежащего выше температуры стеклования (-32°C). Дипольно-радикальную

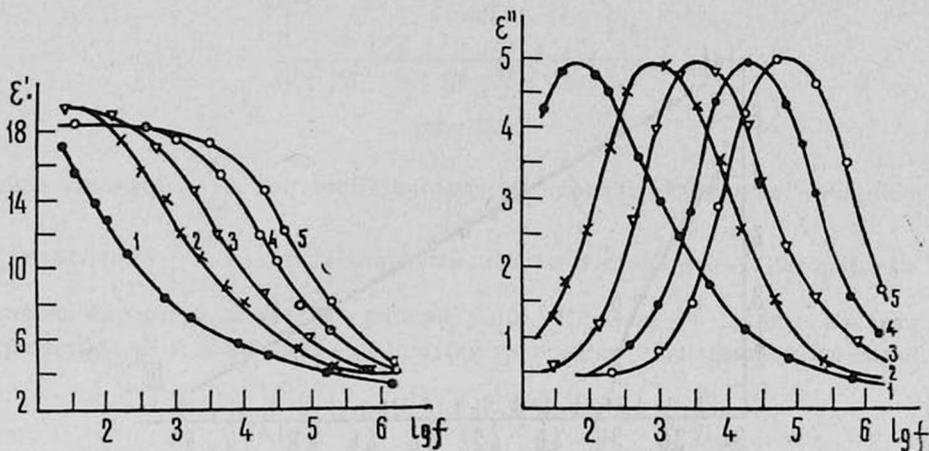


Рис. 1.

релаксацию этого полимера можно заметить по кривым рис. 2, на котором графически показана аналогичная зависимость указанных величин, но для температурного интервала ниже T_c . По приведенным данным можно построить кривые зависимости $\lg f_{m, \beta}$ и $\lg f_{m, \alpha}$ от $1/T$, показанные на рис. 3. Как видно из приведенных кривых, для β -процесса указанная зависимость является линейной, а для α -процесса эта зависимость представляется криволинейной.

Из приведенных соотношений (4) и (5) следует, что криволинейность графика зависимости $\lg f_{m, \alpha}$ от $1/T$ объясняется зависимостью параметра b от температуры образца. С охлаждением образца усложняется структура полимера, возрастает степень его неоднородности и спектр расширяется. Параметр b при этом значительно уменьшается, что и приводит к рез-

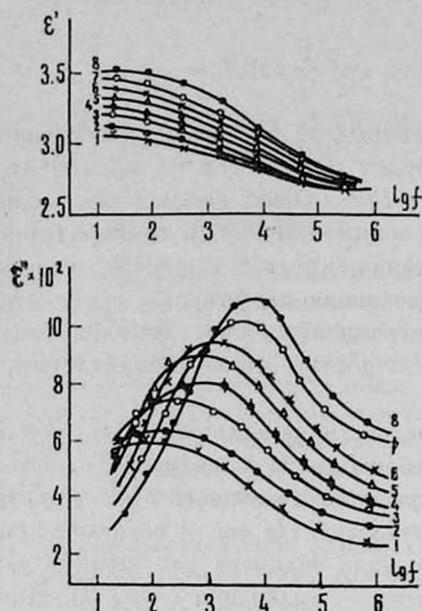


Рис. 2

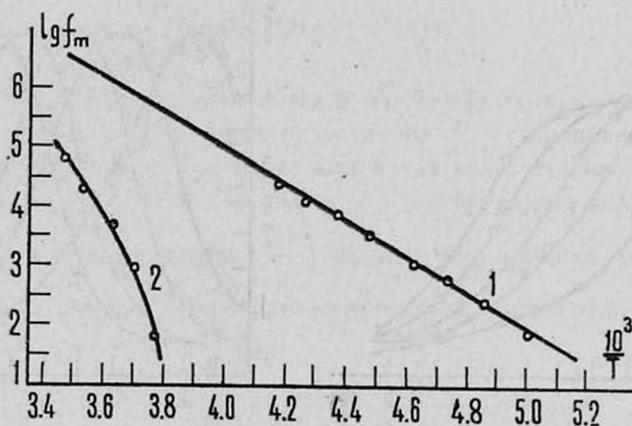


Рис. 3.

кому изменению $\omega_{m, \alpha}$ с температурой образца. Если применить формулу Аррениуса для частот максимумов фактора диэлектрических потерь, то энергия активации α -процесса поляризации диполей окажется равной

$$G_{0, \alpha} = G_{0, \beta} + kT \frac{1}{2b^2}. \quad (6)$$

Выберем для параметра b эмпирическую формулу исходя из допущения, что этот параметр изменяется эквивалентно изменению свободного объема. С нагреванием образца возрастает степень однородности его структуры, увеличивается и параметр b . В температурном интервале ниже T_c свободный объем образца изменяется линейно с его температурой. Этим условиям соответствует изменение параметра b согласно соотношению

$$\frac{2b^2}{\lg e} = AT + B \exp\left(\beta \lg \frac{T}{T_c}\right). \quad (7)$$

Здесь A , B и β — постоянные, определяемые из опытных данных.

При помощи данных, приведенных на рис. 3, и соотношений (4) и (5) можно построить кривую зависимости величины $\frac{2b^2}{\lg e}$ от температуры образца, показанную на рис. 4. Экстраполируя эту кривую до T_c , можно

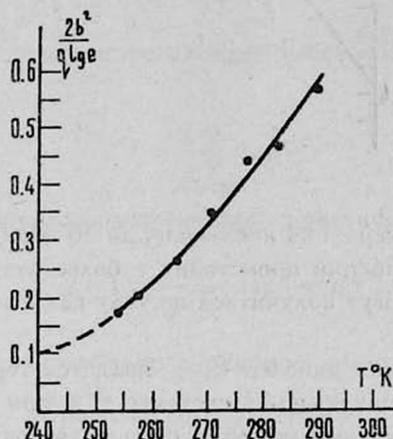


Рис. 4.

найти значение $\frac{2b^2}{\lg e}$ при этой температуре образца. Учитывая, что ниже T_c изменение $\frac{2b^2}{\lg e}$ является линейным, найдем постоянную A , которая для данного полимера оказалась равной $4,15 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Для расчета параметров B и β необходимо построить график зависимости функции

$$Z = \lg\left(\frac{2b^2}{\lg e} - AT\right) = \lg B + 0,434 \beta \lg \frac{T}{T_c}$$

от $\lg \frac{T}{T_c}$. Линейность Z от этого аргумента можно заметить по графику рис. 5. Рассчитанные значения параметров B и β оказались равными 0,042 и 32 соответственно. Известные значения этих параметров позволяют оценить температурные изменения энергии активации α -поляризации диполей данного полимера

$$G_{0,\alpha} = G_{0,\beta} + \frac{2,3kT}{AT + B \exp\left(\beta \lg \frac{T}{T_c}\right)}. \quad (8)$$

Отсюда следует, что криволинейность графика зависимости $\lg f_{m,\alpha}$ от $1/T$ можно объяснить тем, что энергия активации диполя, участвующего в α -поляризации полимера, плавно изменяется в пределах от $G_{0,\beta}$, рав-

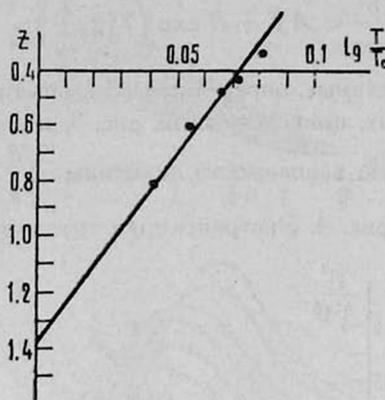


Рис. 5.

ного для данного полимера 13,4 ккал/моль, до 16 ккал/моль. Иначе говоря, изменение энергии активации происходит в более разумных пределах, чем те значения, которые могут получиться по углу наклона касательных к кривой рис. 3.

3. Энергия активации диполей $G_{0,\alpha}$ является термодинамическим потенциалом Гиббса рассматриваемой системы, т. к. при совершении переходных процессов кинетических элементов происходят разрушения связей диполей со своим окружением и образуется свободное пространство, куда могла бы перейти данная кинетическая единица. Поэтому из соотношения (8) можно найти и энтропию активации диполей

$$S_{0,\alpha} = - \frac{dG_{0,\alpha}(T)}{dT} = \frac{k(\beta - 2,3) B \exp\left(\beta \lg \frac{T}{T_c}\right)}{\left[AT + B \exp\left(\beta \lg \frac{T}{T_c}\right)\right]^2}. \quad (9)$$

Температурный коэффициент $\lg f_{m,\alpha}$ связан с энтальпией активации $H_{0,\alpha}(T)$. Действительно, если

$$\lg f_{m,\alpha} = \lg f_0 - \frac{G_{0,\alpha}(T) \lg e}{kT},$$

то

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lg f_{m,\alpha}}{\partial \frac{1}{T}} &= - \frac{\lg e}{k} \left[G_{0,\alpha}(T) + \frac{1}{T} \frac{\partial G_{0,\alpha}(T)}{\partial \frac{1}{T}} \right] = \\ &= - \frac{\lg e}{k} [G_{0,\alpha}(T) + TS_{0,\alpha}(T)] \end{aligned}$$

или

$$\frac{\partial \lg f_{m,\alpha}}{\partial \frac{1}{T}} = - \frac{\lg e}{k} H_{0,\alpha}(T),$$

так как

$$H_{0,\alpha}(T) = G_{0,\alpha}(T) + TS_{0,\alpha}(T).$$

Большие значения $H_{0, \alpha}(T)$ получаются благодаря существованию второго члена последнего равенства.

4. Приведенные рассуждения позволяют показать существование корреляции между диэлектрической релаксацией и переходными процессами, определяющими значения кинетических параметров вещества (электропроводности, диффузии, вязкости и т. д.). Величины кинетических параметров определяются молекулярной подвижностью полимера

$$\alpha = \frac{2r_0^2}{kT} \frac{1}{\tau}. \quad (10)$$

При существовании дипольно-релаксационного спектра последнее равенство видоизменяется

$$\alpha = \frac{2r_0^2}{kT} \frac{1}{\langle \tau \rangle}. \quad (11)$$

Если применить функцию распределения кинетических элементов

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

где $s = \ln \frac{\tau}{\tau_B}$, а τ_B — наиболее вероятное время релаксации, то величина α может быть выражена соотношением

$$\alpha = \frac{2r_0^2}{kT} \frac{1}{\tau_B} \exp\left(-\frac{1}{4b^2}\right) = \alpha_0 \exp\left[-\left(\frac{G_{0, \beta}}{kT} + \frac{1}{4b^2}\right)\right], \quad (12)$$

где

$$\alpha_0 = \frac{2r_0^2}{\tau_0 kT}.$$

Используя выбранную эмпирическую формулу для параметра b , а также вычисленные значения постоянных, входящих в эту формулу, можно построить кривую зависимости $\lg \alpha$ от $1/T$, показанную на рис. 6.

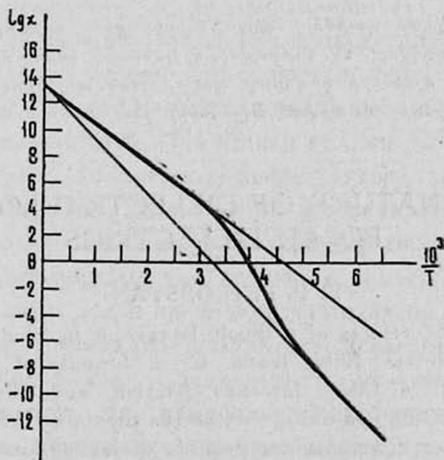


Рис. 6.

При расчете величины χ_0 принималось: $r_0 = 10^{-8}$ см, $T = 300^\circ\text{K}$, а τ_0 находилось экстраполяцией прямой рис. 3 к нулевым значениям аргумента. При этом оказалось, что $\lg f_0 = -15$.

Как видно из кривой рис. 6, график температурной зависимости молекулярной подвижности полимеров эквивалентен опытным кривым, полученным для кинетических параметров стеклообразующих систем.

Таким образом, аномально высокие значения энергетических величин, получаемых при помощи температурных коэффициентов логарифма частоты максимума фактора диэлектрических потерь, обусловлены существованием температурной зависимости энергии активации диполей, а величина этого коэффициента связана с энтальпией активации кинетических элементов вещества.

Ереванский государственный университет

Поступила 6.X.1973

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. П. Петросян. Изв. АН АрмССР, Физика, 9, 49 (1974).
2. Г. Фредлих. Теория диэлектриков, ИЛ, М., 1960.
3. Н. П. Божородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Воробьев, Б. М. Тареев. Теория диэлектриков, Изд. Энергия, М.—Л., 1965.
4. J. Kirkwood. J. Chem. Phys., 7, 911 (1939).
5. В. П. Петросян. Высокомолек. соед., XIIIА, 761 (1971).

ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ԿՈՐՐԱԽՆԵՐԻ ԲՆՈՒՅՔԸ ԲԵՎՈՒՍՅՈՒՆ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿՆԵՐՈՒՄ

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Դիելեկտրիկ կորրախների ներկայիս տեսություններում քննարկվում է բևեռացման պրոցեսի մեջ դիպոլների ներդրման հարցը հաշվի չառնելով դիպոլների ուղղակի ժամանակը: Սակայն կոնցենտրացված (խիտ) սխտեմներում արտաքին էլեկտրական դաշտի առկայությամբ դիպոլների վարքի ուսումնասիրումը թույլ է տալիս եզրակացնել, որ այդպիսի դիպոլը կարող է կատարել աշխատանք արտաքին շփման ուժերի դեմ: Այդ պարագայի հաշվարկը բերում է դիպոլի և դաշտի փոխազդեցության էներգիայի նոր արժեքի: Այս դեպքում նյութի դիսպերսիայի բանաձևը պարունակում է ինչպես ներքին շփման գործակիցը, այնպես էլ դիպոլի ուղղակի ժամանակը:

Այստեղից հետևում է, որ պոլիմերի դիպոլ-ուղղակի ապկտրը դառնում է անհամասնու: Աշխատանքում դիտարկվում են հնարավոր դիելեկտրիկ կորրախները, որոնք առաջանում են տարբեր ստատիստիկ կշիռների դիպոլների պարունակող պոլիմերներում: Պոլիմերների դիելեկտրիկական պարամետրերից ստացված տվյալները բավարարում են փորձնական արդյունքներին:

ON THE NATURE OF DIELECTRIC LOSSES IN POLAR DIELECTRICS

V. P. PETROSSYAN

The account of the effects of a dipole behaviour in condensed systems in the presence of external electric field leads to a formula of dispersion, comprising both the coefficient of the internal friction and the relaxation time of the dipole. Hence follows the non-uniformity of the dipole-relaxational spectrum of the polar polymer. In this work we consider possible dielectric losses in polar polymers with statistically different weight dipoles. The calculations on the dielectric parameters of polymers agree with experimental data.