

УДК 541.64

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ СМЕЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ

В.П. ПЕТРОСЯН, В.Ф. МОРОЗОВ, Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ,
С.С. ФЕЛЕКЯН, В.И. ВАРДАНЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 19 декабря 1998 г.)

Проведено изучение частотного изменения диэлектрических параметров полярных макромолекул для области сверхвысоких частот по данным, полученным по механизму релаксационной поляризации полимера. Использована модель электрического резонатора. Оценены закономерности частотного изменения диэлектрических параметров поляризации смещения молекул, возникающей под действием поля.

Кинетические элементы полимеров при переходных процессах обычно представляются в виде диполей, которые находятся в потенциальных ямах и совершают поворотно-колебательные движения относительно равновесных положений. В области сверхвысоких частот ориентационная поляризация диполей выключается. Сохраняется лишь поляризация, связанная с малыми смещениями осей, проходящих через равновесные положения молекул. Такая поляризация относится к поляризации смещения. Она мало изучена, что связано со сложностями эксперимента на сверхвысоких частотах. Определенную информацию о поляризации смещения можно получить по опытным данным, полученным при относительно низких частотах и относящимся к ориентационной поляризации молекул образца.

Определение параметров процесса поляризации смещения при помощи величин, описывающих закономерности частотно-температурного изменения ориентационной поляризации образца, входит в задачу настоящей работы.

1. Модель поляризации смещения молекул полимеров

Равновесное положение диполя, обладающего моментом μ , поддерживается действием напряженности F некоторых внутренних

сил. Включение поля E смещает направление оси диполя на малый угол θ_1 . Момент диполя μ образует с направлением действия поля угол θ .

Новое равновесное положение достигается при равенстве вращательного момента напряженности F моменту поля E , т.е. при выполнении условия [1] $\mu F \sin \theta_1 = \mu E \sin(\theta - \theta_1)$. При малых углах θ_1 , когда $\theta_1 \ll \theta$, можно принять условие $\sin \theta_1 \cong \frac{E}{F} \sin \theta$. В результате возникает поляризация, относящаяся к поляризации смещения молекулы образца. Величина дипольного момента этой поляризации определяется из условия $\Delta\mu = \mu[\cos(\theta - \theta_1) - \cos \theta]$.

Простые преобразования полученных соотношений позволяют оценить среднюю величину этого момента: $\langle \Delta\mu \rangle = \frac{2}{3W} \mu^2 E = \alpha_{\text{см}} E$, где

$$W = \mu F, \quad \alpha_{\text{см}} = \frac{2}{3W} \mu^2.$$

Усреднение тригонометрических функций производится по углам θ , при их произвольном распределении. Последняя величина является поляризуемостью отдельной молекулы, где W — энергия связи частицы с равновесным положением. Величина поляризуемости $\alpha_{\text{см}}$ оказывается тем меньше, чем больше W .

Вектор поляризации смещения $P_{\text{см}}$ образца может быть найден из условия $P_{\text{см}} = n \alpha_{\text{см}} E$, где n является объемной плотностью числа диполей образца. Если учесть, что поляризация смещения отсутствует в области оптических частот, когда диэлектрическая проницаемость оказывается равной квадрату показателя преломления света n_v , то вектор $P_{\text{см}}$ можно определить по законам электродинамики:

$$P_{\text{см}} = \frac{\epsilon_{\infty} - n_v^2}{4\pi} E.$$

Здесь ϵ_{∞} есть диэлектрическая проницаемость образца в области сверхвысоких частот.

Из приведенных условий можно получить формулу

$$\epsilon_{\infty} = n_v^2 + 4\pi n \alpha_{\text{см}}. \quad (1)$$

Входящие в эту формулу величины ϵ_{∞} , n_v и n могут быть измерены. Так, величина ϵ_{∞} находится при помощи дуговых диаграмм диэлектрических параметров релаксационной поляризации [2,3], слабо

зависит от вида вещества и принимает значения в интервале от 2,8 до 3,2 [4]. Значение n_v для большинства полимерных материалов близко к 1,5. Плотность полимерных материалов ~ 1 г/см³.

2. Результаты экспериментальных исследований некоторых видов каучуков

Отметим, что собственная частота колебания диполя ω_0 связана с его энергией W условием

$$W = \frac{I\omega_0^2}{2} = 2\pi^2 I f_0^2.$$

где I является моментом инерции диполя. Частота ω_0 может быть найдена при помощи частоты f_e , которая связана с f_0 формулой Аррениуса:

$$f_e = f_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (2)$$

где U — энергия активации диполей. Из этой формулы следует, что

$$\ln f_e = \ln f_0 - \frac{U}{kT},$$

т.е. должна существовать линейная зависимость $\ln f_e$ от $1/T$ при постоянных f_0 и U . Это наблюдается в том случае, когда вклад в величину фактора диэлектрических потерь дают диполи, участвующие только в одном механизме молекулярного движения. Такое явление возникает в области низких температур, когда температура образца ниже температуры стеклования, а молекулы участвуют лишь в β -форме их движения.

Для определения частоты f_0 были измерены диэлектрические параметры полифторопрена [5]. На рис.1 приведены кривые частотного изменения этих параметров. По ним видно, что в веществе возникает релаксационная поляризация. На кривых наблюдается один максимум при частоте f_e , смещающийся в область высоких частот при нагревании образца.

Температурный интервал исследования свойств полифторопрена относится к области высоких температур, когда $T \geq T_g$, где T_g является температурой стеклования образца. Для полифторопрена она равна -35°C . Измерения температурных изменений этих параметров при раз-

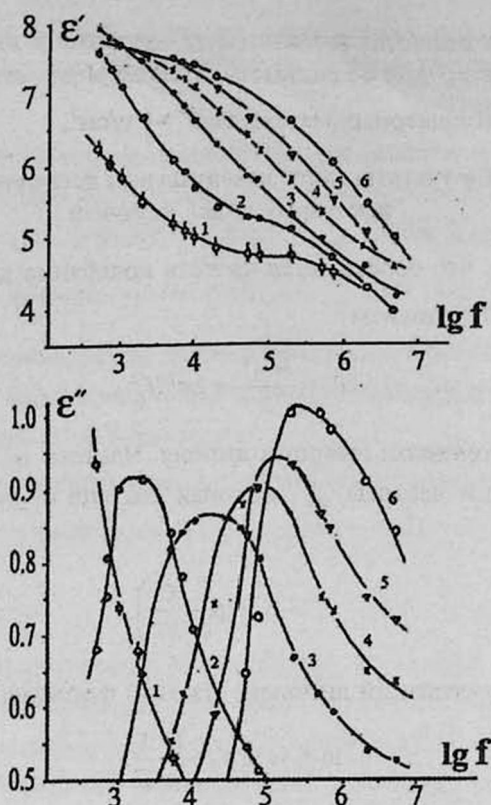


Рис.1. Кривые зависимости диэлектрических параметров полифторопрена от частоты при различных температурах образца: 1) -32°C ; 2) -28°C ; 3) -24°C ; 4) -20°C ; 5) -16°C ; 6) -12°C .

личных частотах внешнего поля выявили максимумы, лежащие при низких температурах. Эти данные приведены на рис.2. Максимумы кривых смещаются в область высоких температур при повышении частоты поля. Если по данным этих рисунков построить зависимости $\lg f_m$ от $1/T$, то можно получить кривые, показанные на рис.3, относящиеся к механизмам β - и α -поляризации образца. Прямая на этом рисунке построена с помощью аппроксимации прямой, получаемой при низких температурах образца.

Как видно из рис.3, α -поляризации образца соответствует криволинейный ход. Это связано с тем, что она получена по кривым рис.1, когда в образце происходит наложение двух процессов поляризации. Величина энергии активации молекул U_a этого механизма поляризации оказывается функцией температуры. Она растет с охлаждением образца и достигает больших значений [6].

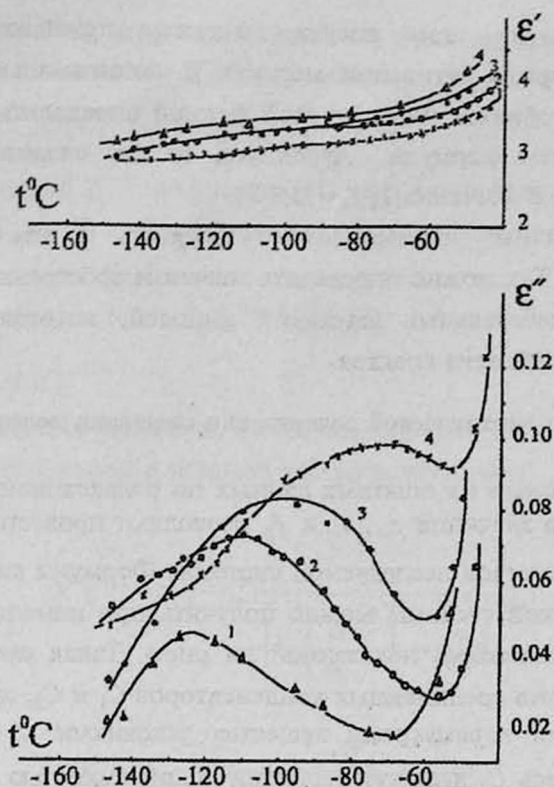


Рис.2. Кривые зависимости диэлектрических параметров полифторопрена от температуры при различных частотах поля: 1) 20; 2) $2 \cdot 10^2$; 3) $2 \cdot 10^3$; 4) $2 \cdot 10^4$ Гц.

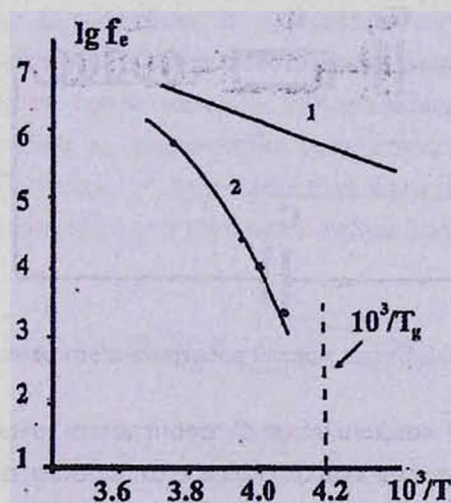


Рис.3. Кривые зависимости частоты максимума диэлектрических потерь от $1/T$ для механизмов β (кривая 1) и α (кривая 2) поляризаций полифторопрена.

Прямая на этом рисунке является признаком отсутствия изменения энергии активации молекул β -механизма поляризации от температуры образца. Если из этой прямой определить величину U_a с применением формулы Аррениуса, то она оказывается равной 35,7 кДж/моль, а значение $\lg f_s = 13,8$.

Аналогичные данные можно получить и для других видов каучуков [4,5]. Так можно определить значение собственной частоты f_0 поворотно-колебательных движений диполей, которая находится в инфракрасной области спектра.

3. Параметры динамической поляризации смещения молекул полимеров

Полученные из опытных данных по релаксационной поляризации полимеров значения ε_∞ , n_v и f_0 позволяют провести оценку динамических параметров исследуемой системы. Формулы диэлектрических параметров такой системы можно получить при помощи схемы электрического резонатора, показанной на рис.4. Такая схема состоит из двух параллельно соединенных конденсаторов C_1 и C_2 , связанных с диэлектрическими параметрами вещества условиями $C_1 = (\varepsilon_\infty - n_v^2)C_0$ и $C_2 = n_v^2 C_0$. Здесь C_0 является геометрической емкостью образца. Зарядка конденсатора C_1 происходит через сопротивление R и катушку индуктивности L , поэтому оно носит запаздывающий характер. Его зарядка описывает поляризацию смещения [7].

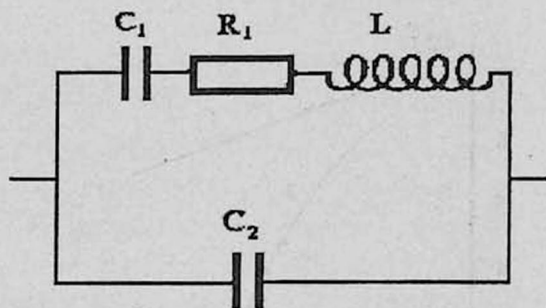


Рис.4. Схема модели электрического резонатора.

Зарядка конденсатора C_2 происходит мгновенно, и изменение его заряда происходит синхронно с изменением поля. Оно описывает быстро устанавливающиеся процессы, связанные с колебательными движениями легких частиц.

Пользуясь связью обобщенных сопротивления R^* и емкости C^*

схемы $R^* = 1/i\omega C^*$ и выражая емкость C^* через комплексную диэлектрическую проницаемость ε^* ($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$)

$$C^* \varepsilon^* C_0 = C' - iC'',$$

где действительная (C') и мнимая (C'') части определяются соотношениями $C' = \varepsilon' C_0$ и $C'' = \varepsilon'' C_0$, получим:

$$\varepsilon^* = n_v^2 + \frac{\varepsilon_\infty - n_v^2}{1 + i\omega\tau^*}, \quad (3)$$

где $\tau^* = (R_1 + i\omega L)C_1$.

Подставляя в равенство (3) выражение для τ^* и произведя разделение действительной и мнимой частей величины ε^* , получим:

$$\varepsilon' = n_v^2 + (\varepsilon_\infty - n_v^2) \frac{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^2 + \omega^2 \tau_\infty^2}, \quad (4)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_\infty - n_v^2) \frac{\omega \tau_\infty}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^2 + \omega^2 \tau_\infty^2}. \quad (5)$$

Здесь $\tau_\infty = R_1 C_1$, а ω_0 связана с элементами схемы равенством $\omega^2 = 1/LC_1$ и соответствует частоте собственных колебаний элементов системы. Если выбрать сопротивление R_1 удовлетворяющим условию $R_1 = \sqrt{L/C_1}$, то величина τ_∞ определится равенством $\tau_\infty = 1/\omega_0$, а фактор диэлектрических потерь ε'' будет обладать максимумом при частоте, близкой к ω_0 . Формулы (4) и (5) в этом случае можно представить в виде

$$\varepsilon' = n_v^2 + (\varepsilon_\infty - n_v^2) \frac{1 - \exp(2x)}{[1 - \exp(2x)]^2 + \exp(2x)}, \quad (6)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_\infty - n_v^2) \frac{\exp(x)}{[1 - \exp(2x)]^2 + \exp(2x)}, \quad (7)$$

где $x = \ln \frac{\omega}{\omega_0} = \ln \frac{f}{f_0}$.

Для определения частотного хода диэлектрических параметров,

выражаемых формулами (6) и (7), для полимеров обычно принимают $\epsilon_{\infty} = 3$, а $n_v^2 = 2,25$.

На рис.5 показаны кривые частотного изменения диэлектрических параметров поляризации смещения. На кривой зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' от параметра x наблюдается максимум при частоте, близкой к $x = 0$, когда $\omega = \omega_0$. Кривая частотного изменения величины ϵ' включает область аномальной дисперсии при частотах, превосходящих частоту собственных колебаний элементов системы. Ее возникновение обусловлено отставанием деполяризации вещества при изменении поля.

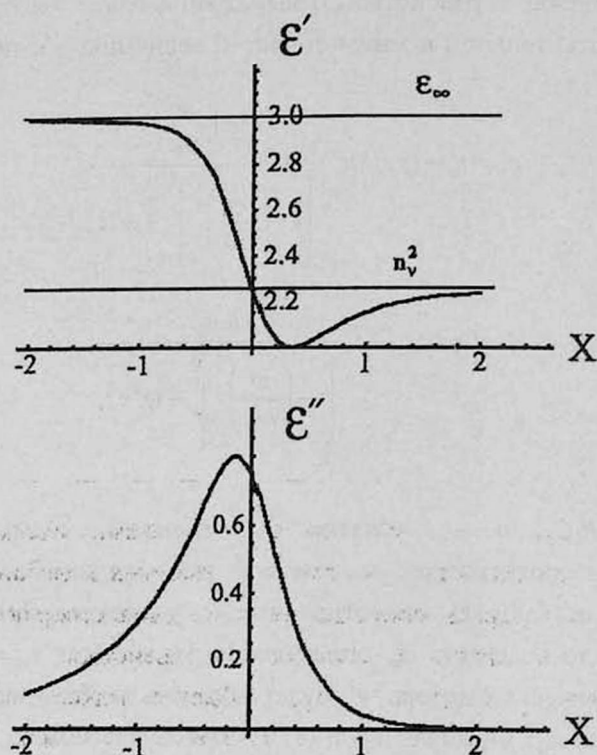


Рис.5. Кривые частотного изменения диэлектрических параметров поляризации смещения полимера.

Таким образом, в инфракрасной области спектра существует процесс, связанный с поворотно-колебательными движениями диполей системы. Определенную информацию о нем можно получить по данным релаксационной поляризации и из соотношений, описывающих динамические свойства исследуемого вещества в области сверхвысоких частот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.И.Сканави. Физика диэлектриков. М.-Л., ГИТТЛ, 1949.
2. G.Williams. Trans. Farad. Soc., 59, 1397 (1963).
3. В.П.Петросян. Высокомолек. соед., А., 11, 1091 (1969).
4. В.П.Петросян, Ш.Т.Егурджян. Высокомолек. соед., А., 9, 64 (1967).
5. В.П.Петросян, Ш.Т.Егурджян. Высокомолек. соед., А., 9, 2464 (1967).
6. R.V.Chamberlin. Phys. Re., B48, 15638 (1993).
7. V.P.Petrosyan, N.E.Matevossyan, V.F.Morozov, S.G.Haroutiunian. J. Polym. Sci., B, 36, 2665 (1998).

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՇԵՂՍԱՆ ԲԵՎԵՈՒՑՄԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Վ.Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Վ.Ֆ. ՄՈՐՈԶՈՎ, Ե.Շ. ՄԱՄԱՍԱԽԼԻՍՈՎ,
Ս.Ս. ՖԵԼԵԿՅԱՆ, Վ.Ի. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուելակաացիոն մեխանիզմով նյութի քննազմման տվյալներով, գերքարծր հաճախությունների տիրույթում, կատարվել է քննաչիմ պոլիմերների դիէլեկտրական պարամետրերի հաճախական փոփոխության ուսումնասիրություն: Օգտագործվել է էլեկտրական ռեզոնատորի մոդելը: Գնահատվել են շեղման քննազմման հետևանքով դիէլեկտրական պարամետրերի հաճախական փոփոխության օրինաչափությունները, դաշտի ազդեցության տակ:

DETERMINATION OF DISPLACEMENT POLARIZATION PARAMETERS OF POLYMERS MOLECULES

V.P. PETROSYAN, V.F. MOROZOV, E.Sh. MAMASAKHLISOV,
S.S. FELEKYAN, V.I. VARDANYAN

The investigation of frequency-response changes in dielectric parameters of polar polymers is carried out. The model of electric resonator is used. The behavior of frequency-response changes in dielectric parameters of displacement polarization of molecules occurred under the field influence, is evaluated.