

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ

1. ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛЯРИЗАЦИИ

С. Т. БАРСАМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 22 X 1976

Показано, что в полимерных конденсированных системах при воздействии электрического напряжения переход статистических элементов макромолекулы из одного состояния в другое происходит с преодолением некоторого энергетического барьера.

На основании экспериментальных данных температурной зависимости диэлектрической поляризации изучена энергия активации процесса поляризации полимеров, величина которой представляется как произведение энергий активации элементарных актов на число кинетических единиц данного объема. По кривой температурной зависимости мольной энергии активации можно оценить изменение кооперативности поляризационного процесса с учетом цепочечного строения полимеров.

Библ. ссылка 14.

В полимерах, имеющих статистическую диэлектрическую проницаемость $\epsilon_c > 3$, дипольные моменты мономеров в основном характеризуют поляризационные свойства полимеров. Поляризационная теория Дебая [1]; основанная на диффузионном вращении диполей, в этом отношении ограничена. Дальнейшее развитие этой теории для сложных систем, в том числе для полимеров [2—6], не разрешило эти ограничения. В связи с этим не следует забывать, что полимерные системы обладают множеством уровней структурных организаций и любой структурный процесс на разных уровнях характеризуется, в частности, своим изменением термодинамического потенциала [7]. При этом дипольные мономеров в системе могут совершать определенный ориентационный поворот по поляризующему полю с преодолением энергетических барьеров разных уровней. В первом приближении, если все эти уровни привести к одному, то, очевидно, что для реализации во всем объеме системы этого элементарного акта будет необходим широкий температурный или временной интервал. Такая же необходимость возникает в случае элементарного акта поляризации сегмента, состоящего, согласно ряду авторов, из 2—4 [8], 10—20 [9, 10] или 36 [11] мономеров. На наш взгляд, только при таком допущении можно будет ожидать постоянных значений энергий активации

процессов поляризации (радикальный или групповой и сегментальный или эластический) в температурных интервалах соответствующих релаксационных состояний полимеров [12].

Кинетический параметр процесса поляризации—усредненное время релаксации «приведенных кинетических единиц»*, определенный на основании вышеуказанной модельной теории для множества высокомолекулярных соединений, показал [11] его довольно сложную температурную и временную зависимость. Это однозначно указывает на изменение длины «приведенной кинетической единицы» по экспериментальным шкалам. Такой результат согласуется с представлением авторов [7] о различных уровнях изменения термодинамического потенциала. Далее в одном из принципов релаксационной термодинамики [7] указано, что полимерные системы, как правило, обладают не одним (в случае простых низкомолекулярных), а несколькими устойчивыми состояниями, отвечающими относительным минимумам свободной энергии (систем, подсистем). Эти состояния можно считать равновесными**, если система может находиться в них достаточно долго по сравнению с временем эксперимента. Поскольку этим состояниям отвечают и малые системы, то к ним можем отнести и «приведенные кинетические единицы», внутренними параметрами которых могут являться: число моновеньев N_m , участвующих в этой единице; время релаксации мономерного звена τ_m ; мономерный коэффициент трения ξ_m .

Далее представим энергетическую характеристику поляризационного процесса в полимерах и их оценку, исходя из экспериментальных возможностей. Обычно эта оценка процесса сводится к мольному объему полимера (из расчета на мономерное звено), в котором имеется разнообразие полимерных организаций [7]. Такой объем содержит N_k «приведенных кинетических единиц». Следовательно,

$$N_k \cdot N_m = N_A \quad (1)$$

где N_A — число Авогадро, N_m и N_k относятся к внешним параметрам мольного объема системы. Далее используем подход альтернативной теории диэлектрической релаксации Кауцмана [7], основанной на теории абсолютных скоростей химической реакции [14]. В изотермическом процессе поляризации полимера представляем ориентацию дипольных моновеньев как поворот на угол $d\Omega$ за время dt с преодолением потенциального барьера ϵ при действии усредненной напряженности поля \bar{f} и вероятности преодоления молекулой барьера в направлении электрического поля, равной

* «Приведенная кинетическая единица» — участок цепи, обладающей дипольным моментом или суммарным вектором дипольного момента от его составляющих отдельных группировок, поляризующихся в целом.

** Равновесное состояние — рарий термин, «квазиравновесное состояние» в новом термикинетическом понимании.

$$w_1 = \frac{svkT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{-s}{kT}\right) \quad (2)$$

где s —константа молекулы, учитывающая стерические препятствия при ориентации, ΔS —изменение энтропии при переходе молекулы через барьер, k —постоянная Больцмана; h —постоянная Планка; T —абсолютная температура; v —константа вещества, учитывающая долю активированных диполей, совершающих переход. Воздействие напряженности f становится очевидным в выражении функции вероятности из классической теории диэлектрической поляризации [1, 3]

$$w_1 = \frac{\omega_0}{2\pi} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U - \mu_0 f}{kT}\right) \quad (3)$$

где $\frac{\omega_0}{2\pi}$ —собственная частота дипольного монозвена, μ_0 —собственный дипольный момент монозвена.

$$\Delta U - \mu_0 f = \varepsilon \quad (4)$$

где ΔU —величина энергетического барьера дипольного монозвена без воздействия электрического поля— $\mu_0 f$. Вероятность преодоления барьера дипольным монозвеном против направления поля равна

$$w_2 = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta U + \mu_0 f}{kT}\right) \quad (5)$$

при отсутствии же поля

$$w_1 = w_2 \quad (6)$$

Следовательно, направления дипольных моментов монозвеньев в мольном объеме по направлению поля и против будут равновероятными и соотношение их количеств равно единице

$$N_1(0) = N_2(0) = \frac{N_A}{2} \quad (7)$$

При длительном воздействии поля f следует ожидать полную ориентацию диполей $N_1(0)$ в системе, что приводит к установленному значению поляризации. Кауцманом [13] на основании статистической теории Больцмана интерпретированием процесса ориентации N_1 диполей по времени установления получено значение равновесной поляризации

$$P_p = \frac{N_A \mu_{эф}^2 \alpha F}{3kT} \quad (8)$$

где $\mu_{эф}$ —эффективный дипольный момент монозвена;

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_c}{2\varepsilon_c + 1} \quad (9)$$

α — коэффициент, учитывающий действие диполей на напряженность внешнего поля F , так что

$$\alpha F = f \quad (10)$$

Соотношение (9) для полимеров можно применять в ур. (8) с большим приближением [14], однако это не меняет результатов данного исследования. Исходя из условия равенства (7), полный вклад в равновесную поляризацию вносят только $N_1(0)$ моновенья с собственным дипольным моментом μ_0 , и в ур. (8) можно ввести поправку:

$$P_p = \frac{N_A \mu_0^2 \alpha F}{3kT} \quad (11)$$

Релаксационное уравнение поляризации P в данный момент времени t с учетом ур. (2) примет вид

$$\frac{dP}{dt} = 4\pi w_1 P \quad (12)$$

Из классической теории диэлектрической поляризации [3] с учетом ур. (3) получим

$$P = \frac{4\pi w_1 N_A \mu_0^2 \alpha F}{3kT} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right] \quad (13)$$

где τ_0 — время перехода дипольного моновенья через данный потенциальный барьер ϵ . Так как ток ориентационной поляризации молярного объема равен

$$J = \frac{dP}{dt} \quad (14)$$

то из ур. (3), (12) и (13) следует:

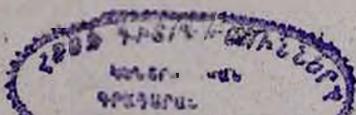
$$J = \frac{4\pi w_1 N_A \mu_0^2 \alpha F}{3kT} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (15)$$

Однако при учете Кауцмановского подхода [13] для поляризации и тока, соответственно, получим

$$P = \frac{2N_A w_0 \mu_0^2 \alpha F}{3k} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (16)$$

$$J = \frac{2N_A w_0 \mu_0^2 \alpha F}{3k\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (17)$$

Согласно рассмотренной в данном случае применимости теории абсолютных скоростей реакций [14], ур. (12) и (15) характеризуют кинетику процесса поляризации дипольных моновеньев как элементарный процесс, скорость которого подчиняется уравнению Аррениуса. Следо-



вательно, по изотермической зависимости тока образца легче определить в поляризации дипольных моносвязей при помощи формулы (17). Однако такой экспериментальный подход затруднителен по сравнению с измерениями процесса заряда образцов при их нагреве по закону

$$T = T_0 + vt \quad (18)$$

где v — скорость нагрева.

Для определения энергии активации процесса поляризации этот динамический метод, на наш взгляд, имеет следующие преимущества перед изотермическим.

1. Температурная зависимость изменения тока поляризации образца может быть определена для различных температурных интервалов из результатов одного опыта с одним образцом и таким образом исключаются возможные неточности при изучении кинетики процесса поляризации. Это особенно важно для полимерных образцов. В случае же изотермического метода для исследования каждой температурной области необходим отдельный опыт. При этом образец до установления требуемой температуры может подвергаться предварительному воздействию структурных изменений, касающихся термической предистории образца и необратимых химических превращений, особенно при высоких температурах.

2. Непрерывная запись тока заряда по температурной шкале дает возможность учесть специфику кинетики процесса поляризации, т. е. его порядок в случае возможных наложений различных элементарных актов, аналогично химическим процессам.

Таким образом, задача сводится к получению температурной динамической зависимости релаксационного уравнения поляризации, что легко осуществляется подстановкой в ур. (12) ур. (18) в виде

$$dt = \frac{dT}{v} \quad (19)$$

что приводит к уравнению

$$\frac{dP}{dT} = \frac{4\pi w_1}{v} P \quad (20)$$

Из ур. (12) легко заметить, что

$$\frac{dP}{dt} = k_n P^n \quad (21)$$

где n — порядок процесса. В данном случае $n=1$, т. к. все виды поляризации сводятся к элементарному акту ориентации дипольных моносвязей. k_n — константа скорости процесса. Она подчиняется уравнению Аррениуса [14]:

$$k_n = k_{0n} \exp\left(-\frac{H_n}{RT}\right), \quad (22)$$

где k_{011} — предэкспоненциальный множитель, сравнительно мало зависящий от температуры; R — универсальная газовая постоянная; H_m — энергия активации процесса, совершаемого в мольном объеме вещества. При динамическом подходе из ур. (20) следует

$$\frac{dP_x}{dT} = k_{xT} P_x$$

и согласно ур. (19), получим

$$\frac{dP_x}{dt} = v k_{xT} P_x = k_{xt} P_x \quad (23)$$

Здесь порядок по соображениям, аналогичным ур. (21), равен единице, а k_{xT} — константы скорости процесса по временной и температурной шкалам эксперимента при динамическом режиме температуры. Можно заметить, что эти «константы», безусловно, будут зависеть от температуры и что они не могут подчиняться уравнению Аррениуса, особенно для полимерной системы. Поэтому считаем ошибочным приписывать этой константе температурную зависимость так называемого «Аррениусовского типа» и для практических расчетов энергий активаций процессов электропроводности пользоваться формулами в общем виде

$$\Delta \ln J_x = -\frac{H}{R} \Delta \frac{1}{T} \quad (24)$$

хотя бы потому, что

$$\frac{dP_x}{dT} \neq J_x \quad (25)$$

где J_x — ток поляризации при динамическом режиме. В реальных условиях эксперимента при измерении электропроводности полимеров будет некорректным считать все $\frac{N_A}{2}$ диполи участвующими в процессе поляризации. Это связано с «потерей» начальной доли дипольных моновеньев, поляризующихся до начала регистрации тока, а при высоких температурах с химическими превращениями полимера. Поэтому мы вправе принять, что динамические кривые $J-T$ отражают поляризацию N диполей в мольном объеме, отличных от числа $\frac{N_A}{2}$.

Вновь обращаясь к теории абсолютных скоростей реакции, согласно ур. (23), можно написать:

$$k_{xt} = -\frac{dy}{y dt} \quad (26)$$

где $y = \frac{N - N_i}{N}$ (27) — доля еще не поляризованных дипольных мо-

нозвеньев к моменту t_1 ; N_i — число диполей, поляризованных к моменту t_1 . Из ур. (19), (26), (27) получим

$$k_{\alpha 1} = \frac{v dN_i}{(N - N_i) dT} \quad (28)$$

Для температур T_1 и T_2 , соответствующих моментам времен t_1 и t_2 , можно написать:

$$\ln k_{\alpha 1} = \ln v + \ln \frac{dN_{\alpha 1}}{dT_1} - \ln (N - N_1) \quad (29)$$

$$\ln k_{\alpha 2} = \ln v + \ln \frac{dN_{\alpha 2}}{dT_2} - \ln (N - N_2) \quad (30)$$

и, следовательно,

$$\Delta \ln k_{\alpha 1} = \ln \frac{dN_{\alpha 2}}{dN_{\alpha 1}} + \ln \frac{N - N_1}{N - N_2} \quad (31)$$

где берется $dT_1 = dT_2$.

Поскольку скорости изотермических процессов (ур. 21 и 22) при T_1 и T_2 также подчиняются аналогичным закономерностям (26) и (27) и на кривых изотерм всегда возможно выбрать такие моменты времен t_1 и t_2 , чтобы реализовать условие

$$N - N_1 = N - N_2 \quad (32)$$

то получим

$$\Delta \ln k_{\alpha 21} = \ln \frac{dN_{\alpha 2}}{dN_{\alpha 1}} \quad (33)$$

Из условия (32) легко заметить, что число дипольных моновеньев, поляризующихся в двух процессах (изотерма и динамика) за промежуток времени dt при T_1 и T_2 , взаимно пропорциональны, т. е.

$$\frac{dN_{\alpha 2}}{dN_{\alpha 1}} = \frac{dN_{\alpha 2}}{dN_{\alpha 1}} \quad (34)$$

Следовательно, из ур. (31) и (33) получим

$$\Delta \ln k_{\alpha 21} = \Delta \ln k_{\alpha 1} + \ln \frac{N - N_1}{N - N_2} \quad (35)$$

С другой стороны, для скоростей изотермических процессов оправдливо

$$\Delta \ln k_{\alpha 21} = \frac{1}{R} \left(\frac{H_{\alpha 1}}{T_1} - \frac{H_{\alpha 2}}{T_2} \right) \quad (36)$$

а для динамического

$$\Delta \ln k_{\alpha 21} = \frac{1}{R} \left(\frac{H_{\alpha 1}}{T_1} - \frac{H_{\alpha 2}}{T_2} \right) \quad (37)$$

В ур. (36) и (37) H_{n1} , H_{n2} и H_{d1} , H_{d2} — энергии активации изотермического и динамического процессов, соответственно, так что

$$H_{n2} - H_{n1} = \Delta H_n \quad (38)$$

$$H_{d2} - H_{d1} = \Delta H_d \quad (39)$$

При условии (32) с некоторым приближением можно приравнять приросты энергий активаций процессов изотермы и динамики в интервале $T_2 - T_1$

$$\Delta H_n \approx \Delta H_d. \quad (40)$$

Решение ур. (35) совместно с ур. (36), (37), (38), (39) и учет приближения (40) приводят к выражению

$$H_{d1} \approx H_{n1} + \frac{R \ln \frac{(N - N_1)}{(N - N_2)}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (41)$$

Таким образом, уравнение (41) показывает зависимость энергии активации при динамическом режиме от изменения количества поляризующихся дипольных моновеньев, что не учитывалось при ошибочном подходе к определению энергии активации (ур. 24).

Этот расчет (41) вернее, чем уже выбранный интервал $T_1 - T_2$. Далее из ур. (13) и (14) легко показать, что

$$\frac{dN_{d1}}{dN_{d2}} = \frac{J_1}{J_2} \quad (42)$$

где J_1 и J_2 — электропроводности полимера соответственно при T_1 и T_2 динамического процесса. При учете условий (34) и (42) уравнение (41) примет следующий вид:

$$H_{d1} \approx \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \left(\ln \frac{J_2}{J_1} + \ln \frac{N - N_1}{N - N_2} \right) \quad (43)$$

Чтобы привести формулу (43) к удобному для расчета виду, необходимо видоизменить член $\ln \frac{N - N_1}{N - N_2}$, заменив числа диполей N , N_1 и N_2 соответствующими площадями под кривой $J - T$. Это легко приводит к формуле

$$\ln \frac{N - N_1}{N - N_2} = \ln \frac{(J_1 + J_{np})(T_{np} - T_1)}{(J_2 + J_{np})(T_{np} - T_2)} \quad (44)$$

где J_{np} — предельное значение электропроводности при конечной температуре измерения T_{np} . При изменении значения предельной температуры правая часть уравнения (44) не меняет своего значения.

Таким образом, энергию активации процесса электрической поляризации полимеров при динамическом режиме нагрева можно рассчитать по формуле

$$H_{a1} = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \cdot \ln \frac{J_2 (J_1 + J_{np}) (T_{np} - T_1)}{J_1 (J_2 + J_{np}) (T_{np} - T_2)} \quad (45)$$

Величина H_{a1} характеризует процесс при данной температуре (T_1), и чем уже выбранные интервалы температур ($T_2 - T_1$), тем точнее могут быть фиксированы температуры релаксационных переходов полимера по расчетной зависимости $H_a - T$.

ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԲԵԿԵՌԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԹԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱՆ ՊՈՒՄԲՐԵՆՐՈՒՄ

Ս. Թ. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ

Պոլիմերային կոնդենսացված սիստեմներում էլեկտրական դաշտի լարվածության ազդեցության դեպքում տեղի է ունենում մակրոմոլեկուլայի ստատիստիկ միավորների անցում մի դիրքից մյուսը որոշակի էներգիայի արգելքի հաղթահարումով: Դիէլեկտրիկական բեռնացման շերմաստիճանային կախվածության փորձնական տվյալների ուսումնասիրումը ցույց է տալիս, որ պոլիմերների բեռնացման ակտիվացման էներգիան, մասնակի անցման էներգիայի և տվյալ ծավալում եղած կինետիկական միավորների թվի արտադրյալն է: Մոլային ակտիվացման էներգիայի շերմաստիճանային կախվածության կորի միջոցով կարելի է գնահատել բեռնացման պրոցեսի կոոպերատիվությունը, հաշվի առնելով նաև պոլիմերների կառուցվածքը:

THERMODYNAMICS OF ELECTRICAL POLARIZATION PROCESSES IN POLYMERS

S. T. BARSAMIAN

In polymer condensed systems, when an electrical field stress has been affected, transition of macromolecule statistic units from one position to another was shown to proceed by overcoming a certain energy barrier.

On the basis of experimental data concerning the temperature dependence of the dielectric polarization the activation energy of the polymer polarization process was investigated, it was found to be the product of the partial transition energy and the number of kinetic units in a given volume. The change in polarization process can be evaluated by the curve of temperature and activation mole energy relationship, taking into account the polymer chain structure.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Дебай, Г. Закк, Теория электрических свойств молекул, ОНТИ, Л.—М., 1936, стр. 142
2. С. J. Bottcher, Theory of Polarization, N. Y., 1952, p. 436.
3. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, ИЛ, М., 1960, стр. 246.
4. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, УФН, 74, 3 (1961).
5. R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 63, 369 (1941)
6. P. Debye, F. Vucse, J. Chem. Phys., 19, 589 (1951).
7. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Релаксационные явления в полимерах, под ред. Г. М. Бартенева и Ю. В. Зеленева, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 229.
8. A. H. Willborn, Trans. Far. Soc., 54, 717 (1958).
9. G. Adam, Kolloid. Z., 180, 11 (1962).
10. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, ФТТ, 4, 2461 (1962).
11. Дж. Гофман, Г. Вильямс, Б. Пассаглия, Переходы и релаксационные явления в полимерах, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 193.
12. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 376.
13. W. Kauzmann, Rev. Mod. Phys., 14, 12 (1942).
14. С. Глестон, К. Лейдлер, П. Эйринг, ИЛ, М., 1948, стр. 683.