

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
 ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ
 II. ОЦЕНКА ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ПОЛЯРИЗАЦИИ

С. Т. БАРСАМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 22 X 1976

Количественная оценка потенциального барьера ε , преодолеваемого дипольным моносвязом при действии усредненной напряженности электрического поля в процессе поляризации полимерного диэлектрика, представляет большой интерес. Ниже приводится расчет величины ε , называемой в дальнейшем энергией активации элементарного акта поляризации в полимерах, с использованием подхода усреднения предыдущего сообщения [1] относительно этого барьера; а также придерживаясь обозначений и экспериментальных подходов из динамической температурной зависимости тока через полимерный образец, получаем, что при любых последующих температурах T_1 и T_2 за токи I_1 и I_2 ответственны дипольные моносвязи, соответственно, dN_1 и dN_2 , а числа «закрепленных» в потенциальной яме дипольных моносвязей равны отношению соответствующих вероятностей [2, 3]:

$$\frac{dN_1}{N - N_1} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT_1}\right) \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{N - N_2} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT_2}\right) \quad (2)$$

где ε_1 и ε_2 —энергии активаций элементарного акта поляризации дипольного моносвязи при температурах, соответственно, T_1 и T_2 . Каждое из этих значений энергий активаций представляется усредненным от общего набора энергетических барьеров, что вызвано разнообразием этих барьеров в полимерной структуре [1]. В случае подобного процесса данных дипольных моносвязей в низкомолекулярном жидком состоянии на основании классической кинетической теории жидкостей [2] для каждого из уравнений (1) и (2) было бы справедливо

$$\frac{dN_i}{N - N_i} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT_i}\right) \quad (3)$$

где ϵ_1 — аналогичная энергия активации дипольного монозвена в жидкой, низкомолекулярной среде. Ее величина, безусловно, будет меньшей, чем для твердой среды, следовательно, dN_1 для полимера (ур. 1 и 2) также будет меньшим по сравнению с жидкой, низкомолекулярной средой. Это рассуждение наводит на мысль об эффективности рассматриваемого поляризаационного процесса в полимерах в мольном объеме, в котором за величину H_d в сумме ответственны не $\frac{N_d}{6}$ диполей [2, 4], ориентированных в направлении поля с преодолением барьера ϵ_1 , а только $N - N_1$ или $N - N_2$ при температурах, соответственно, T_1 и T_2 преодолевающие барьеры, соответственно, ϵ_1 и ϵ_2 . Следовательно, считаем справедливым написать:

$$H_{d1} = (N - N_1) \epsilon_1 \quad (4)$$

$$H_{d2} = (N - N_2) \epsilon_2 \quad (5)$$

Предполагаем, что для полимера ϵ так же, как для жидкостей [2], зависит от температуры, но более сложно, хотя бы потому, что сегментальная форма в каждом порционном перемещении почти в любых кинетических процессах вызывает участие ограниченного количества звеньев [1]. При таких условиях энергия активации поляризации сегмента должна быть пропорциональна числу звеньев (n_m) в нем.

$$h_{dmi} = n_{mi} \epsilon_i \quad (6)$$

Предлагаем более сложную температурную зависимость, чем экспоненциальная, для параметра n_{mi} , обусловленную одновременным изменением множества факторов ближнего порядка с разной интенсивностью: гибкость цепи, свободный объем полимера, мономерный коэффициент трения и т. д. Хотя каждый фактор можно моделировать как экспоненциальную температурную зависимость в различных температурных областях, эти факторы приведут, по-видимому, к более сложной зависимости ϵ . Следовательно, считаем справедливым это изменение выразить в виде

$$\epsilon_2 = \epsilon_1 - \Delta\epsilon \quad (7)$$

где $\Delta\epsilon$ — прирост* энергии активации элементарного акта поляризации в интервале температур $T_2 - T_1$.

Ниже приводится расчет температурной зависимости ϵ . Из ур. (4) и (5) получим:

$$\frac{H_{d2}}{H_{d1}} = \frac{N - N_2}{N - N_1} \left(1 - \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_1} \right) \quad (8)$$

* Знак величины $\Delta\epsilon$ не влияет на данный расчет.

Далее, сравнивая ур. (1) и (2) и используя соотношение (7), из ур. (8) можно получить:

$$\varepsilon_1 = k \frac{T_2 \ln \frac{dN_2}{dN_1} \cdot \frac{N - N_1}{N - N_2}}{\frac{T_2}{T_1} - \frac{N - N_1}{N - N_2} \cdot \frac{H_{22}}{H_{21}}} \quad (9)$$

Аналогично выводу уравнения для величины H_x [1] ур. (9) также можно привести к удобному расчетному виду:

$$\varepsilon_1 = k \frac{T_2 \ln \frac{J_2 (J_1 + J_{np}) (T_{np} - T_1)}{J_1 (J_2 + J_{np}) (T_{np} - T_2)}}{\frac{T_2}{T_1} - \frac{H_{22} (J_1 + J_{np}) (T_{np} - T_1)}{H_{21} (J_2 + J_{np}) (T_{np} - T_2)}} \quad (10)$$

Таким образом, формула (10) позволяет рассчитать энергию активации элементарного акта поляризации дипольного моновена при данной температуре (T_1), если экспериментально определены удельные электропроводности и энергии активаций мольного объема данного полимера при данной (T_1) и последующей (T_2) температурах, а также предельная электропроводность (J_{np}) при конечной температуре измерения (T_{np}). Затем можно определить количество дипольных моновеньев (dN_1), участвующих в процессе поляризации, например, при T_1 , в мольном объеме за единицу времени, подставляя в формулу (1) значения $N - N_1$ из ур. (4) и ε_1 из расчетной формулы (10).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Барсамян, Арм. хим. ж., 31, 214 (1978).
2. С. Я. Френкель, Собрание избранных трудов, т. 2, Изд. АН СССР, Л., 1958, стр. 239.
3. H. Eyring, W. Kauzmann, J. Am. Chem. Soc., 62, 3113 (1940).
4. Г. И. Скандави, Физика диэлектриков (область слабых полей), ГИТТЛ, М—Л, 1949, стр. 43—53.