

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ

III. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПОЛЯРИЗАЦИИ

С. Т. БАРСАМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 18 II 1977

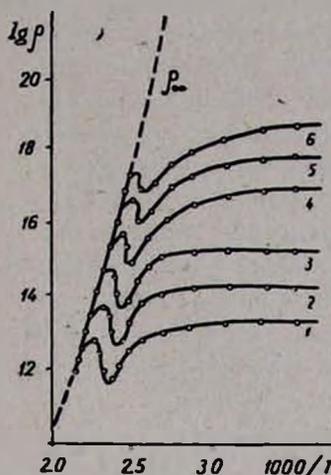
Перенос зарядов и поляризация диполей под воздействием постоянного электрического поля в полимерах внешне проявляются одинаково—электропроводностью. С целью разделения этих двух, разных по физической природе процессов, особенно поляризационного, который более детально характеризует кинетику макромолекул, в настоящей работе предложены модели кинетических единиц полярных макромолекул, механизм поляризации которых представляется аналогичным деформационной модели Каргина и Слонянского. На этом основании выведена формула временной зависимости удельного объемного электрического сопротивления полимера. При помощи этой формулы показана возможность определения такого кинетического параметра как время релаксации поляризующихся приведенных участков цепей.

Рис. 4, библиографических ссылок 17.

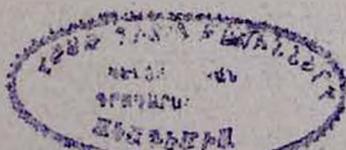
Вопрос электропроводности полимерных диэлектриков во многом неясен, хотя в этой области исследований накоплен обширный материал [1—6]. В частности, температурно-временная зависимость электропроводности полярных, лишенных низкомолекулярных примесей полимеров, в которых в области температур стеклования наблюдается спад электрического тока по температуре (рис. 1), что противопоставляется их росту для диэлектриков [1, 7]. Сажин и соотр. [8—10] благодаря глубокому анализу теорий и созданным ими методикам широко освещают электронные, ионные механизмы неомического поведения электропроводности полимеров. Кроме переноса зарядов, электрический ток вызывает и вращения (поляризация) диполей макромолекулы, положительные и отрицательные заряды которых раздвинуты. Чрезвычайно важно разделение этих двух явлений (перенос, поворот), разных по своей физической природе, но одинаковых по своим внешним проявлениям [11]. Безусловно, превалирование ионной электропроводности над всеми остальными механизмами [1, 8, 9], в том числе над поляризационными [10], очевидно. Однако, как нам кажется, и что утверждает ряд исследователей [1, 6], кинетику макромолекул в электрических полях можно характеризовать только изучением их поляризационного механизма. Цель настоящей работы—изучение закономерностей поляри-

зационного механизма электропроводности в полимерах при помощи модельных представлений.

Рис. 1. Зависимость $\lg \rho$ полипарахлорстирола от $\frac{1}{T}$ при времени выдержки под напряжением: 1 — 0,01; 2 — 0,1; 3 — 1; 4 — 15; 5 — 130; 6 — 1200 сек.



Процесс поляризации в полимерных диэлектриках можно представить как переход кинетических единиц из одного метастабильного состояния в другое в направлении электрического поля. В данном случае кинетическая единица — участок цепи, обладающий дипольным моментом или суммарным вектором дипольного момента от его составляющих отдельных группировок. Такой переход осуществляется за определенное время, соизмеримое со временем релаксации τ_i данной i -ой кинетической единицы. Такая поляризация, разумеется, тесно связана с перемещением и вращением этих единиц в конденсированной среде, вызывающих деформацию макромолекул. Эта идея была выдвинута Кувшинским и Кобеко еще на заре диэлектрических исследований полимеров [12]. Справедливость такого подхода оправдывается анализом моделей α , β и γ диэлектрических релаксаций в аморфных и кристаллических областях полимеров [6]. Учитывая цепочечное строение макромолекул и надмолекулярные особенности конденсированной полимерной среды, предлагаем модели макромолекулярной поляризации (рис. 2, а, б, в, г). Их элементами являются модели полярных монозвеньев, при выборе которых руководствовались распределением в них зарядов. Модель монозвеньев представляется в эллипсоидной форме (по Онкли-Ферри [13]) с разноименными зарядами на концах. Поляризация участков цепи представляется слабо коррелированной с соседями, с закреплением одного конца, а остальные части рассматриваются как сильно коррелированные. Во всех поляризационных моделях в местах стыков не учтены сдвиги монозвеньев друг относительно друга, вызванные смещениями зарядов — ядер и электронов (поляризация смещения), поскольку они устанавливаются с большой скоростью ($\sim 10^{13}$ сек $^{-1}$ и более). Поляризующиеся участки в плотно упакованных объемах системы (кристаллы, стекло) в ограниченных пределах дви-



гаются вдоль цепи, аналогично складкам и свободным концам. Такое трансляционное движение вызывает «вращение», «закручивание» или «продольное перемещение» еще некоторого участка вдоль цепи «от закрепленного» конца сегмента [6]. Анализ этих моделей приводит к тому, что, во-первых, процесс поляризации макромолекул аналогичен механической деформации и, во-вторых, любая вращательная ориентация дипольного момента монозвена или перемещение любого заряда полимерной цепи по направлению приложенного поля вносит свою долю в значение электропроводности. В рамках данной работы для расчета параметров поляризации полимера на основании представленных моделей считаем целесообразным обсудить упрощенную механическую модель, предложенную Каргиным и Слонимским для вязкоупругого полимера (рис. 2, д) [14]. В поляризационной модели принимаются следующие молекулярные параметры, аналогичные механической.

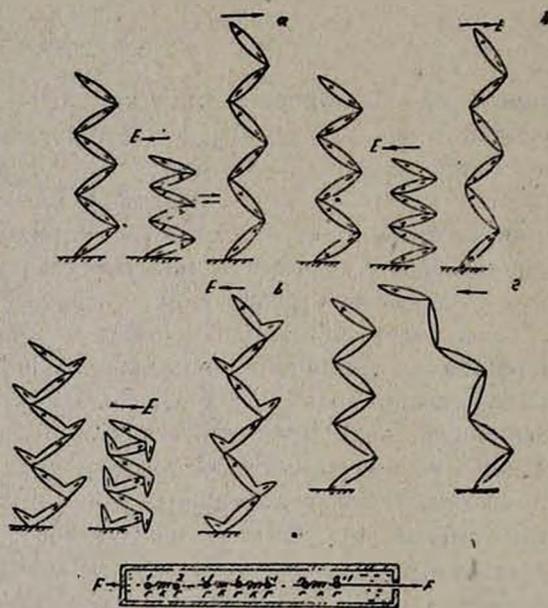


Рис. 2. Поляризационные модели полимерных цепей типа: а — $(-\text{CH}_2\text{CR}_2-)_n$; б — $(-\text{CRC}-)_n$; в — $(-\text{CH}_2\text{CHR}-)_n$; г — линейная цепь с локальным зарядом в конце; д — механическая модель цепи [14].

1. Модель линейной макромолекулы полимера можно применять для разных видов деформаций (растяжение, сжатие, изгиб) с учетом его знака.

2. Силовое поле подается на образец мгновенно в виде электрического напряжения U_0 и в течение эксперимента t остается по величине и направлению неизменным. Это силовое воздействие на единичные диполи проявляется напряженностью действующего поля $E = \frac{U}{a}$, отли-

чающегося от поданного $E_0 = \frac{U_0}{d}$ (d — толщина образца) на величину, зависящую от поляризуемости системы α . μ -Дипольный момент моновена в конденсированной среде, который в течение эксперимента принимается неизменным, т. к. если пренебречь цепочечным строением, поляризация диполей устанавливается со скоростью 10^6 — 10^{10} сек $^{-1}$ (например, в жидкостях), что можно считать мгновенным по сравнению со скоростями эксперимента ($\sim 10^2$ — 10^3 сек $^{-1}$). При таком допущении поле, действующее на диполи, равно E , для такой задачи практически можно считать постоянным. В пользу приемлемости такого допущения свидетельствуют также расчеты, связанные с поляризацией диэлектриков при «слабых полях» [15], с распределением потенциала по толщине образца [9] или с влиянием величины напряженности на электропроводность [10]. В экспериментах при $U_0 \approx 100$ в на образец толщиной 100—200 μ к указанное допущение вносит ошибку на величину поляризации диэлектрика меньше, чем на 1%. Таким образом, E можно принять за силу, действующую на диполи (заряды) цепи, аналогично механической силе F в механической модели. Следует отметить, что такое же допущение имеет место в случае учета силы F в механической модели [14].

3. Вязкостный параметр аналогичен в электрической и механической модельных вариантах и принимается за γ .

4. Параметр упругости пружин K аналогичен обратной величине поляризуемости системы $\alpha = \frac{q^2 \delta^2}{12kT}$ и оценивает меру разрядки конденсатора при выключении напряжения ($E_0 = 0$), где q — заряд, δ — его свободный пробег, k — постоянная Больцмана. α можно принять за электрическую податливость образца.

5. Растяжение пружин аналогично ориентации диполей.

6. Перемещение шаров аналогично смещению единичных зарядов.

Таким образом, можно считать, что мера деформации механической модели $\varepsilon = \frac{1}{K} F$ (закон Гука) аналогична мере поляризации электрической модели $\rho = \frac{1}{J} E$ (закон Ома). Параметр ρ физически представляет

удельное объемное электрическое сопротивление поляризации полимерных цепей, вызывающих ток J . В пользу аналогичности параметров ε и ρ свидетельствуют соответствия характеров их температурных и временных зависимостей. Следовательно, принимая соответствие между ε и ρ и все допущения метода расчета деформационной модели [14], для поляризационных моделей цепи можно написать систему дифференциальных уравнений относительно удельных объемных сопротивлений ρ_i , учитывающих смещения зарядов и поляризации диполей, начиная от первого (с точки закрепления) до n -ного моновена, если напряженность E действует на крайний $(n+1)$ заряд.

n времен релаксаций от τ_0 до $\tau_0(n+1)^2$. При переходе от такой микроскопической модели к макроскопической поляризации образца, что заключается в суммировании таких линейных сегментов (с числом монозвеньев от 1 до n) в единице объема полимера, получим уравнение, аналогичное (5)

$$\rho(t) = \rho_{(\infty)} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau^*}}\right) \quad (6)$$

где τ^* — усредненное время релаксации от общего набора времен релаксаций для «приведенных кинетических единиц». Такое усреднение оправдывается узким распределением τ для диэлектрической релаксации в полимерах [16].

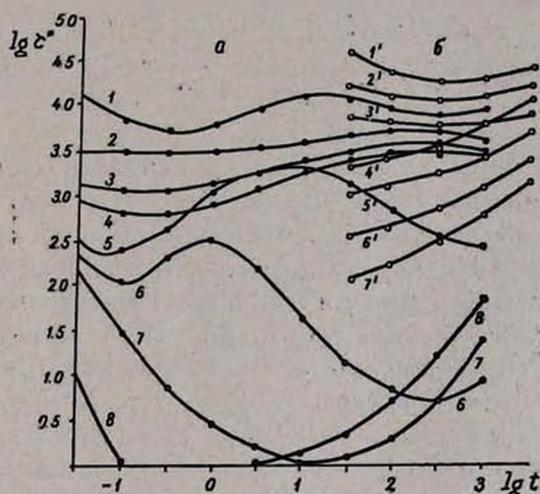


Рис. 3. Зависимость $\lg \tau^*$ от времени выдержки под напряжением: а — поли-*п*-хлорстирол при температурах (°C): 1 — 34; 2 — 60; 3 — 91; 4 — 108; 5 — 127; 6 — 136; 7 — 148; 8 — 171. б — полидиметилвинилэтилен-*п*-оксифенилметан при температурах (°C): 1' — 14; 2' — 16; 3' — 22; 4' — 28; 5' — 30; 6' — 32; 7' — 35.

Из рассмотренных моделей видно, что поляризационный механизм электропроводности, удовлетворяющий ур. (6), имеет высокоэластическую природу. Это согласуется с представлениями [6] о существовании в полярных полимерах диэлектрической релаксации в основном высокоэластического характера. Однако, критикуя эту гипотетическую мысль, считаем необходимым привести наше предположение о том, что при постоянных электрических полях высокоэластическая поляризация, реализуемая во всех физических состояниях полимера, непрерывно способствует вырождению дипольно-групповых поляризаций, существование которых в электрических полях не вызывает сомнения [17]. Эта дипольно-групповая поляризация вносит свою долю в значение $\rho(t)$, а также может несколько увеличить значение τ^* . На рис. 3 и 4 приводятся

зависимости τ^* от времени и температуры для нескольких полимеров, рассчитанные по формуле (6) из экспериментальных зависимостей изотермического процесса электропроводности (кр. заряда). В формуле (6) $\rho_{(-)}$ принимается как установленное значение $\rho(t)$ из зависимости $\rho-t$ или же определяется из температурных зависимостей удельного объемного сопротивления, как показано на рис. 1 для поли-*n*-хлорстирола.

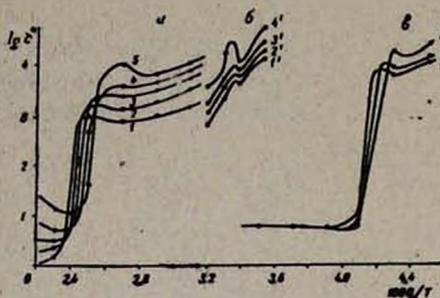


Рис. 4. Зависимость $\lg \tau^*$ от $\frac{1}{T}$

при времени выдержки под напряжением образцов: а — поли-*n*-хлорстирола: 1 — 0,1; 2 — 1; 3 — 15; 4 — 130; 5 — 1200 сек; б — полидиметилвинилэтиленил-*n*-оксифенилметана: 1' — 300; 2' — 1300; 3' — 1800; 4' — 3000 сек; в — полихлоропрена: 1'' — 30; 2'' — 120; 3'' — 1200 сек.

Возможность экстраполяции кривой $\rho_{(-)}$ (пунктиры) позволяет расширить низкотемпературный диапазон значений τ^* , что в случае кривых заряда ограничивается измерительной возможностью электрометров. Из зависимостей $\lg \tau^*$ видно, что параметр τ^* , традиционно признанный как молекулярная константа для низкомолекулярных соединений, в случае цепочечного строения с новыми формами кооперативности в конденсированной системе полимера в электрических полях находится в сложной зависимости от времени и температуры эксперимента. На зависимостях $\lg \tau^* - \lg t$ (рис. 3) минимумы с увеличением температуры полимера смещаются в сторону малых времен эксперимента, что, по-видимому, можно объяснить установлением поляризационного процесса приведенных кинетических единиц, находящихся в локальных объемах (или дипольно-групповая поляризация), и развитием механизма поляризации, связанного с более длинными и коррелированными участками цепи, длина которых растет со временем. Аналогично объясняются низкотемпературные минимумы. На зависимостях $\lg \tau^* - \frac{1}{T}$ (рис. 4) минимумам соответствуют температуры стеклования. Резкий спад τ^* в области высокоэластического состояния связан с уменьшением межмолекулярного взаимодействия. В отличие от полидиметилвинилэтиленил-*n*-оксифенилметана [7] и поли-*n*-хлорстирола [1], деструкция которых опережает вязкотекучее состояние, в случае полихлоропрена τ^* не зависит от времени эксперимента. Таким образом, из наблюдаемой температурно-временной сложной зависимости τ^* можно предположить об изменении как длины, так и количества кинетических единиц, участвующих в процессе поляризации полимеров, во всех их физических состояниях.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐՈԿԱՆ ԲԵՎԵՌԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ
ԹԵՐՄՈԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

III. ԲԵՎԵՌԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

Ս. Թ. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ

Լիցքերի տեղափոխումը և դիպոլների բևեռացումը պոլիմերներում էլեկտրական դաշտի ազդեցության տակ արտահայտվում է միատեսակ էլեկտրահաղորդականությամբ:

Խիստ կարևոր է այդ երկու, ֆիզիկական բնույթով տարբեր պրոցեսների բաժանումը, հատկապես բևեռացմանը, որը ավելի մաքրամասն է բնութագրում մակրոմոլեկուլի կինետիկան: Այդ նպատակով ներկա աշխատանքում առաջարկվում է մակրոմոլեկուլների բևեռային կինետիկական միավորների մոդելներ, որոնց բևեռացման մեխանիզմը պատկերացվում է Կարգինի և Ալոնիմսկու դեֆորմացիոն մոդելին համանման: Դրա հիման վրա արտածվել է տեսակարար ծավալային էլեկտրական դիմադրության ժամանակային կախվածության մի բանաձև, որի օգնությամբ ցույց է տրվել այնպիսի մի կինետիկ մեծության որոշման հնարավորություն, ինչպիսին է բևեռացման ենթարկվող շղթայի բերված հատվածների ուղաբացիայի ժամանակը:

THERMOKINETIC INVESTIGATIONS OF POLARIZATION
PROCESSES IN POLYMERS

III. KINETICS OF THE POLARIZATION PROCESS IN POLYMERS

S. T. BARSAMIAN

Charge transfer and dipole polarization in polymers under the influence of an electric field are both expressed by electric conductivity. It is extremely important to make a distinction between these two processes as they are quite different in their physical nature, particularly the polarization process which can characterize the kinetics of the macromolecule in detail. For this purpose kinetic unit models of polar macromolecules have been suggested, whose polarization mechanism seems to be similar to the deformation model of Kargin and Slonimsky. On this basis a formula expressing the dependence of the specific volume electric resistance of a polymer on the time has been derived offering the possibility to determine such a kinetic parameter as the relaxation period of given parts in the circuit subjected to polarization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, Изд. «Химия», Л., 1965, стр. 135.
2. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 376.
3. L. Ichida, K. Yamatugli, Kolloid Z., 202, 26 (1965).
4. K. H. Illers, Rhol. Acta, 3, 194 (1964).

5. W. Reddish, *Monograph.*, № 5, N-Y., 1959, p. 135.
6. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. А. Я. Малкина, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 193.
7. С. Т. Барсамян, Материалы II Всесоюзн. совещ. по релаксационным явлениям в полимерах, т. I, Изд. АзГУ, Бвку, 1972, стр. 321.
8. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. С. Скурихина, *Высокомол., соед.*, А 12, 2728 (1970).
9. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. П. Будтов, *Высокомол., соед.*, А 12, 2393 (1970).
10. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. С. Скурихина, *Высокомол., соед.*, А XVII, 1058 (1975).
11. А. Ф. Иоффе, *Изб. т.*, т. I, Изд. «Мир», М., 1975, стр. 292.
12. Е. В. Кувшинский, П. П. Кобеко, *ЖТФ*, 8, 608 (1938).
13. I. D. Ferry, I. I. Onclty, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1123 (1938); 60—63, 272 (1945).
14. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, *ДАН СССР*, 62, 239 (1948); *ЖТФ*, 23, 563, 1949.
15. Г. И. Сканава, *Физика диэлектриков (область слабых полей)*, Гос. изд. техн. теор. лит., М., 1949, стр. 500.
16. Ю. Я. Готлиб, в сб. «Релаксационные явления в полимерах», Изд. «Химия», М., 1973, стр. 7.
17. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, *Усп. хим.*, 30, 894, 1961.