

УДК 539.213

ФИЗИКА

В. П. Петросян, У. Руппельт

О внутреннем давлении в полимерах

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Г. С. Саакяном 10/XII 1973)

1. Изучение электрических свойств полимеров под действием внешнего давления на образец (1,2) показало, что активация кинетических элементов происходит при преодолении ими потенциальных барьеров, зависящих не только от внешнего, но также и от внутреннего давления.

Задачей настоящей работы является установление природы возникновения внутреннего давления p_0 в полимерах при помощи молекулярной модели Фрелиха (3).

2. В модели Фрелиха молекула рассматривается в виде сферы, в центре которой расположен диполь с моментом $\vec{\mu}$. Среда вне сферы находится в поле диполя $\vec{\mu}$, потенциал которого оказывается равной величине:

$$\Phi_1 = \frac{3\cos\theta}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \cdot \frac{\mu}{r^2},$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрические проницаемости вещества вне и внутри сферы, а r и θ — координаты произвольной точки в сферической системе, начало которой совпадает с центром сферы. Благодаря этому поля диполя $\vec{\mu}$ в окружающей среде возникнут механические напряжения. Объемную плотность \vec{F}_0 пондермоторных сил можно найти по условию:

$$\vec{F}_0 = \frac{\epsilon_1 - 1}{8\pi} \vec{\Delta} E_1^2 = \frac{\epsilon_1 - 1}{8\pi} \vec{\Delta} (E_{1,r}^2 + E_{1,\theta}^2).$$

Здесь E_1 — напряженность поля диполя $\vec{\mu}$ вне сферы, а $E_{1,r}$ и $E_{1,\theta}$ — радиальная и тангенциальная составляющие этой напряженности, связанные с потенциалом Φ_1 соотношениями:

$$E_{1,r} = -\frac{\partial\Phi_1}{\partial r} = \frac{6\cos\Theta}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \cdot \frac{\mu}{r^3}$$

и

$$E_{1,\Theta} = -\frac{1}{r} \frac{\partial\Phi_1}{\partial\Theta} = \frac{3\sin\Theta}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \cdot \frac{\mu}{r^3}$$

Равнодействующая всех сил, приложенных к шару со стороны среды, расположенной вне него, равна силе поверхностного натяжения этого шара. Величина силы $d\vec{F}$, действующей на шаровой пояс, заключенный в интервале углов Θ и $\Theta + d\Theta$, может быть найдена по условию:

$$d\vec{F} = \int_{r_0}^{\infty} \int_{\Theta}^{\Theta+d\Theta} \int_0^{2\pi} \vec{F}_v r^2 dr \sin\Theta d\Theta d\varphi,$$

где r_0 — радиус сферы, соответствующий размерам диполя. Радиальная (dF_r) и тангенциальная (dF_Θ) составляющие этой силы определяются при помощи соотношений:

$$dF_r = \int_{r_0}^{\infty} \int_{\Theta}^{\Theta+d\Theta} \int_0^{2\pi} F_{v,r} r^2 d2\sin\Theta d\Theta d\varphi$$

и

$$dF_\Theta = \int_{r_0}^{\infty} \int_{\Theta}^{\Theta+d\Theta} \int_0^{2\pi} F_{v,\Theta} r^2 dr \sin\Theta d\Theta d\varphi,$$

где

$$F_{v,r} = -\frac{54(\varepsilon_1 - 1)}{8\pi(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2} \cdot \frac{\mu^2}{r^7} (1 + \cos^2\Theta)$$

и

$$F_{v,\Theta} = -\frac{27(\varepsilon_1 - 1)}{8\pi(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2} \cdot \frac{\mu^2}{r^7} \sin 2\Theta.$$

Расчет приведенных интегралов показывает, что

$$dF_r = -\frac{27(\varepsilon_1 - 1)}{16\pi(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2} \cdot \frac{\mu^2}{r_0^6} (1 + \cos^2\Theta) dS$$

и

$$dF_\Theta = -\frac{27(\varepsilon_1 - 1)}{16\pi(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2} \cdot \frac{\mu^2}{r_0^6} \sin\Theta \cos\Theta dS,$$

где dS — элемент поверхности сферы, равный $dS = 2\pi r^2 \sin\Theta d\Theta$.

Величина давления, оказываемого каждой из этих составляющих сил на поверхность сферы, окажется равной

$$p_r = \frac{dF_r}{dS} = - \frac{27(\epsilon_1 - 1)}{16\pi(2\epsilon_1 + \epsilon_2)^2} \cdot \frac{\mu^2}{r_0^6} (1 + \cos^2 \theta)$$

и

$$p_n = \frac{dF_n}{dS} = - \frac{27(\epsilon_1 - 1)}{16\pi(2\epsilon_1 + \epsilon_2)^2} \cdot \frac{\mu^2}{r_0^6} \sin \theta \cos \theta.$$

Значение полного давления определяется как сумма величин p_r и p_n , т. е. $p = p_r + p_n$, тогда $p_0 = \langle p \rangle = \langle p_r \rangle$, так как $\langle p_n \rangle = 0$. Поэтому на диполь со стороны среды будет оказываться внутреннее давление, равное

$$p_0 = - \frac{9(\epsilon_1 - 1)}{4\pi(2\epsilon_1 + \epsilon_2)^2} \cdot \frac{\mu^2}{r_0^6}$$

Из этого соотношения видно, что p_0 зависит от величины дипольного момента μ и размеров r_0 полярной связи. Знак минус указывает на то, что давление p_0 направлено к сфере, т. е. в сторону, противоположную r .

Если учесть молекулярное близкое действие, то под μ следует понимать эффективный дипольный момент, связанный с дисперсией вещества $\Delta\epsilon$ (где $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$, а ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость вещества, а ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость образца при сверхвысоких частотах внешнего поля) формулой Фрелиха

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi n}{3kT} \lambda_1 \mu^2,$$

где n — объемная плотность диполей, а λ_1 определяется соотношением:

$$\lambda_1 = \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty}.$$

Величина n связана с плотностью образца (ρ), его молекулярным весом (M) и числом Авогадро (N_A) условием:

$$n = \frac{3}{4\pi R_0^3} = \frac{N_A}{M} \rho,$$

где R_0 — радиус сферы, соответствующий размерам молекулы.

Между r_0 и R_0 существует различие. Первая величина относится к размерам полярной связи, входящей в состав молекулы, а вторая — ко всей молекуле. Участвуя в переходных процессах полярная связь может охватывать и соседние частицы, поэтому величина:

$$\chi = \frac{r_0^3}{R_0^3}$$

будет показывать долю объема молекулы, занимаемого релаксатором. Если $r_0 = R_0$, то в релаксационном процессе участвует вся молекула, а получаемая из опыта информация будет относиться к межмолеку-

лярному перемещению, происходящему в веществе. При $X \ll 1$ наблюдаемые на эксперименте релаксационные процессы связаны с внутримолекулярным движением частиц.

Величина X может быть получена при помощи приведенного расчета внутреннего давления в полимерах. Действительно, выражение для p_0 можно видоизменить:

$$p_0 = - \frac{\Delta\varepsilon(\varepsilon_0 - 1)\rho RT}{X^2\varepsilon_0(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)M}$$

В последнем равенстве принимается $\varepsilon_1 = \varepsilon_0$ и $\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty$. Из этого равенства находим:

$$X = \left[- \frac{\Delta\varepsilon(\varepsilon_0 - 1)\rho RT}{\varepsilon_0 p_0 (2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty) M} \right]^{1/2}$$

Оценивая из опытных данных диэлектрические параметры вещества, а также и величину p_0 , можно при помощи последнего равенства оценить значение параметра X .

3. Если воспользоваться данными для диэлектрических параметров полихлоропрена, приведенными в работах (^{4,5}), то можно рассчитать значения X_β и X_α , соответствующие процессам β и α — релаксации. Расчет показал, что эти величины соответственно равны 0,07 и 0,15 и мало изменяются с температурой образца. Полученные значения X_β и X_α указывают на то, что в процессе ориентационной поляризации полихлоропрена принимает ограниченное число атомов мономерного звена этого полимера. При расчетах величина внутреннего давления p_0 принималась равной $1 \cdot 10^{10}$ Дин/см², соответствующего внутреннему давлению β — процессу поляризации ряда полимеров.

Ереванский государственный университет

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, ՌԻ. ԻՈՒՊԵԼՏ

ՆԵՐՔԻՆ ԵՆԶՈՒՄՐ ԿՈՂԻՄԵՐԵՆԵՐՈՒՄ

Աշխատանքում բերվում է պոլիմերների ներքին ճնշման հաշվարկը Օն-յազերի-Ֆրյուիխի՝ մոդելի օգնությամբ: Ցույց է տրված, որ այդ ճնշման մեծությունը կախված է ինչպես մոլիկուլների բևեռացման խմբերի դիպոլային մոմենտից, այնպես էլ այդ խմբերի շափերից: Կատարված հաշվարկների արդյունքները թույլ են տալիս գնահատելու նաև պոլիմերների կինետիկական էներգիաների հարաբերական ծավալը:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԻԿԵԼՆ, ՌԻՔՅՈՒՆ

- ¹ G. W. Williams, Trans. Farad. Soc., 60, 1556, (1964). ² G. W. Williams, D. A. Edwards, Trans. Farad. Soc., 62, 1329, (1966). ³ Г. Фрелих, Теория диэлектриков. Изд. иностр. лит., М, 1960. ⁴ В. П. Петросян, Ш. Т. Ёгуртджян, Высокомолек. соед., А1Х, 64, (1967). ⁵ Ш. Т. Ёгуртджян, А. В. Жанбарянц, В. П. Петросян, Высокомолек. соед., А14, 2570, (1972).