

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 541.64:621.3.011.5

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ  
РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

**B. H. Носолюк**

Анализ экспериментальных данных при исследовании диэлектрических релаксационных явлений в полярных полимерах, которым свойственна симметрическая дисперсия, обычно проводится графическим методом Коул — Коула [1, 2]. Этот метод весьма наглядно и в определенных случаях достаточно точно позволяет получить значения граничных для данной области релаксации диэлектрических проницаемостей, параметра ширины спектра времен релаксации и других констант [3—12].

Однако графический метод становится почти непригодным при исследовании образцов полимеров, обладающих широким набором времен релаксации, или в случае, когда экспериментатор располагает данными в ограниченном частотном диапазоне.

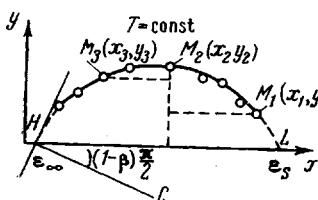


Рис. 1

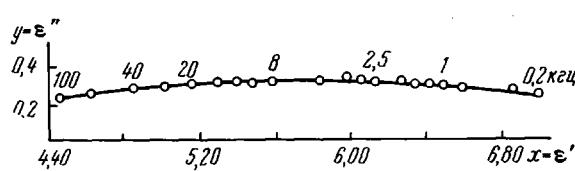


Рис. 2

Рис. 1. Круговая диаграмма симметрической дисперсии для аналитического расчета  
Рис. 2. Изотермическая кривая зависимости фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  от действительной составляющей  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости пластифицированного поливинилхлорида при 43,5°C

При этом действительная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_s$  низкочастотного края данной области релаксации и действительная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$  высокочастотного края области релаксации, полученные графической экстраполяцией, характеризуются значительными погрешностями. Большие трудности возникают и при определении параметра ширины спектра релаксации.

Несколько упрощается обработка экспериментальных данных и получаются более надежные результаты при применении предлагаемого нами аналитического расчета, вытекающего из феноменологической теории Коул — Коула. На основании данных  $x = \epsilon'$  и  $y = \epsilon''$ , взятых из эксперимента при определенных частотах  $f$ , строится график (рис. 1). При симметрической дисперсии — это дуга окружности. По графику подбираются три точки  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ , которые ближе всего, как нам кажется, совпадают с окружностью и ординаты которых отличаются по возможности максимально. Уравнение окружности, проведенной через выбранные точки, будет иметь вид

$$(x - a)^2 + (y - b)^2 = r^2, \quad (1)$$

где  $a$ ,  $b$  — координаты центра  $C$  окружности,  $r$  — ее радиус. Уравнение (1) удовлетворяется для всех точек  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ . Поэтому по их координатам можно определить все три параметра окружности —  $a$ ,  $b$  и  $r$ . Подстановка координат точек приводит к формулам для определения центра окружности

$$a = \frac{h_{12} - h_{13}}{g_{12} - g_{13}}; \quad b = h_{12} - g_{12}a, \quad (2)$$

где

$$g_{12} = \frac{x_1 - x_2}{y_1 - y_2}; \quad g_{13} = \frac{x_1 - x_3}{y_1 - y_3} \quad (3)$$

$$h_{12} = \frac{1}{2}[g_{12}(x_1 + x_2) + (y_1 + y_2)]; \quad h_{13} = \frac{1}{2}[g_{13}(x_1 + x_3) + (y_1 + y_3)] \quad (4)$$

и ее радиуса

$$r = \sqrt{(x_1 - a)^2 + (y_1 - b)^2} \quad (5)$$

Учитывая, что для граничных точек  $H$  и  $L$  рассматриваемой области релаксации (рис. 1) абсциссы соответственно равны  $x_H = \varepsilon_\infty$ ,  $x_L = \varepsilon_s$ , из уравнения (1) последовательной подстановкой значений координат этих точек получаем

$$\varepsilon_\infty = a - \sqrt{r^2 - b^2} \quad (6)$$

$$\varepsilon_s := a + \sqrt{r^2 - b^2} \quad (7)$$

Параметр  $\beta$  ширины спектра времен релаксации можно определить по угловому коэффициенту касательной к окружности в точке  $H$ . Продифференцировав уравнение (1) по  $x$ , имеем для точки  $H$ :

$$y_H' = \operatorname{tg} \left( \beta \frac{\pi}{2} \right) = \frac{\varepsilon_\infty - a}{b},$$

откуда

$$\beta = \frac{2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} s}{\pi}; \quad s = \frac{\varepsilon_\infty - a}{b} \quad (8)$$

Если  $\operatorname{arc} \operatorname{tg} s$  определяется в дуговых градусах, то формула (8) приобретает следующий вид

$$\beta = \frac{\operatorname{arc} \operatorname{tg} s}{90}.$$

Так же просто определяется максимальное значение фактора потерь  $\varepsilon_m''$ . Принимая во внимание, что  $\varepsilon_m'' = y(a)$  и подставляя значение  $x = a$  в уравнение (1), имеем:

$$\varepsilon_m'' = r + b \quad (9)$$

Проверка правильности произведенных расчетов осуществляется при помощи соотношения [1]:

$$\varepsilon_m'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \operatorname{tg} \beta \frac{\pi}{4} = (r^2 - b^2) \operatorname{tg} \beta \frac{\pi}{4}, \quad (10)$$

а также методом тождественных преобразований при подстановке координат ряда других точек кривой в уравнение (1).

Для примера, иллюстрирующего рассмотренный метод расчета, мы использовали экспериментальные данные, полученные нами при исследовании диэлектрической релаксации технического образца пластифицированного поливинилхлорида марки ПУМХП 2024-49. Этот образец отличается широким спектром релаксации, что видно из круговой диаграммы (рис. 2). Малая кривизна подобных кривых весьма затрудняет определение величин  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_\infty$ ,  $\beta$ ,  $f_m$  и  $\varepsilon_m''$  графическим методом, и поэтому рациональнее использовать аналитический метод расчета. В нашем случае при расчете избрано три точки  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$ . Для  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$ . Для  $M_1 = 7,02$ ;  $y = 0,229$ ;  $f = 0,2 \text{ кГц}$ ;  $M_2 = 5,85$ ;  $0,31$ ;  $5,0$  и  $M_3 = 5,02$ ;  $0,282$ ;  $30$  соответственно.

На основании формул (2)–(9) получены следующие значения параметров:  $\varepsilon_s = 8,25$ ;  $\varepsilon_\infty = 3,27$ ;  $\beta = 0,164$ ;  $\varepsilon_m'' = 0,320$ . Контроль осуществлен определением  $\varepsilon_m''$  по формуле (10), взятой из [1]. Рассчитанная по этой формуле величина  $\varepsilon_m'' = 0,321$  хорошо соответствует величине  $\varepsilon_m'' = 0,32$ , полученной на основе выведенного нами соотношения (9).

Для выяснения соответствия предлагаемого аналитического расчета с графическим мы сравнили результаты, полученные Коулом графически, и результаты, полученные нами аналитически в случае узкого спектра релаксации, где графический метод обеспечивает вполне удовлетворительные результаты. Экспериментальные данные  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  и  $f$  для бромистого водорода при  $73,1^\circ\text{K}$  взяты из работы [2]. На их основании построен круговой график  $y = \varphi(x)$  (рис. 3), соответствующий уравнению

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^\beta}$$

Причем параметр  $\beta$  ширины спектра времен релаксации в нашем исследовании связан с параметром  $\alpha$ , введенным в работе [2], соотношением  $\beta = 1 - \alpha$ . Очевидно, что на рис. 3 представлено зеркальное относительно оси абсцисс изображение истинного графика  $\varepsilon'(\varepsilon'')$  в комплексной плоскости. Из рис. 3 видно, что наиболее подходящими для аналитического расчета являются точки  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$ .

Для  $M_1 = 30,5$ ;  $x = 6,18$ ;  $f = 0,05$  кгц;  $M_2 = 16,4$ ; 8,92; 0,5;  $M_3 = 5,98$ ; 2,46; 10 соответственно.

Результаты расчета получены следующие:

	Графический метод [2]	Аналитический метод		Графический метод [2]	Аналитический метод
$\epsilon_s$	36,35	36,24	$\beta = 1 - \alpha$	0,678	0,671
$\epsilon_\infty$	4,35	4,26	$r$	—	18,38
$f_m$ , кгц	0,29	—	$a$	—	20,25
$\epsilon_m''$	—	9,30	$b$	—	-9,08

В наших исследованиях подтвержден вывод, что при наличии широких релаксационных спектров графический метод определения параметра  $\beta$  согласно [1] становится весьма неточным. Поэтому формула (8) в таких случаях дает лишь прибли-

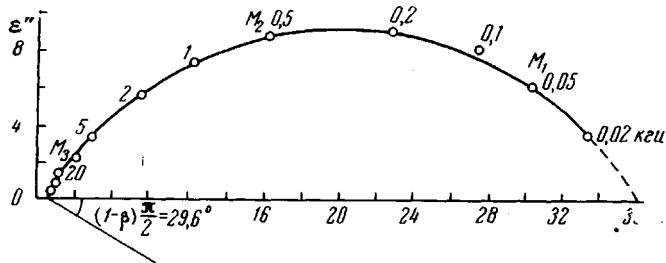


Рис. 3. Изотермическая кривая зависимости  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$  для кристаллического водородбромида при  $73,1^\circ\text{K}$  (по экспериментальным данным [2])

женное его значение. С целью сохранения феноменологической теории Коула при анализе экспериментальных данных диэлектрической релаксации с широкой дисперсией следует отказаться от графического метода определения параметра  $\beta$ . Он должен рассчитываться аналитическим путем — решением сложного трансцендентного уравнения [2]

$$\epsilon'' = \epsilon_m'' \frac{1 + \cos \frac{1}{2} \beta \pi}{\operatorname{ch} \beta x + \cos \frac{1}{2} \beta \pi}$$

Более удовлетворительные результаты, согласующиеся с теорией, получаются при определении параметра  $\beta$  из полуэмпирического соотношения Фуосса — Кирквуда [13]

$$H(x) = \frac{H(0)}{\operatorname{ch} \beta x},$$

где  $x = \ln f_m / f$ ,  $f_m$  — частота, соответствующая максимальному значению  $\epsilon_m''$  фактора потерь, а  $f$  — любая частота, на которой производилось измерение. Величины  $H(x)$  и  $H(0)$  определяются согласно теории поляризации, разработанной Кирквудом [14] для полярных жидкостей, из соотношений

$$H(x) = \frac{\epsilon'' \left( 2 + \frac{1}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right)}{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left( 2 + \frac{1}{\epsilon_s \epsilon_\infty} \right)}; \quad H(0) = \frac{\epsilon_m'' \left( 2 + \frac{1}{\epsilon_m'^2 + \epsilon_m''^2} \right)}{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left( 2 + \frac{1}{\epsilon_s \epsilon_\infty} \right)}$$

Как видно из этих формул, при выполнении условия  $\epsilon'' \ll \epsilon'$  будет справедливым следующее приближенное равенство:

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_m'}{\operatorname{ch} \beta x},$$

из которого легко определить параметр  $\beta$ .

## Выводы

1. Предложен аналитический метод расчета параметров симметрической диэлектрической дисперсии в полярных полимерах, разработанный на основе феноменологической теории Коула. Аналитический метод имеет преимущества перед графическими в случае наличия широкого спектра времен релаксации.

2. Отмечается, что при широком спектре времен релаксации, наблюдающемся в системе поливинилхлорид — пластификатор, метод Коул — Коула определения параметра  $\beta$  ширины спектра релаксации теряет силу. Этот параметр в таких случаях следует определять из уравнения Фуосса — Киркууда.

Винницкий педагогический  
институт им. Н. А. Островского

Поступила в редакцию  
5 V 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.
2. R. H. Cole, J. Chem. Phys., 23, 493, 1955.
3. К. З. Фаттахов, Ж. техн. физики, 24, 1401, 1954.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 28, 132, 1958.
5. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 574, 1959.
6. Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 542, 1959.
7. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619, 1960.
8. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., A9, 778, 1967.
9. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., A9, 213, 1967.
10. R. H. Cole, D. W. Davidson, J. Chem. Phys., 20, 1389, 1952.
11. L. de Brouckere, G. Offergeld, J. Polymer Sci., 30, 105, 1958.
12. S. Kästner, M. Dittmer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 204, 74, 1965.
13. R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
14. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 911, 1939.

---

## ANALYTICAL METHOD FOR CALCULATION OF DIELECTRIC RELAXATION IN POLAR POLYMERS

V. N. Nosoluk

### Summary

Analytical method for calculation of parameters of symmetrical dielectric dispersion in polar polymers developed on the basis of Cole's phenomenological theory has been proposed. The method have advantages to the graphical ones in the case of wide relaxation spectrum. In this case (e.g. in system polyvinylchloride-plasticizer) the method of Cole-Cole for determination of  $\beta$ -parameter of the spectrum width becomes invalid. The parameter can be determined from Fuoss-Kirkwood's equation.

---