ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XIII 1971 № 4

УДК 541.64:53:621.3.011.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В. П. Петросян

Для изучения теплового движения диполей в локальных областях используются измерения действительной ε' и мнимой ε'' частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$ вещества. Разделение процессов диэлектрической релаксации затрудняется при наличии дипольно-релаксационного спектра [1], особенно для случая существования частотной области одновременного проявления двух или нескольких форм молекулярного движения в полимерах. Существующие в настоящее время эмпирические соотношения [2—8] позволяют определять параметры, характеризующие данный релаксационный спектр, при наличии в веществе одного механизма диэлектрической релаксации.

Поэтому в данной работе ставилась задача определения аналитических выражений для ε' и ε'' при наличии дипольно-релаксационного спектра на основе общей теории диэлектрических потерь для изыскания новых закономерностей в частотной зависимости этих параметров, способствующих разделению механизмов диэлектрической релаксации.

Если всякий механизм диэлектрической релаксации определять дисперсией вещества $\Delta\varepsilon$ (где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$, а ε_0 и ε_∞ — статическая диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая проницаемость при сверхвысоких частотах) и дипольно-релаксационным спектром, определяющимся некоторой функцией распределения $f(\tau)$, где τ — время релаксации диполей, то на основании общей теории диэлектрических потерь [9] параметры ε' и ε'' могут быть представлены в следующем виде:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1+\exp[2(Z+a)]} f(Z)\,dZ \qquad (1)$$

и

$$\varepsilon'' = \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(Z+a)}{1+\exp[2(Z+a)]} f(Z)\,dZ, \qquad (2)$$

где при наиболее вероятном времени релаксации τ_B величина

$$Z = \ln\frac{\tau}{\tau_B} \qquad (3) \quad \text{и} \quad a = \ln\omega\tau_B \qquad (4)$$

Функция $f(Z)$ должна удовлетворять условиям: она должна быть симметричной относительно оси $Z = 0$ и быстроспадающей с возрастанием Z. Применение эмпирических соотношений для ε'' позволило Фуоссу и Кирквуду [6, 7] рассчитать вид функции распределения $f(Z)$. Однако расчет параметра ε' при помощи этой функции оказался затруднительным. Поэтому в предлагаемой работе задается вид функции $f(Z)$, удовлетворяющий указанным выше условиям и позволяющий с определенной степенью точности рассчитать ε' и ε''. Выражение для $f(Z)$ было

выбрано в виде функции нормального распределения логарифмов времен релаксации диполей [10, 11]

$$f(Z) = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \exp(-b^2 Z^2), \tag{5}$$

где b — параметр, характеризующий ширину спектра.

Для решения интегралов (1) и (2) при наличии функции (5) найдем из равенства (1) соотношение

$$\frac{d\varepsilon'}{da} = -2\Delta\varepsilon \frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{\exp(Z+a)}{1+\exp[2(Z+a)]} \right\}^2 \exp(-b^2 Z^2)\, dZ \tag{6}$$

В равенства (2) и (6) входит одна и та же функция

$$Q(x) = \frac{\exp(x)}{1+\exp(2x)} \quad (7), \qquad x = Z + a \tag{8}$$

Решение этих интегралов можно провести приближенно, аппроксимируя функцию $Q(x)$ некоторой другой функцией $L(x)$, где

$$L(x) = \frac{1}{2} \exp(-b_0^2 x^2) \tag{9}$$

Здесь b_0 является некоторым параметром, определяющимся из условия аппроксимации функций $Q(x)$ и $L(x)$. Эти функции будут считаться равными, если будут равны их максимальные значения и значения при некотором аргументе x_0, когда $Q(x_0)$ и $L(x_0)$ будут составлять от максимальных значений $1/e$ часть, где e — основание натуральных логарифмов. Из этого условия следует, что $b_0 = 0{,}606$.

Таким образом, предполагается, что имеет место соотношение

$$\frac{\exp(x)}{1+\exp(2x)} \cong \frac{1}{2} \exp(-b_0^2 x^2) \tag{10}$$

Замена функции $Q(x)$ новой функцией $L(x)$ позволяет рассчитать диэлектрические параметры вещества

$$\varepsilon'' = \frac{1}{2} \Delta\varepsilon\alpha \exp(-b_0^2 \alpha^2 a^2) \tag{11}$$

и

$$\frac{d\varepsilon'}{da} = -\frac{1}{2} \Delta\varepsilon\beta \exp(-2b_0^2 \beta^2 a^2), \tag{12}$$

где

$$\alpha = \frac{b}{\sqrt{b^2 + b_0^2}} \quad (13) \text{ и } \beta = \frac{b}{\sqrt{b^2 + 2b_0^2}} \tag{14}$$

Ввиду того, что параметр b может изменяться в пределах от 0 (бесконечно широкий спектр) до ∞ (дебаевское распределение диполей), α и β изменяются при этом от 0 до 1.

Пользуясь соотношением (10) для случая, когда $x = \alpha a$ и $x = \beta a$, можно изменить формулы (11) и (12)

$$\varepsilon'' = \alpha\Delta\varepsilon \frac{\exp(\alpha a)}{1+\exp(2\alpha a)} \tag{15}$$

и

$$\frac{d\varepsilon'}{da} = -2\Delta\varepsilon\beta \frac{\exp(2\beta a)}{[1+\exp(2\beta a)]^2} \tag{16}$$

Решая последнее дифференциальное уравнение и применяя условие, что при $a \to \infty$ величина $\varepsilon' \to \varepsilon_\infty$, найдем

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \exp(2\beta a)} \tag{17}$$

Формула (15) по своему виду совпадает с эмпирическим соотношением Фуосса и Кирквуда.

Между параметрами α и β, согласно соотношениям (13) и (14), можно установить взаимосвязь

$$\beta^2 = \frac{\alpha^2}{2 - \alpha^2} \tag{18}$$

Учитывая, что в большинстве случаев $\alpha < 1$, последнее условие можно видоизменить

$$\beta^2 \cong {}^1/_2\alpha^2, \tag{19}$$

тогда равенство (12) примет новую форму

$$\frac{d\varepsilon'}{da} = -\frac{\sqrt{2}}{4}\Delta\varepsilon\alpha \exp(-b_0^2\alpha^2 a^2)$$

Сравнивая последнее равенство с условием (11), найдем

$$\frac{d\varepsilon'}{da} = -\frac{\sqrt{2}}{2}\varepsilon'' = -0{,}707\varepsilon'' \tag{20}$$

При переходе к десятичным логарифмам относительно a задаваемое равенством (4) соотношение (20) видоизменяется

$$\frac{d\varepsilon'}{d\lg f} = -1{,}63\varepsilon'', \tag{21}$$

где f — частота внешнего электрического поля.

Последнее соотношение позволяет экспериментально оценивать частотный коэффициент диэлектрической проницаемости ε'. Переход к десятичным логарифмам несколько изменит форму соотношения (16)

$$\frac{d\varepsilon'}{d\lg f} = -4{,}6\beta\Delta\varepsilon \frac{\exp[4{,}6\beta(\lg f - \lg f_m)]}{\{1 + \exp[4{,}6\beta(\lg f - \lg f_m)^2]\}} \tag{22}$$

Диэлектрические параметры ε' и ε'' при этом окажутся равными

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \exp[4{,}6\beta(\lg f - \lg f_m)]} \tag{23}$$

и

$$\varepsilon'' = \alpha\Delta\varepsilon \frac{\exp[2{,}3\alpha(\lg f - \lg f_m)]}{1 + \exp[4{,}6\alpha(\lg f - \lg f_m)]}, \tag{24}$$

где $f_m = 1/2\pi\tau_в$.

Из полученных соотношений видно, что кривая $\varepsilon''(\lg f)$ проходит через максимум при частоте $f = f_m$, а диэлектрические параметры ε_m' и ε_m'' при частоте f_m принимают значения $\varepsilon_m' = \varepsilon_\infty + {}^1/_2\Delta\varepsilon$ и $\varepsilon_m'' = {}^1/_2\alpha\Delta\varepsilon$.

Аналитические выражения для ε' и ε'', задаваемые соотношениями (11), (15), (16) и (17), получены при допущении выполнения условия (10). Проверку этих выражений можно произвести двумя способами. Первым способом является сравнение данных, полученных по этим выражениям, с данными, вычисленными при помощи счетно-решающих машин. Вторым способом является сравнение с экспериментом.

Для проверки результатов первым способом были рассчитаны при помощи машин следующие интегралы:

$$I_{1,м} = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + \exp[2(Z+a)]} \exp(-b^2Z^2)\,dZ \tag{25}$$

и

$$I_{2,м} = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(Z+a)}{1 + \exp[2(Z+a)]} \exp(-b^2Z^2)\,dZ, \tag{26}$$

а также

$$I_{3,м} = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(Z)}{1 + \exp(2Z)} \exp(-b^2Z^2)\,dZ \tag{27}$$

Согласно представленным расчетам, эти интегралы, определяющие зависимости ε' и ε'', а также зависимость ε_m'' от ширины спектра, выражаются равенствами

$$I_1 = \frac{1}{1 + \exp(2\beta a)} \tag{28}$$

и

$$I_2^* = \frac{1}{2}\alpha \exp(-b_0^2\alpha^2a^2), \tag{29}$$

а также

$$I_2 = \alpha \frac{\exp(\alpha a)}{1 + \exp(2\alpha a)} \tag{30}$$

и

$$I_3 = \frac{1}{2}\alpha = \frac{b}{2\sqrt{b^2 + b_0^2}} \tag{31}$$

Интегралы $I_{1,м}$ и $I_{2,м}$ проверены при параметре b, равном 0,3 и 0,6.

Таблица 1

Значения интегралов диэлектрических параметров материалов

a	$I_{1,м}$	I_1	$I_{2,м}$	I_2	I_2^*
0,0	0,500	0,500	0,225	0,222	0,222
—0,2	0,532	0,535	0,225	0,221	0,220
—0,4	0,563	0,571	0,223	0,218	0,218
—0,6	0,594	0,602	0,220	0,208	0,214
—0,8	0,625	0,637	0,216	0,202	0,212
—1,0	0,654	0,666	0,211	0,201	0,205
—1,2	0,683	0,699	0,205	0,194	0,198
—1,4	0,711	0,729	0,198	0,185	0,191
—1,8	0,762	0,781	0,182	0,166	0,174
—2,0	0,786	0,807	0,173	0,156	0,165
—2,4	0,830	0,840	0,153	0,136	0,143
—2,8	0,866	0,877	0,134	0,108	0,125
—3,0	0,883	0,893	0,124	0,105	0,115
—3,4	0,911	0,917	0,105	0,093	0,095
—3,6	0,923	0,926	0,096	0,086	0,078
—4,0	0,943	0,943	0,079	0,072	0,069
—4,8	0,971	0,967	0,051	0,051	0,041
—5,0	0,976	0,971	0,044	0,047	0,036
—5,6	0,986	0,980	0,030	0,036	0,023
—6,0	0,990	0,990	0,027	0,031	0,016

В табл. 1 приводятся данные этих интегралов для случая, когда $b = 0{,}3$, а в табл. 2 — данные для интегралов $I_{з,\,м}$ и $I_з$. По данным этих таблиц можно заметить хорошее соответствие значений интегралов, вычисленных при помощи приведенных формул, их действительным значениям.

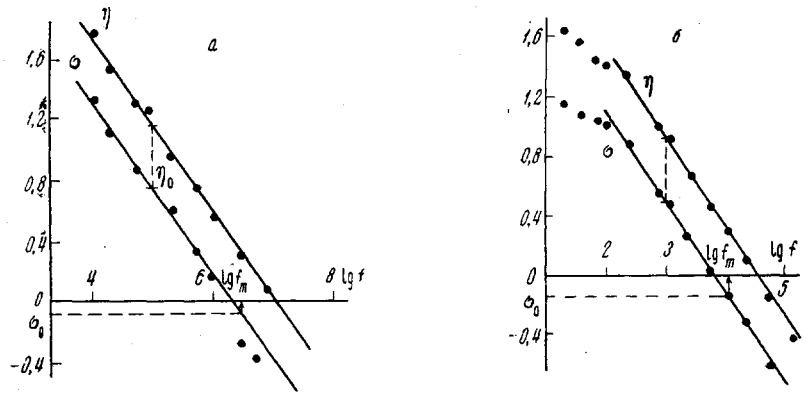

Рис. 1. Графики $\eta(\lg f)$ и $\sigma(\lg f)$ для полихлоропрена при 6° (*а*) и для изотактического полиметилметакрилата при 95° (*б*)

Для экспериментальной проверки полученных формул найдем из соотношений (22) и (23) новые функции

$$\eta(\lg f) = \lg\left[-\frac{(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2}{d\varepsilon'/d\lg f}\right] = -2\beta(\lg f - \lg f_m) + \eta_0 + \sigma_0 \qquad (32)$$

и

$$\sigma(\lg f) = \lg\left[-\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{d\varepsilon'/d\lg f} - \frac{1}{4{,}6\beta}\right] = -2\beta(\lg f - \lg f_m) + \sigma_0, \qquad (33)$$

где

$$\eta_0 = \lg(\Delta\varepsilon) \qquad (34); \qquad \sigma_0 = \lg\left(\frac{1}{4{,}6\beta}\right) \qquad (35)$$

Из соотношения (32) видно, что при проявлении в веществе одного механизма диэлектрической релаксации должна существовать линейная зависимость $\eta(\lg f)$ от $\lg f$. По графику этой функции можно рассчитать величину β, а затем построить и график функции $\sigma(\lg f)$, который должен представляться прямой, параллельной прямой $\eta(\lg f)$. По обоим графикам можно рассчитать величину $\Delta\varepsilon$ и f_m для данного процесса поляризации.

Таблица 2

Значения интеграла максимума фактора потерь

b	$I_{з,\,м}$	$I_з$	b	$I_{з,\,м}$	$I_з$
0,10	0,086	0,081	0,60	0,345	0,351
0,15	0,126	0,120	0,65	0,358	0,365
0,20	0,163	0,156	0,70	0,369	0,378
0,25	0,196	0,181	0,75	0,379	0,388
0,30	0,225	0,222	0,80	0,388	0,398
0,35	0,252	0,250	0,85	0,397	0,407
0,40	0,276	0,275	0,90	0,404	0,414
0,45	0,298	0,296	0,95	0,411	0,422
0,50	0,318	0,314	1,00	0,417	0,427
0,55	0,339	0,337			

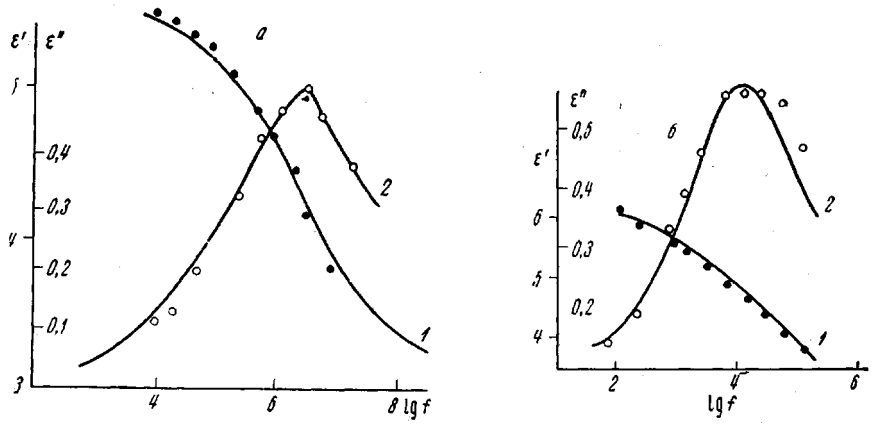

Рис. 2. Расчетные кривые зависимости ε' (*1*) и ε'' (*2*) от $\lg f$ для полихлоропрена при 6° (*а*) и для полиметилметакрилата при 95° (*б*). Точки соответствуют опытным данным

Правильное определение этих параметров во многом зависит от точности определения величины ε_∞.

На рис. 1 приводятся кривые $\eta(\lg f)$ и $\sigma(\lg f)$ для полихлоропрена [12] и изотактического полиметилметакрилата [13]. Как видно по приведенным рисункам, прямолинейный ход кривых $\eta(\lg f)$ и $\sigma(\lg f)$ и их параллельность вполне соблюдаются. Кроме того, вычисленные по этим кривым величины $\Delta\varepsilon$ и f_m соответствуют данным эксперимента.

По полученным значениям $\Delta\varepsilon$ и f_m и при помощи соотношений (23) и (24) были рассчитаны значения диэлектрических параметров ε' и ε'' при различных частотах для обоих исследованных материалов. Сравнение опытных и теоретических данных диэлектрических параметров, представленных на рис. 2, также можно считать хорошим.

При наличии в материалах нескольких механизмов диэлектрической релаксации некоторые из точек будут выходить за прямые графиков $\eta(\lg f)$ и $\sigma(\lg f)$. Однако эти прямые можно провести, приняв за основу определенную совокупность точек высокочастотной области этих графиков. Это позволит выделить параметры $\Delta\varepsilon$, f_m и b данного механизма, а затем, рассчитывая ε' и ε'' по полученным формулам и пользуясь принципом аддитивности диэлектрических параметров [3—5], найти значения этих параметров, соответствующих действию второго механизма.

Построение графиков $\eta(\lg f)$ и $\sigma(\lg f)$ возможно только для того случая, когда диаграмма $\varepsilon'' - \varepsilon'$ представляется асимметричной дугой с левосторонним смещением выпуклости диаграммы, когда преимущественным действием является дипольно-радикальная поляризация и действие второго механизма на высокочастотную часть диаграммы является незначительным. Получение параметров второго механизма можно провести при помощи метода Коле — Коле [2].

Если же дуговая диаграмма $\varepsilon'' - \varepsilon'$ представляется асимметричной кривой с правосторонним смещением выпуклости, когда в основном проявляется дипольно-сегментальная поляризация, то взамен графиков указанных функций необходимо построить графики двух других функций, получаемых из формул (22) и (23)

$$\varkappa(\lg f) = \lg\left[-\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon')^2}{d\varepsilon'/d\lg f}\right] = 2\beta(\lg f - \lg f_m) + \varkappa_0 + \delta_0 \qquad (36)$$

$$\delta(\lg f) = \lg\left[-\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{d\varepsilon'/d\lg f} - \frac{1}{4{,}6\beta}\right] = 2\beta(\lg f - \lg f_m) + \delta_0, \qquad (37)$$

где $\varkappa_0 = \eta_0$ и $\delta_0 = \sigma_0$ и вводятся только для удобства обозначений.

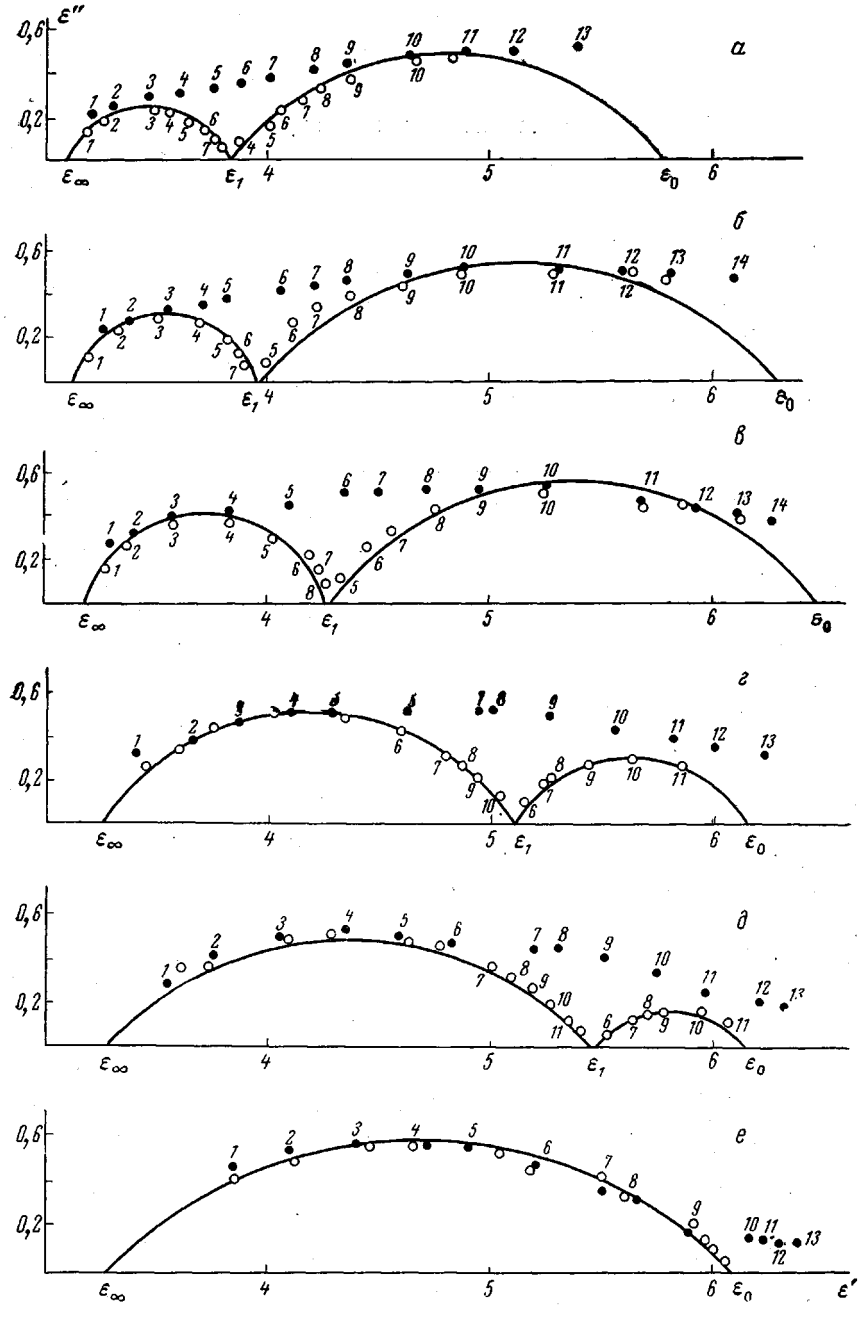

Рис. 3. Дуговые диаграммы $\varepsilon'' - \varepsilon'$ для полиметилметакрилата при различных температурах. Светлые кружки — расчетные точки диэлектрических параметров

Величины $\lg f$ равны: *1* — 5,1; *2* — 4,75; *3* — 4,35; *4* — 4,1; *5* — 3,75; *6* — 3,4; *7* — 3,1; *8* — 2,9; *9* — 2,35; *10* — 2,0; *11* — 1,8; *12* — 1,6; *13* — 1,3; температура: *а* — 73, *б* — 78, *в* — 81, *г* — 85, *д* — 89, *е* — 95°

На рис. 3 приведены дуговые диаграммы $\varepsilon'' - \varepsilon'$ для полиметилметакрилата, построенные по данным работы [13].

Из кривых рис. 4 видно, что повышение температуры приводит к «вырождению» дипольно-сегментальной поляризации [14—17].

Дипольно-сегментальная поляризация, как видно из рис. 3, оказывает некоторый (хотя и незначительный) вклад в общий процесс поляризации

полиметилметакрилата при 95°. Поэтому следует полагать, что кривая *2* рис. 4 должна продолжаться до слияния с кривой *1*. Однако при этом величина $\Delta_c\varepsilon$, соответствующая дипольно-сегментальной поляризации, будет обращаться в нуль. Последнее обстоятельство является признаком того, что повышение температуры приводит не к слиянию обоих процессов, когда они становятся экспериментально неразличимыми, а к исчезновению второго процесса.

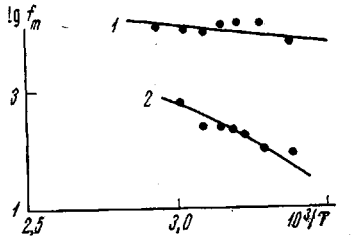

Рис. 4. Кривые зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ °K для дипольно-радикального (*1*) и дипольно-сегментального (*2*) процессов

Таким образом, по данным рис. 3 можно также заметить, что нагревание образца от твердого стеклообразного состояния вначале повышает роль кооперативных переходов в процессе поляризации; затем оно способствует локализации релаксационных процессов в малых объемах вплоть до полного исчезновения дипольно-сегментальной поляризации в вязкотекучем состоянии полимеров.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Ю. Я. Готлибу, критические замечания которого во многом способствовали получению результатов предлагаемой работы.

Выводы

1. Получены формулы для диэлектрических параметров ε' и ε'' вещества при наличии в нем дипольно-релаксационного спектра.
2. Предложен способ разделения механизмов диэлектрической релаксации полимеров.
3. Изучены формы молекулярной подвижности для изотактического полиметилметакрилата по данным работы [13] и показано, что повышение температуры образцов сопровождается исчезновением дипольно-сегментальной поляризации.

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию
23 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, А. С. Нигмандходжаев, Высокомолек. соед., 8, 991, 1966.
2. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.
3. R. H. Cole, D. W. Davidson, J. Chem. Phys., 20, 1389, 1952.
4. D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 18, 1417, 1950.
5. D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 19, 1484, 1951.
6. R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
7. J. G. Kirkwood, R. M. Fuoss, J. Chem. Phys., 9, 329, 1941.
8. С. Гаврильяк, С. Негами, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968.
9. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
10. K. W. Wagner, Ann. Phys., 4, 40, 817, 1913.
11. W. A. Yager, Physics, 7, 434, 1936.
12. В. П. Петросян, Ш. Т. Егуртджян, Высокомолек. соед., A9, 64, 1967.
13. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619, 1960.
14. Г. П. Михайлов, Сб. Релаксационные явления в твердых телах, изд-во «Металлург», 1968.
15. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 3, 794, 1961.
16. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
17. Г. П. Михайлов, Д. М. Миркамилов, Ю. Я. Готлиб, А. М. Лобанов, Б. З. Волчек, Высокомолек. соед., A9, 1967, 1967.

A STUDY OF POLYMER DIELECTRIC RELAXATION PROCESSES

V. P. Petrosyan

Summary

A calculation of dielectric parameters of substances having dipolerelaxation spectra using the general theory of dielectric losses in presented here. Formulae for the real and imaginary parts of a substance's complex dielectric penetrability were derived. Certain approximations were made during calculation which where checked experimentally and compared with parameter values obtained from the approximate formulae using data given by computing machines. The comparison showed that the analytical expressions derived for the dielectric parameters conformed well with experimental data. The obtained formulae brought out a number of regularities which enabled us to separate the various processes occuring during polymer dielectric relaxation.