

УДК 541.64 : 537.22

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ
СВОБОДНОГО ОБЪЕМА К ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ
ПОЛИМЕРОВ

Егуртджян Ш. Т., Петросян В. Н.

В работе сопоставлены результаты теории свободного объема и известного гибридного уравнения процессов релаксации кинетических элементов полярных полимеров с экспериментальными результатами по диэлектрическим параметрам полихлоропрена (ПХП). Установлено, что энергетический фактор гибридного уравнения для ПХП оказывается функцией свободного объема для температурного интервала, близкого к температуре стеклования образца.

Созданная для объяснения криволинейного хода логарифма частоты максимума фактора диэлектрических потерь $\lg f_m$ от обратной величины температуры образца теория свободного объема активации кинетических элементов аморфных веществ [1–4] претерпела ряд существенных видоизменений, связанных с экспериментальной проверкой результатов этой теории [5–9]. Предложенное Маседо и Лютовицем [10] гибридное уравнение объединило результаты этих работ. Принятое в этом уравнении допущение о независимости энергетического фактора от объема образца, однако, не подтвердилось данными эксперимента [11, 12].

Поэтому интересно было бы оценить возможность применения результатов теории свободного объема к данным диэлектрических параметров полимеров с целью получения дополнительной информации о переходных процессах кинетических элементов релаксирующих систем.

В работе применяли методику измерений объема образца, разработанную О'Рейли [7].

В аморфных веществах следует различать два вида свободного объема [13], один из которых $\Delta_b V$ связан с изменением межатомных расстояний, а второй $\Delta_a V$ определяется объемом свободных микропустот, существующих в телах в температурном интервале выше T_c образца. Второй вид свободного объема, названный свободно-избыточным [14], определяющий образование α -переходных процессов вещества, изменился как дополнительный объем, полученный выше T_c за счет возрастания температурного коэффициента объемного расширения образца.

В качестве объекта исследования был выбран слабовулканизированный хлоропреновый каучук. Методика измерений диэлектрических параметров под давлением описана в работах [15, 16].

Из рис. 1 видно, что с повышением давления кривые смещаются в область высоких температур и уменьшается температурный коэффициент $\Delta_a V$. Совместно с измерениями величины $\Delta_a V$ были получены опытные данные по действительной $\epsilon'(\omega)$ и мнимой $\epsilon''(\omega)$ частям комплексной диэлектрической проницаемости того же материала при различных температурах и давлениях.

На рис. 2 приведены кривые частотной зависимости $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ при температуре $-0,5^\circ$ и различных давлениях. Аналогичные кривые получены нами и для других температур: $-0,5; 5; 11,3; 18; 25,5$ и 32° . С повыше-

нием температуры образца максимумы кривых зависимости $\epsilon''(\omega)$ от $\lg f$, где f — частота поля, смещаются в область высоких давлений (до 5000 атм). Некоторые закономерности изменения диэлектрических параметров полихлоропрена (ПХП) с действием на образец относительно слабых внешних давлений рассмотрены в работе [15]. По кривым частотных зависимостей $\epsilon''(\omega)$ были построены графики зависимости $\lg f_m$ от величины внешнего давления (рис. 3). Характер приведенных на этом рисунке кривых соответствует общим закономерностям изменения $\lg f_m$ от p для различных

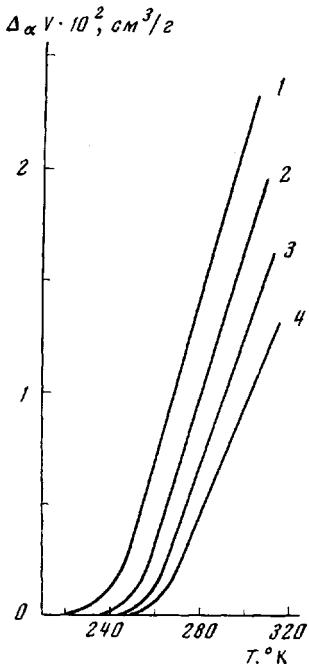


Рис. 1

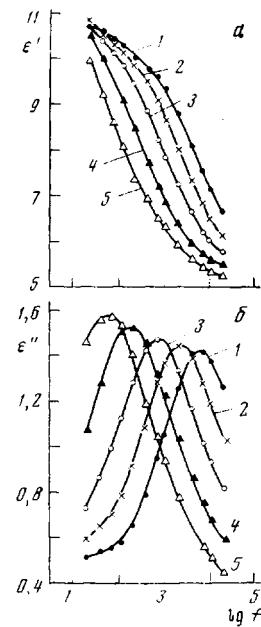


Рис. 2

Рис. 1. Кривые зависимости $\Delta_\alpha V$ ПХП от температуры образца при давлениях 960 (1), 1600 (2), 2240 (3) и 2898 атм (4)

Рис. 2. Кривые зависимости $\epsilon'(\omega)$ (а) и $\epsilon''(\omega)$ (б) от $\lg f$ для ПХП при давлениях 612 (1), 816 (2), 1020 (3), 1224 (4) и 1428 (5) атм

полимеров [17]. По данным рис. 1 и 3 можно построить значения $\lg f_m$ от величины $\Delta_\alpha V$ при различных температурах образца.

На рис. 4 приведены кривые функциональной зависимости указанных величин для ПХП при различных температурах образца.

Закономерный рост значений $\lg f_m$ с $\Delta_\alpha V$ указывает на то, что величина $\lg f_m$ может быть выражена соотношением, эквивалентным формуле Коэна и Торнболова, т. е.

$$\lg f_{m,\alpha} = \lg f_0 - \frac{\gamma V^*}{V_f}, \quad (1)$$

где γ — некоторый коэффициент, изменяющийся в пределах от $1/2$ до 1 (по Коэну и Торнболову) и принимающий в большинстве случаев значение 1, V^* — критический объем вещества, т. е. тот минимальный объем, который необходим для того, чтобы произошла активация диполей, равный величине свободного объема образца V_0 , а V_f — свободный объем образца, обозначенный в рассматриваемом случае через $\Delta_\alpha V$. Уравнение (1) поэтому можно написать в виде

$$\lg f_{m,\alpha} = \lg f_0 - \frac{\gamma V_0}{\Delta_\alpha V} \quad (2)$$

Для проверки выполнимости этого условия были построены графики зависимости $\lg f_{m,\alpha}$ от $1/\Delta_\alpha V$, показанные на рис. 4 (кривые 1'-4'). Как видно по данным этого рисунка, для области больших значений $\Delta_\alpha V$ наблюдается линейная зависимость $\lg f_{m,\alpha}$ от $1/\Delta_\alpha V$, т. е. соотношение (2) при этих условиях удовлетворяет условиям эксперимента.

Для того чтобы производить измерения для объемов, соответствующих 1 г вещества, величина V_0 должна показывать значение удельного объема образца, определяемого для области низких температур. Для ПХП V_0 до-

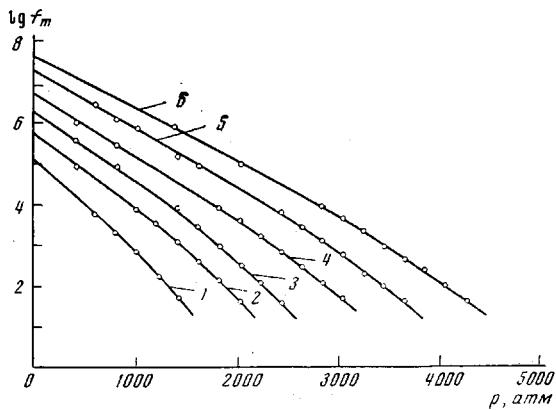


Рис. 3. Кривые зависимости $\lg f_m$ от p для ПХП при температурах $-0,5$ (1); 5 (2); $11,3$ (3); $18,5$ (4); 25 (5) и 32° (6)

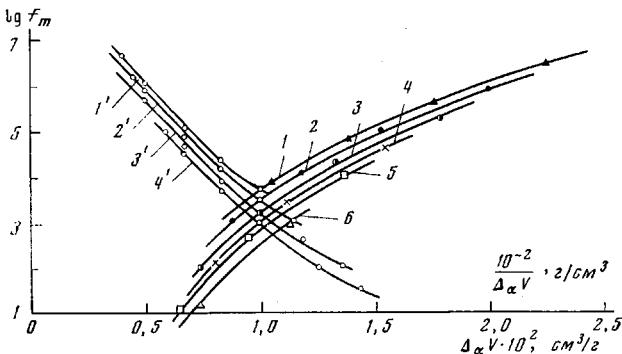


Рис. 4. Кривые зависимости $\lg f_m$ от $\Delta_\alpha V$ (1-6) и $1/\Delta_\alpha V$ (1'-4') для ПХП при температурах 32 (1, 1'); 25 (2, 2'); $18,5$ (3, 3'); $11,3$ (4, 4'); 5 (5) и $-0,5^\circ$ (6)

ститает значения $0,76 \text{ см}^3/\text{г}$. Вычисленное значение коэффициента γ по линейным частям графика рис. 4 с применением уравнения (2) и для данного значения V_0 , оказалось равным $0,47$.

Для области низких значений свободного объема образца линейность этого графика не соблюдается. Последнее указывает на существование третьего слагаемого в выражении для $\lg f_{m,\alpha}$, т. е. величину $\lg f_{m,\alpha}$ можно представить в виде

$$\lg f_{m,\alpha} = \lg f_0 - \frac{\gamma V_0}{\Delta_\alpha V} + \varphi(\Delta_\alpha V) \quad (3)$$

Сравнение кривых рис. 4 показывает, что для разных температур образца эти кривые почти параллельно смещены друг относительно друга; причем с ростом температуры кривые поднимаются в область высоких зна-

чений $\lg f_{m,a}$. Это условие доказывает, что в равенстве (3) должно быть слагаемое, зависящее от температуры образца. Поэтому можно принять, что параметры функции $\varphi(\Delta_a V)$ зависят от температуры, а равенство (3) представляется в виде

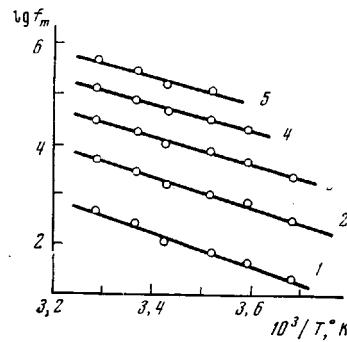


Рис. 5. Кривые зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ для ПХП при значениях $\Delta_a V \cdot 10^2$, равных 0,75 (1); 1,00 (2); 1,25 (3); 1,50 (4) и $1,75 \text{ см}^3/\text{г}$ (5)

$$\lg f_{m,a} = \lg f_0 - \frac{\gamma V_0}{\Delta_a V} + \varphi(\Delta_a V, T) \quad (4)$$

Для установления характера зависимости функции $\varphi(\Delta_a V, T)$ от температуры образца были построены графики кривых зависимости $\lg f_{m,a}$ от $1/T$ при постоянных объемах $\Delta_a V$ (рис. 5). Как видно из этого рисунка, зависимость $\lg f_{m,a}$ от $1/T$ для всех случаев выбора постоянных значений объема $\Delta_a V$ является линейной. Поэтому функцию $\varphi(\Delta_a V, T)$ можно выразить в виде

$$\varphi(\Delta_a V, T) = -\frac{G(\Delta_a V)}{kT}, \quad (5)$$

тогда

$$\lg f_{m,a} = \lg f_0 - \left[\frac{G(\Delta_a V)}{kT} + \frac{\gamma V_0}{\Delta_a V} \right] \quad (6)$$

Здесь величина $G(\Delta_a V)$, называемая энергетическим фактором, является некоторой функцией объема $\Delta_a V$, определяемого по данным рис. 5. Рассчитывая значения $G(\Delta_a V)$ для разных $\Delta_a V$, можно убедиться в том, что $G(\Delta_a V)$ является плавно спадающей функцией параметра $\Delta_a V$, значения которой при больших $\Delta_a V$ стремятся к некоторой постоянной величине. В рассматриваемом случае $G(\Delta_a V)$ меняется в пределах от 15 до 12,5 ккал/моль. При этом функция (6) переходит в гибридное уравнение Маседо и Лютовица. Эти результаты аналогичны опытным данным по вязкости полимеров [11]. Поэтому можно считать, что гибридное уравнение Маседо и Лютовица справедливо для области высоких температур и при больших значениях свободного объема. При снижении величины $\Delta_a V$ зависимость $\lg f_{m,a}$ от $\Delta_a V$ усложняется; и для этих условий необходим учет зависимости энергетического фактора гибридного уравнения $G(\Delta_a V)$ от величины $\Delta_a V$.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
28 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. M. H. Cohen, D. Turnball, J. Chem. Phys., 31, 1166, 1959.
2. F. Buche, J. Chem. Phys., 24, 418, 1956.
3. A. K. Doolittle, J. Appl. Phys., 23, 236, 1952.
4. T. E. McKinney, H. V. Belcher, R. S. Marvin, Trans. Soc. Technol., 4, 347, 1960.
5. S. Kästner, J. Polymer Sci., C 16, 4121, 1968.
6. A. J. Kovacs, R. A. Stratton, J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 67, 152, 1963.
7. J. M. O'Reilly, J. Polymer Sci., 47, 429, 1962.
8. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
9. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, Изд-во иностр. лит., 1948.
10. P. B. Macedo, T. A. Litovitz, J. Chem. Phys., 42, 245, 1965.
11. A. Jobling, J. Chem. Phys., 20, 1296, 1952.
12. S. B. Brummer, J. Chem. Phys., 42, 4317, 1965.
13. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
14. P. Heydemann, Koloid-Z. und Z. für Polymere, 195, 122, 1964.
15. Ш. Т. Ёгуртджян, А. В. Джанбарянц, В. П. Петросян, Высокомолек. соед., A14, 2570, 1972.
16. В. П. Петросян, У. Бернер, Ш. Т. Ёгуртджян, Высокомолек. соед., A18, 1376, 1976.
17. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 60, 1556, 1964.