

УДК 541.64:539.199

СПОСОБ ОБРАБОТКИ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ ПО ВЛИЯНИЮ ДАВЛЕНИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРАХ

© 1995 г. В. П. Петросян

Ереванский государственный университет

375049 Ереван, ул. А. Манукяна, 1

Поступила в редакцию 02.11.94 г.

Анализируется метод обработки опытных данных по изменению частоты максимума фактора диэлектрических потерь, полученных при различных внешних давлениях на образец. Показана возможность избежать введения представлений о "внутреннем давлении" и получить информацию об объеме активации молекулярного движения кинетических элементов образца.

Обработка опытных данных по изменению молекулярной подвижности полимеров под действием внешнего изотропного давления привела к представлению о так называемом внутреннем давлении. Его величина для процессов α -релаксации образца составляет $\sim 10^3$ атм и отрицательна по знаку. Это должно приводить к отрицательным энергиям активации молекул, что физически необосновано.

Такие представления возникли при расшифровке закономерностей изменения частоты максимума фактора диэлектрических потерь от величины внешнего давления с применением не всегда обоснованного метода экстраполяции кривых в область, недосягаемую для эксперимента. В связи с этим возникла необходимость поиска иного метода обработки экспериментальных данных. Его описание представляет цель настоящей работы.

Информация о различных закономерностях изменения диэлектрических параметров полимеров отражена во многих работах [1 - 4]. Природа переходных процессов кинетических элементов вещества изучается по изменению частоты $f_{m,p}$ максимума фактора диэлектрических потерь ϵ' при различных параметрах внешнего воздействия (температуры или давления). Последовательное рассмотрение этого вопроса на примере сополимера СКН-26 содержится в работе [5]. Методика проведения опытов описана в работах [6, 7].

На рис. 1 приведены кривые частотного изменения диэлектрических параметров ϵ' и ϵ'' сополимера СКН-26, полученных при температуре 32.5°C и разных давлениях, оказываемых на образец. Видно, что рост давления приводит к смещению кривых в область низких частот. Подобные результаты наблюдались и для других температур образца. Если по этим данным составить зависимости $\lg f_{m,p}$ от давления, то получится серия кривых, показанных на рис. 2. Из них видно, что в широком интервале изменения давления сущест-

вует линейная зависимость $\lg f_{m,p}$ от p . В области высоких давлений имеет место отклонение от линейности, но более интенсивное изменение $\lg f_{m,p}$ от давления.

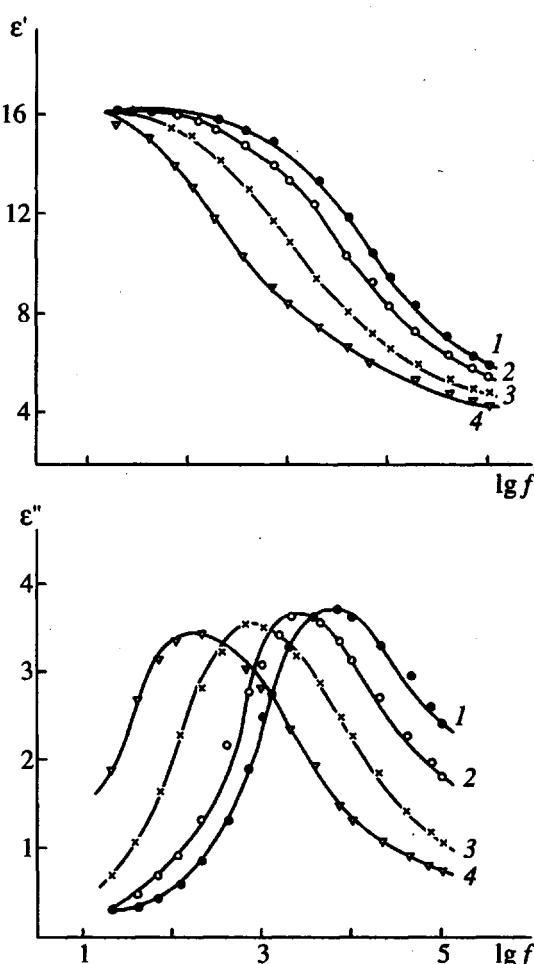


Рис. 1. Кривые зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты поля для сополимера СКН-26 при температуре образца 32.5°C и давлении 2850 (1), 3257 (2), 3664 (3) и 4072 атм (4).

Наблюдаемую закономерность изменения $\lg f_{m,p}$ от p можно выразить условием, соответствующим представлениям, развитым в работе [1]

$$\left(\frac{\partial \lg f_{m,p}}{\partial p} \right)_T = -F_1(T), \quad (1)$$

где $F_1(T)$ является некоторой функцией температуры образца. Равенство (1) описывает экспериментально наблюдаемые факты и справедливо для многих полимеров. Однако можно дать различную его интерпретацию.

Так, в работе [1] на основании этого равенства было получено выражение

$$f_{m,p} = f_{p_0} \exp \{ -2.3 [F_1(T)(p - p_0) + F_2(T)] \}, \quad (2)$$

f_{p_0} – частота, соответствующая некоторому давлению p_0 , при котором все прямые рис. 2 пересекаются в одной точке, а $F_2(T)$ – некоторая функция температуры образца, отличающаяся от нуля в том случае, когда прямые рис. 2 не будут пересекаться в одной точке.

Представление $f_{m,p}$ в виде равенства (2), на наш взгляд, является произвольным по следующим причинам.

Пересечение прямых в одной точке происходит при их экстраполяции в область отрицательных внешних давлений, лишенных физического смысла.

Полученное при этом “внутреннее давление” имеет отрицательный знак. Его произведение на объем активации молекул системы приведет к отрицательной энергии активации. Указанное обстоятельство не может найти обоснование в общих теориях механизмов переходных явлений полимеров.

Вместо равенства (2) можно использовать соотношение, не включающее представление о “внутреннем давлении”

$$f_{m,p} = f_{m,T} \exp[-2.3 F_1(T)p], \quad (3)$$

где $f_{m,T}$ – частота максимума фактора диэлектрических потерь при данной температуре образца и $p = 0$. Функция $F_1(T)$ должна иметь размерность, обратную размерности давления. Представим эту функцию в виде

$$F_1(T) = \frac{V(T)}{kT} \quad (4)$$

($V(T)$ – некоторая функция, обладающая размерностью объема). Температурное изменение этой функции можно оценить по опытным данным по условию

$$V(T) = kTF_1(T). \quad (5)$$

На рис. 3 показана кривая изменения $V(T)$ от температуры образца, полученная на основании данных рис. 2. Видно, что величина $V(T)$ является

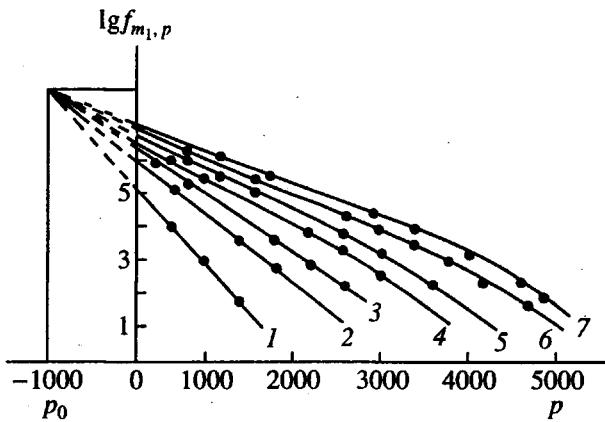


Рис. 2. Кривые зависимости $\lg f_{m,p}$ от давления для разных температур образца сополимера СКН-26: -1 (1), 8.5 (2), 15 (3), 21 (4), 26.5 (5), 32.5 (6) и 37°C (7).

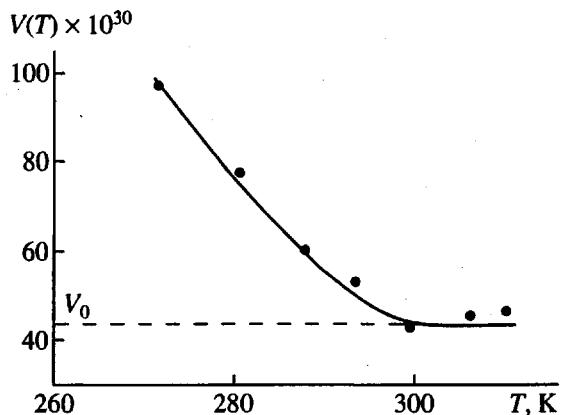


Рис. 3. Кривая температурного изменения объема активации кинетического элемента образца.

спадающей функцией температуры образца. В области высоких температур ее значение достигает постоянной величины, равной величине некоторого объема V_0 . Можно найти эмпирическое соотношение, описывающее температурный ход величины $V(T)$. Таким соотношением может быть равенство

$$V(T) = V_0 \exp \left(\frac{T}{T_0} \right)^n, \quad (6)$$

где T_0 – температура, при которой выполняется условие

$$V(T_0) = V_0 a,$$

а n – некоторый показатель. Выбирая его достаточно большим, можно достичь полного соответствия формулы (6) опытной кривой рис. 3. В рассматриваемом случае такое соответствие получается при $n = 8$.

Объему $V(T)$ можно придать определенный физический смысл. Он связан с активацией тех кинетических элементов, времена релаксации которых являются наиболее вероятными, поэтому его можно считать объемом активации таких элементов. Тогда величина

$$\gamma = \frac{V(T)}{V_0} = \exp\left(\frac{T}{T_0}\right)^n \quad (7)$$

покажет степень кооперативности процессов активации молекул. При этом предполагается, что в области высоких температур происходит индивидуальный процесс активации молекул системы. Из рис. 3 видно, что величина γ изменяется в небольших пределах: $2.5 \geq \gamma \geq 1$.

Таким образом, представленная расшифровка опытно наблюдаемой закономерности барического изменения частоты максимума фактора ди-

электрических потерь позволяет при обработке опытных данных избежать введения представлений о "внутреннем давлении" и получить дополнительную информацию о переходных процессах кинетических элементов исследуемой системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams G. // Trans. Faraday Soc., 1964. V. 60. P. 1556.
2. Файнштейн Е.Б., Игонин Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 1150.
3. Williams G. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. P. 1548.
4. Saito S., Sasabe H., Nakajima T., Vada K. // J. Polym. Sci. 1968. V. 2. № 67. P. 1297.
5. Егуртджян Ш.Т., Петросян В.П. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 9. С. 2041.
6. Егуртджян Ш.Т., Джанбарянц А.В., Петросян В.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2570.
7. Петросян В.П., Бернер У., Егуртджян Ш.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 1376.

A Method for the Treatment of Experimental Data on the Effect of Pressure on Relaxation Processes in Polymers

V. P. Petrosyan

Erevan State University
ul. A. Manukyana 1, Erevan, 375049 Armenia

Abstract – A new method is proposed for the treatment of experimental data on the pressure dependence of the frequency corresponding to a maximum of the dielectric loss factor. The method allows us to avoid a recourse to the concept of "internal pressure" and provides information on the activation volume for the molecular motion of the kinetic elements in a sample.