

**О ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕНИ ДИПОЛЬНО-ЭЛАСТИЧЕСКОЙ  
РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**

**Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, В. А. Шевелев**

**Введение**

В литературе отсутствуют данные по изучению молекулярной релаксации методом диэлектрических потерь в широком интервале температур и частот для высокоэластического состояния полимеров. Это вызвано отчасти тем, что изучение указанных свойств полимеров выше температуры стеклования ( $T_c$ ) связано с рядом экспериментальных трудностей, таких, как весьма большие значения дипольных потерь в области максимума, изменение формы образцов полимеров и т. д.

Целью настоящей работы было проследить изменение с температурой времени дипольноэластической релаксации. Вследствие отмеченных выше трудностей оказалось невозможным определить значения тангенса угла диэлектрических потерь и проницаемости во всем исследованном диапазоне частот. Поэтому в отдельных случаях были получены лишь значения температуры и частоты, при которых наблюдались максимумы диэлектрических потерь в исследуемых полимерах, помещенных в измерительный конденсатор.

Время релаксации  $\tau$  определяли по известному выражению  $\tau = 1/2\pi f_m$ , где  $f_m$  — частота, на которой при температуре  $T$  наблюдались максимумы потерь.

**Экспериментальные данные и их обсуждение**

В работе были исследованы аморфные полимеры метилакрилата (ПМА), этилакрилата (ПЭА), винилацетата (ПВА) и кристаллический полиэтилентерефталат (ПЭТ). Измерения проводили главным образом в диапазоне высоких и сверхвысоких частот. Данные для  $\lg \tau$  и  $T$  звукового диапазона частот взяты из работ [1,2].

Результаты измерений представлены на рис. 1, где показаны зависимости логарифма времени релаксации ( $\lg \tau$ ) от обратной абсолютной температуры ( $1/T$ ). Кривые 1—4 соответствуют дипольно-эластическим, кривые 1'—4' — дипольно-радикальным потерям. Несколько неожиданным оказалось то, что кривые 1—4 представляются состоящими из двух отрезков прямых с разными наклонами. Температура  $T_k$  излома этих прямых находится значительно выше температуры стеклования  $T_c$  и, как показано в таблице,  $\Delta T = T_k - T_c$  равно 60—70°. Из таблицы также видно, что наблюдается корреляция между  $T_k$  и  $T_c$ : с увеличением  $T_c$  полимеров возрастает температура излома кривых 1—4 ( $T_c$  определяли из условия, что при этой температуре  $\tau = 1$  сек.).

С целью выяснения возможного влияния деструкции на  $\tau$  были проведены повторные опыты с образцами ПВА, ранее подвергнутыми нагреванию до 200°. Измерения показали, что, несмотря на исследование этого полимера выше температуры начала термической деструкции (+130° [3]), последняя не оказала влияния на  $\tau$  ПВА.

Были также поставлены опыты с образцами ПВА различного молекулярного веса, равного  $1,5 \cdot 10^4$  и  $2,5 \cdot 10^5$ , а также фракционированного ПВА с молекулярным весом  $2,3 \cdot 10^6$ , определенным методом светорассеяния в лаборатории В. Н. Цветкова. Наши измерения показали, что изменение молекулярного веса с  $1,5 \cdot 10^4$  до  $2,3 \cdot 10^6$  не влияет на характер полученных закономерностей для  $\tau$ . Все измерения производили с пересаженными образцами.

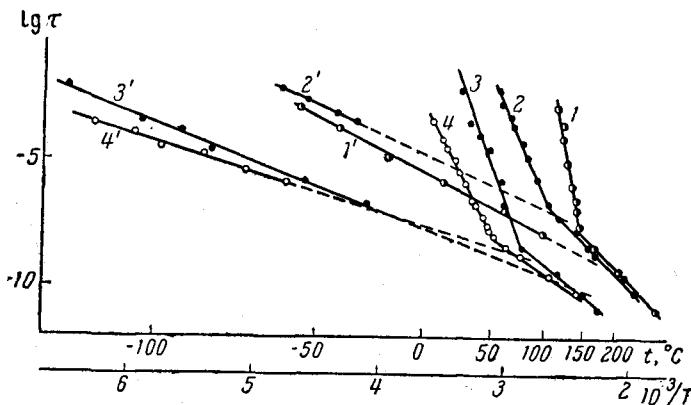


Рис. 1. Зависимость  $\lg \tau$  от  $1/T$  для полиэтилентерефталата (1, 1'), поливинилацетата (2, 2'), полиметилакрилата (3, 3') и полиэтилакрилата (4, 4').

Кривые 1—4 относятся к дипольно-эластическому, кривые 1' и 4' — к дипольно-радикальному процессам

Прямолинейность участков кривых 1—4 рис. 1 позволила вычислить для каждого из этих участков кажущуюся энергию активации  $U$  по формуле  $\tau = \tau_0 \cdot \exp(U/RT)$  (1). Кроме того, найдены значения  $\tau_0$  экстраполяцией зависимости  $\lg \tau$  к  $1/T = 0$ .

Данные расчета представлены в таблице.

#### Зависимость дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь некоторых полимеров от температуры

Поли- мер	Дипольно-эластические потери		Дипольно-радикальные потери		$T_c, ^\circ C$ ( $\tau = 1$ сек.)	$T_k, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$			
	участок Б		участок А							
	$U,$ ккал/моль	$\tau_0,$ сек.	$U,$ ккал/моль	$\tau_0,$ сек.						
ПЭА	15	$10^{-18}$	42	9	$10^{-13}$	-20	52	72		
ПМА	18	$10^{-19}$	62	9	$10^{-14}$	14	77	63		
ПВА	22	$10^{-20}$	54	10	$10^{-15}$	44	105	61		
ПЭТ	22	$10^{-19}$	92	12	$10^{-15}$	90	147	57		

Для удобства обсуждения результатов участки кривых 1—4 до излома, соответствующие низким температурам, обозначены в таблице как участки А, выше температуры излома  $T_k$  — как участки Б. Из таблицы видно, что кажущаяся энергия активации, рассчитанная по участкам Б в 2—4 раза меньше, чем энергия активации, определенная по наклону соответствующих прямых 1—4 участков А. Следовательно, участки Б кривых 1—4 рис. 1 не являются продолжением прямых 1'—4', отображающих изменение времени релаксации дипольно-радикальных процессов.

В более ранних работах [4, 5] высказывалось предположение, что при достаточно высоких температурах следует ожидать слияния кривых

$\lg \tau$  от  $1/T$ , соответствующих дипольно-эластической и дипольно-радикальной релаксации. Полагалось, что при дальнейшем возрастании температуры в полимерах следует ожидать одного релаксационного процесса, описываемого прямой  $\lg \tau$  от  $1/T$  с наклоном, равным наклону прямой, соответствующей дипольно-радикальной релаксации. Однако, как видно из рис. 1, подобного слияния кривых 1—4 и 1'—4' не наблюдается. Тем не менее, имеются основания полагать, что наличие изломов в кривых 1—4 (рис. 1) обусловлено взаимным влиянием этих процессов. Возможно, что выше некоторых температур ( $T_K$ ) следует ожидать наличия лишь одного релаксационного процесса, который по своим свойствам отображает как дипольно-эластический, так и дипольно-радикальный процессы. Действительно, как видно из таблицы, кажущаяся энергия активации, определенная по участкам Б кривых 1—4, имеет значения 15—20 ккал/моль, что близко соответствующим величинам дипольнорадикального процесса. Ранее показано [6] для ПМА, что область максимальных значений  $\tan \delta$  выше  $T_c$  на частоте  $4,2 \cdot 10^8$  Гц охватывает более широкий интервал температур по сравнению с данными для 1 кГц. Подобное расширение области  $\tan \delta_{\max}$  характерно для дипольно-радикальных потерь [1].

В целях проверки механизма процесса релаксации, описываемых участками Б кривых 1—4, были выполнены опыты с пластифицированными образцами ПМА и ПВА.

Рис. 2. Зависимость  $\lg \tau = \phi(1/T)$  для поливинилацетата (1, 1') и поливинилацетата + 30% дибутилфталата (2)

△ и ○ — соответствуют данным работы [8]

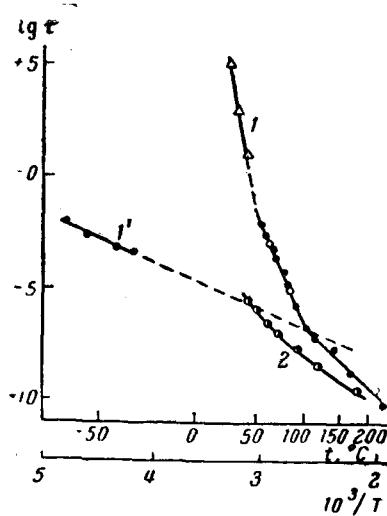
Известно [1—7], что введение низкомолекулярных веществ в полимеры уменьшает  $\tau$  дипольно-эластической релаксации и не влияет на время релаксации дипольно-радикальных процессов ПМА и ПВА.

Предварительные данные для ПМА, пластифицированного дибутилфталатом и дифенилом, показали, что для участков Б время релаксации уменьшается. На рис. 2 кривой 2 представлены данные для ПВА, пластифицированного 30% дибутилфталата. Из рис. 2 видно, что, во-первых, время релаксации пластифицированного ПВА уменьшалось. Во-вторых, зависимость  $\lg \tau$  от  $1/T$  описывается кривой без излома, характерного для непластифицированного полимера.

Таким образом, для участков Б кривых 1—4 при пластификации наблюдается эффект, аналогичный действию пластификатора на дипольно-эластические потери, изменение времени релаксации которых описывается участками А кривых 1—4. Следовательно, имеется основание полагать, что кривые 1—4 во всем исследованном интервале температур отображают сегментальное тепловое движение в полимерах, обусловливающее дипольно-эластические потери.

В целях выяснения характера закономерности  $\lg \tau$  от  $1/T$  для еще более широкого интервала температур и частот мы воспользовались данными для ПВА, полученными на сверхнизких частотах [8]. Эти результаты нанесены на кривую 1 рис. 2, из которой видно, что в диапазоне  $\tau$  от  $10^{-10}$  сек. до  $10^6$  сек. наблюдается второй излом вблизи  $T_c$ . Таким образом  $\lg \tau$  от  $1/T$  в действительности лучше представляется ломаной линией, нежели кривой с плавно меняющимся наклоном.

Из работ Кобеко, а впоследствии Шишкина [9] известно, что для жидкостей ряда низкомолекулярных веществ  $\lg \tau$  от  $1/T$  и аналогичные



зависимости для электропроводности, вязкости и диффузии криволинейны. Данный характер этих закономерностей связывают с непрерывным изменением с температурой структуры ближнего порядка. Полученные в настоящей работе закономерности  $\lg \tau$  от  $1/T$  для полимеров имеют криволинейный характер лишь для пластифицированных полимеров (рис. 2, кривая 2). Для непластифицированных полимеров  $\lg \tau$  от  $1/T$  лучше описывается в форме отдельных отрезков прямых, т. е. на каждом из них зависимость  $\tau$  от температуры описывается экспоненциальной зависимостью (1). Последнее, возможно, свидетельствует о том, что на полимеры нельзя переносить указанную точку зрения о непрерывности изменения с температурой ближнего порядка, как это предполагается для жидкостей.

### Выводы

1. Установлено, что зависимость  $\lg \tau$  от  $1/T$  для высокоэластического состояния ряда полимеров описывается прямыми с изломом выше температуры стеклования. Установлено, что эта температура не зависит от молекулярного веса.

2. Показано, что механизму диэлектрических потерь выше температуры излома присущи особенности как дипольно-эластической, так и дипольно-радикальной релаксации.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24 X 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. P. M i c h a i l o w, Makromolek. Chem., 25, 26, 1960.
2. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., 1, 9, 1950.
3. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, М., 1950.
4. П. Ф. Веселовский, Известия Томск. политехн. ин-та им. С. М. Кирова, 91, 399, 1956. Н. Thürgn, F. Würstlin, Kolloid.—Z., 145, 133, 1956.
5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619, 1960.
6. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физика диэлектриков, Труды второй всесоюзной конференции, Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 91.
7. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875, 1955.
8. H. U. Negwig, E. Jepmekel, Z. Electrochemie, 63, 360, 1959. O. Vgoens, F. H. Mülliger, Kolloid—Z., 140, 121, 1955; 141, 20, 1955.
9. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952. Н. И. Шишкян, Ж. техн. физ., 26, 1461, 1956.

### TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE DIPOLE-ELASTIC RELAXATION OF POLYMERS

*G. P. Mikhailov, A. M. Lobanov, V. A. Shevelev*

#### Summary

The temperature dependence of the dipole-elastic relaxation of polyvinylacetate, polymethylacrylate, polyethylacrylate and polyethyleneterephthalate has been investigated by the dielectric loss method. Measurements were carried out at high and ultra-high frequencies. The  $\lg \tau - 1/T$  relation of the polymers in the high elastic state has been shown to be described by a straight line with a break at  $60-70^\circ$  above the glass transition temperature. The apparent activation energy above the break temperature was found to be 2-4 times less than that observed in the region of audio-frequencies and to possess a value of 15-20 kcal/mole. The effect of plasticization on the nature of the  $\lg \tau - 1/T$  relation has been investigated and it has been shown that for PVA plasticized with 30% dibutyl phthalate the relation is described by a curve with a smoothly changing slope.