

УДК 678.01:53

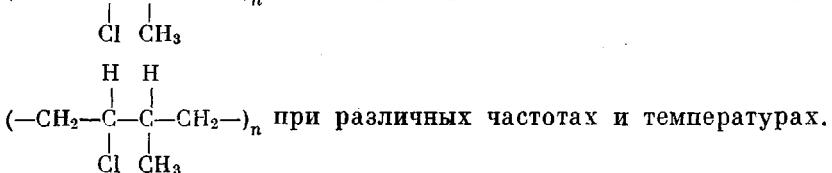
ИССЛЕДОВАНИЕ КАУЧУКОПОДОБНОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА
МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

В. П. Петросян, Ш. Т. Ёгуртджян

Экспериментальными данными по исследованию физико-механических свойств полимеров показано, что природа каучукоподобного состояния полимеров связана с наличием в макромолекулярной цепи двойных связей, облегчающих внутреннее вращение и увеличивающих ее гибкость [1]. Это соответствует результатам работы [2] и ее выводу о преимущественном влиянии на высокоэластические свойства полимеров внутримолекулярного взаимодействия. Следовательно, форма макромолекулярной цепи, вид связей в ней должны существенным образом влиять на молекулярную подвижность каучуков.

Задача данной работы заключалась в определении влияния двойной связи на проявление молекулярной подвижности каучуков, отличающихся друг от друга только видами связей между атомами —С—С— основной цепи и близких по химическому составу.

Были исследованы электрические параметры полихлоризопрена (ПХИ) $(-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-)_n$ и гидрохлорида натурального каучука (ГХНК)



Результаты и их обсуждение

В работе применяли методику измерения дизелектрических параметров, описанную в работах [3, 4]*.

Как видно из строения ГХНК и ПХИ, в обоих полимерах атом хлора, создающий полярность мономерного звена, непосредственно связан с цепью, поэтому и его подвижность будет определяться подвижностью цепи. У ГХНК атом хлора обладает возможностью вращения вокруг цепи, тогда как в ПХИ этой возможности нет, так как в последнем атом хлора связан с той частью цепи, в которой имеется двойная связь. Наличие двойной связи в ПХИ запрещает атому хлора совершать самостоятельные акты внутреннего вращения. Группа CH_3 — обладает слабой полярностью и вносит гораздо меньший вклад в общий процесс поляризации, чем атом хлора.

Исследования электрических свойств хлорсодержащих полимеров [5] показали наличие в них двух релаксационных процессов установления поляризации. Эти процессы в соответствии с принятым разделением дипольно-релаксационных процессов [6, 7] можно отнести к дипольно-ради-

* Объекты исследования были синтезированы в НИИполимеров, сотрудникам которого авторы выражают свою признательность.

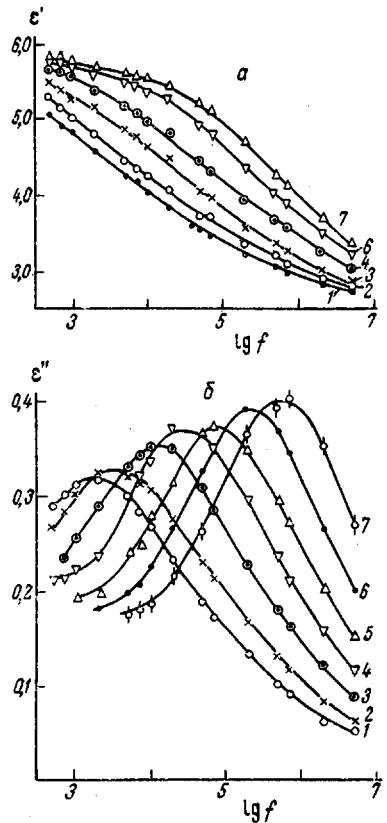


Рис. 1. Частотная зависимость ϵ' (а) и ϵ'' (б) для ПХИ при температурах:
1 — 25; 2 — 29; 3 — 34; 4 — 37;
5 — 41; 6 — 44 и 7 — 51°

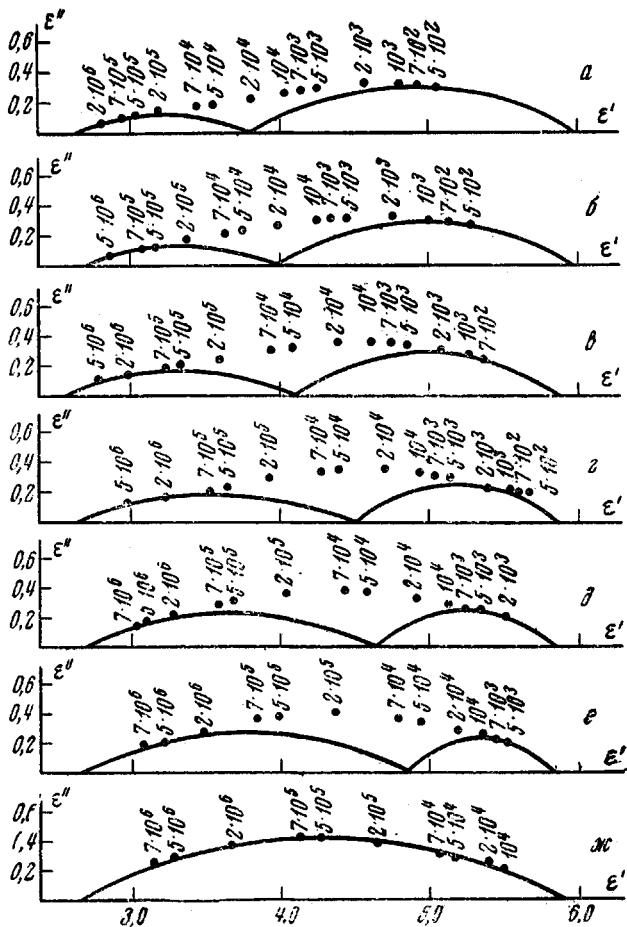


Рис. 2. Дуговые диаграммы зависимости ϵ'' от ϵ' для ПХИ при температурах:

а — 25, б — 29, в — 34, г — 37, д — 41, е — 44 и ж — 51°

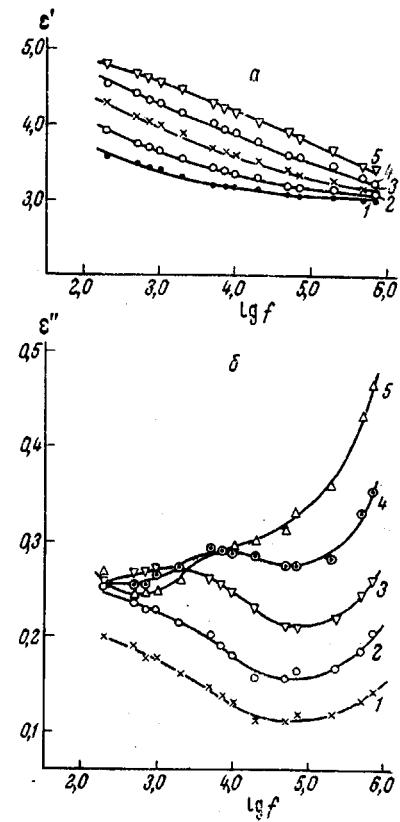


Рис. 3. Частотная зависимость ϵ' (а) и ϵ'' (б) для ГХНК при температурах:
1 — 37, 2 — 43, 3 — 52, 4 — 60 и
5 — 69°

кальным и дипольно-сегментальным. Однако обычно в понятие дипольно-радикального процесса вкладывается смысл, связанный с самостоятельной подвижностью боковых радикалов. В полихлоропрене этот процесс связан с подвижностью цепи, локализованной внутри малых объемов. В области высоких температур на общие дипольно-релаксационные процессы оказывают преимущественное влияние процессы, протекающие в малых объемах, и поэтому их проявление будет зависеть только от сил молекулярного близкодействия. В области же низких температур в полимерах, в которых дипольно-радикальная поляризация была связана с подвижностью цепи, последняя перекрывается дипольно-релаксационными процессами в больших объемах, поэтому для их выделения необходимо производить измерения при низких температурах, как это было сделано в работе [5].

Измерения температурно-частотной зависимости фактора потерь ϵ'' каучуков показывают наличие на кривых $\epsilon'' = (\lg f)$ только одного максимума, смещающегося в область высоких частот при повышении температуры. По этим кривым трудно судить о наличии какого-либо из механизмов, поскольку они являются результатом действия как дипольно-радикального, так и дипольно-сегментального процессов поляризации полимера.

Понижение температуры сопровождается усилением межмолекулярной связи цепочек полимеров, что приводит к значительному увеличению времени релаксации, поэтому в области частот от 10^2 до 10^8 Гц при низких температурах проявляется только лишь дипольно-радикальная поляризация. Таким образом, понижение температуры приводит к возможности выделения дипольно-радикальной поляризации.

Однако выделение обоих механизмов поляризации каучуков можно произвести и методом круговых диаграмм, при помощи которых можно проследить переход дипольно-сегментального процесса в дипольно-радикальный. Такое разделение обоих указанных процессов для исследованных каучуков было сделано и в настоящей работе.

На рис. 1 приводятся кривые зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты ($\lg f$) электрического поля при различных температурах для ПХИ. Из рисунка видно, что на кривых наблюдаются максимумы, смещающиеся в область высоких частот при повышении температуры. В работе [5] подобного рода максимумы были отнесены к дипольно-сегментальной поляризации полихлоропрена. Однако на основании рис. 1 такого заключения сделать нельзя, поскольку в нем не отражается механизм потерь. Тем более, из рис. 1, б видно возрастание ϵ'' с повышением температуры, что может быть связано с изменением дипольно-релаксационного спектра. В аморфном веществе с полным отсутствием следов кристалличности, что контро-

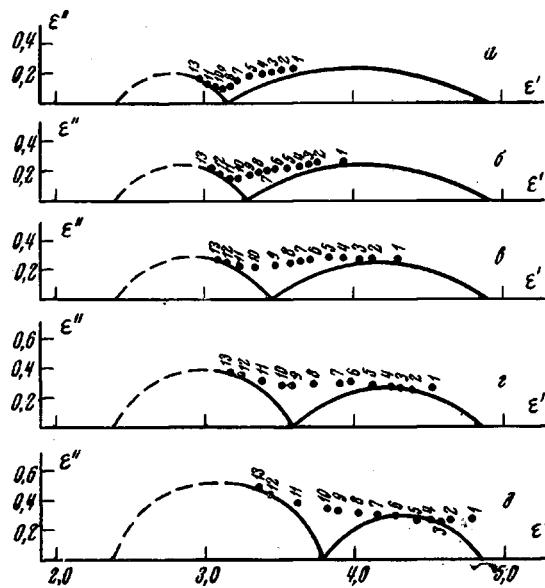


Рис. 4. Дуговые диаграммы зависимости ϵ'' от ϵ' для ГХНК при температурах:

а — 37, б — 43, в — 52, г — 60 и д — 69°. Цифры на диаграммах соответствуют следующим значениям частот: 1 — $2 \cdot 10^2$; 2 — $5 \cdot 10^2$; 3 — $7 \cdot 10^2$; 4 — 10^3 ; 5 — $2 \cdot 10^3$; 6 — $5 \cdot 10^3$; 7 — $7 \cdot 10^3$; 8 — $2 \cdot 10^4$; 9 — $5 \cdot 10^4$; 10 — $7 \cdot 10^4$; 11 — $2 \cdot 10^5$; 12 — $5 \cdot 10^5$; 13 — $7 \cdot 10^5$ Гц

лит к значительному увеличению времени релаксации, поэтому в области частот от 10^2 до 10^8 Гц при низких температурах проявляется только лишь дипольно-радикальная поляризация. Таким образом, понижение температуры приводит к возможности выделения дипольно-радикальной поляризации.

Однако выделение обоих механизмов поляризации каучуков можно произвести и методом круговых диаграмм, при помощи которых можно проследить переход дипольно-сегментального процесса в дипольно-радикальный. Такое разделение обоих указанных процессов для исследованных каучуков было сделано и в настоящей работе.

На рис. 1 приводятся кривые зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты ($\lg f$) электрического поля при различных температурах для ПХИ. Из рисунка видно, что на кривых наблюдаются максимумы, смещающиеся в область высоких частот при повышении температуры. В работе [5] подобного рода максимумы были отнесены к дипольно-сегментальной поляризации полихлоропрена. Однако на основании рис. 1 такого заключения сделать нельзя, поскольку в нем не отражается механизм потерь. Тем более, из рис. 1, б видно возрастание ϵ'' с повышением температуры, что может быть связано с изменением дипольно-релаксационного спектра. В аморфном веществе с полным отсутствием следов кристалличности, что контро-

лировали рентгенографическим анализом для ПХИ и ГХНК, нагревание не может привести к образованию каких-либо неоднородностей структуры. По-видимому, процессы, приводящие к созданию максимумов на кривых $\epsilon'' - (\lg f)$ при низких и более высоких температурах, неодинаковы.

На рис. 2 приведены круговые диаграммы зависимости ϵ'' от ϵ' для ПХИ при различных температурах, из которых видно, что в процессе

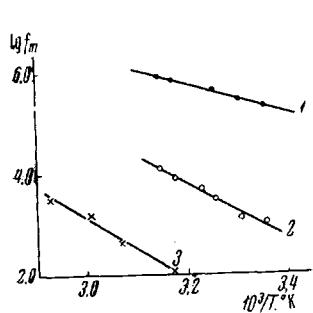


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $(\lg f_m)$ от $1/T$ для ПХИ (1 и 2) и ГХНК (3)

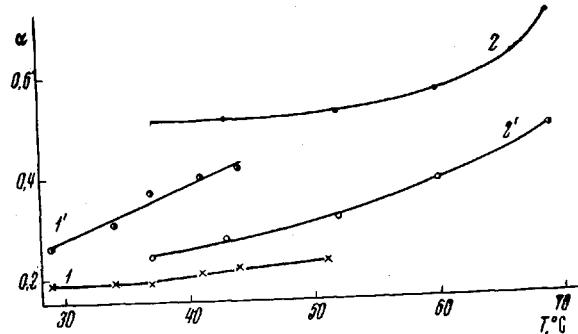


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость параметра a для ПХИ (1 и 1') и ГХНК (2 и 2')

1 и 2 — дипольно-радикальные, 1' и 2' — дипольно-сегментальные процессы

релаксационной поляризации в ПХИ участвуют два механизма. Повышение температуры способствует переходу одного процесса в другой. В области высоких температур наблюдается только один вид дипольно-релаксационной поляризации.

На рис. 3 приведены круговые частотные зависимости ϵ'' для ГХНК при различных температурах. На кривых $\epsilon'' - \lg f$ наблюдается максимум, смещающийся в область высоких частот при повышении температуры. В области высоких частот наблюдается возрастание с увеличением частоты поля. В отличие от ПХИ оба механизма поляризации в ГХНК проявляются отдельно и не перекрывают друг друга. Если по имеющимся данным построить круговые диаграммы, которые представлены на рис. 4, то можно заметить достаточно четкое разделение обоих процессов.

Весь дипольно-релаксационный спектр процесса поляризации исследованных каучуков при определенных частотах для ГХНК наблюдается при более высоких частотах, чем для ПХИ. Последнее особенно наглядно видно из кривых зависимости $\lg f_m$ от $1/T^0 \text{K}$, представленных на рис. 5. Кривые этой зависимости для ГХНК смещаются в область высоких температур на 35—40°. По данным рис. 5 можно вычислить значения энергии активации диполей, которые для дипольно-сегментальной поляризации ПХИ и ГХНК равны 26 и 30 ккал/моль, соответственно, а для дипольно-радикальной поляризации ПХИ — 14 ккал/моль.

По данным круговых диаграмм можно построить кривые температурной зависимости параметра a , характеризующего дипольно-релаксационный спектр (рис. 6). Расчет a проводили по теории Бётхера [8]. Для обоих процессов величина a возрастает, что означает сужение спектра распределения диполей по временам релаксации. Последнее обстоятельство и приводит к возрастанию a при повышении температуры.

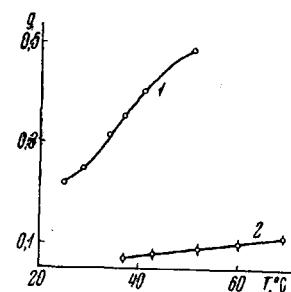


Рис. 7. Зависимость фактора корреляции g для ПХИ (1) и ГХНК (2) от температуры

Возрастание параметра a обусловлено лишь «вырождением» дипольно-сегментального процесса в области высоких температур.

Наконец, представляло интерес сравнить изменения молекулярного близкодействия в обоих каучуках при повышении температуры. На рис. 7 приведены кривые зависимости фактора корреляции g от температуры для ПХИ и ГХНК. Ввиду того что в области высоких температур наблюдается только один процесс установления поляризации, фактор g рассчитывали для дипольнорадикальной поляризации. Вычисление фактора g проводили по теории Фрёлиха [9]. Собственный дипольный момент хлоризопрена, равный $1,54 D$, определяли методом разбавленных растворов. Плотность каучуков при различных температурах измеряли методом гидростатического взвешивания.

Из рис. 7 видно, что при одинаковой температуре внутримолекулярное взаимодействие выражено у ГХНК значительно сильнее, чем у ПХИ. Причиной этого явления, вероятно, является различие в жесткости цепи, что и приводит к смещению всего дипольно-релаксационного спектра (примерно на 40°) в область высоких температур у ГХНК по сравнению со спектром ПХИ.

Таким образом, каучукоподобное состояние полимера является следствием наличия двойных связей в макромолекулярной цепи.

Выходы

1. Исследованы диэлектрические параметры двух аморфных полимеров — полихлоризопрена (ПХИ) и гидрохлорида натурального каучука (ГХНК) близкого химического состава, различающиеся видом связей между углеродными атомами цепи.

2. Исследование молекулярной подвижности показало, что у ГХНК могут проявляться и самостоятельные движения атомов хлора, тогда как молекулярная подвижность ПХИ в малых объемах связана с подвижностью цепи.

3. Высокоэластические свойства каучуков определяются внутримолекулярным взаимодействием. При наличии двойных связей в цепи вращение вокруг единичных —С—С—связей становится легче, поэтому полимеры, содержащие в цепи двойные связи, при комнатной температуре находятся в высокоэластическом состоянии.

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию

18 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 4, 428, 1961.
2. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Ж. тех. физики, 27, 694, 1957.
3. В. П. Петросян, Ш. Т. Егуртджян, Высокомолек. соед., А9, 58, 1967.
4. В. П. Петросян, Ш. Т. Егуртджян, Высокомолек. соед., А9, 64, 1967.
5. M. Matsuo, Y. Ishida, K. Yamafuji, M. Takeyanagi, F. Irie, Kolloid-Z. und Z. Polymere, B201, 89, 1965.
6. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физика твердого тела, 5, 1917, 1963.
7. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
8. G. I. Böttcher Theory of electric polarisation, N. Y., 1952.
9. Г. Фрёлих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.

STUDY OF ELASTIC STATE BY DIELECTRIC LOSSES METHOD

V. P. Petrosyan, Sh. T. Egurtjan

Summary

The results are given on experimental study of electrical behavior of polychloroisoprene and hydrochloride of natural rubber. Both polymers differ only in the kind of bonds between C—C atoms of the main chain. The first have double bonds, the second does not. Study of relaxation behaviour of both polymers shows the existence of both mechanisms of polarization of polymers. The experimental results well comply with known data on high probability of internal rotation due to presence of double bonds in polymer chains. The whole relaxation spectrum of hydrochloride of natural rubber is observed by $35-40^\circ$ higher than for polychloroisoprene. The last condition permits to include the hydrochloride to plastics.