

УДК 678.01:53:678.76

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ КАУЧУКОВ

В. П. Петросян, Ш. Т. Ёгуртджян

Форма проявления молекулярной подвижности каучуков, связанная с передислокацией цепочек или отдельных звеньев, зависит от температурного интервала исследования их релаксационных свойств. Молекулярная подвижность полярных каучуков определяется степенью жесткости цепи, так как полярные группы в них непосредственно связаны с основной целью полимера. Повышение температуры может привести к такому уменьшению межмолекулярного взаимодействия, что, начиная с некоторой температуры T' «вырождения» дипольно-сегментальной (ДС) поляризации, каучуки становятся релаксационно-однородными. Подвижность молекулярных групп при этом ничем не отличается по форме ее проявления от локальной подвижности радикальных групп. Поэтому считают, что высокоэластические свойства каучуков определяются в основном внутримолекулярным взаимодействием диполей [1—3].

Охлаждение образца значительно повышает время релаксации ДС-поляризации. Частотный интервал от 10^2 до 10^8 Гц, широко применяемый при измерении диэлектрических параметров каучуков, может обнаружить наличие релаксационных процессов, связанных с проявлением лишь дипольно-радикальной поляризации (ДР). В связи с повышением жесткости цепи молекулярная подвижность, создающая ДР-поляризацию, вносит малый вклад в общий процесс поляризации образца, поэтому электрические параметры, определяющие релаксационные свойства каучуков, в области низких температур, становятся незаметными по величине и трудно доступными для измерения.

Следовательно, при охлаждении образца достигается некоторая температура, T'' , ниже которой время релаксации ДС-поляризации становится чрезвычайно высоким, а локальная подвижность полярных групп — исчезающе малой. Эту температуру можно принять как температуру затвердевания (или стеклования) каучуков. Температуры T' и T'' , определяющие физические состояния каучуков, являются их параметрами и зависят от структурных особенностей рассматриваемых образцов.

В работе проведено изучение зависимости этих параметров от полярности мономерных звеньев в некоторых галогенсодержащих каучуках. Для этой цели были исследованы температурно-частотные зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости фторопренового каучука (ПФП) и результаты сопоставлены с ранее полученными данными [2, 3] для полихлоропрена (ПХП) и полибромопрена (ПБП) [4].

Результаты и их обсуждение

Распределение диполей по временам релаксации в каучуках. В аморфных диэлектриках, к которым можно отнести и каучуки, релаксирующие элементы (группы диполей или отдельные кинетические единицы коопе-

ративных переходов от одного равновесного положения в другое) оказываются в различных условиях. Дипольную релаксацию в таких диэлектриках можно представить как процесс преобразования распределения диполей внутри отдельной ячейки. Электрическое поле создает условия для возникновения наиболее выгодных при наличии поля конфигураций диполей. Время переориентации диполей внутри ячейки и представляет собой время релаксации τ данной совокупности диполей. Величина τ зависит от энергии, необходимой ячейке в процессе перестройки ее структуры.

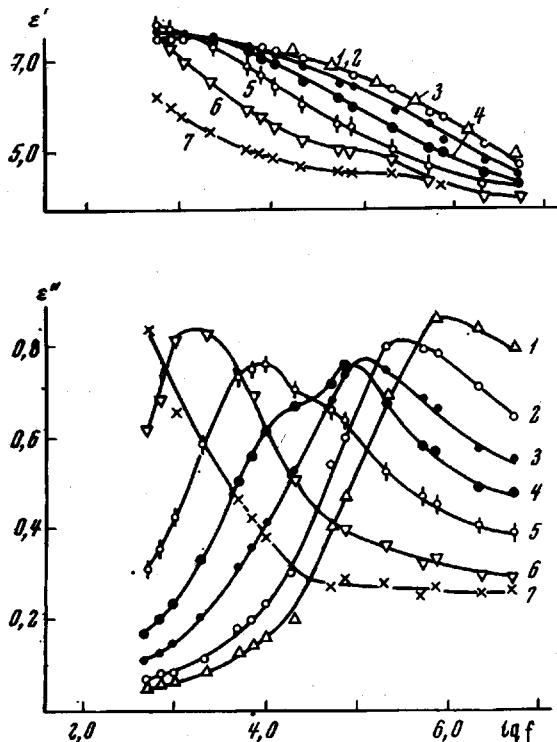


Рис. 1. Кривые частотной зависимости ϵ' и ϵ'' для ПФП при температурах:

1 — -8; 2 — -12; 3 — -16; 4 — -20; 5 — -24;
6 — -28; 7 — -32°

Последняя определяется условиями возникновения новой конфигурации распределения элементов внутри ячейки.

Таким образом, в веществе существует спектр распределения диполей по временам релаксации τ , целиком определяющийся степенью неоднородности структуры данного вещества. Наличие спектра распределения диполей приводит к асимметричному виду кривых $\epsilon''(lg f)$, где f — частота внешнего электрического поля; при одной и той же температуре происходит наложение двух или нескольких релаксационных процессов.

На рис. 1 представлены кривые частотной зависимости ϵ' и ϵ'' ПФП при различных температурах. На этих кривых наблюдаются максимумы, смещающиеся в область высоких частот с повышением температуры. Для разделения механизмов поляризации ПФП были построены круговые диаграммы, приведенные на рис. 2. По этим диаграммам можно заметить тенденцию к возрастанию роли ДР-поляризации с повышением температуры. Температуры T' вырождения ДС-поляризации достичь не удалось из-за того, что смещения максимумов при повышении температуры происходили в области сверхвысоких частот, а величина ϵ''_{\max} при этом принимала большие значения.

По полученным данным были рассчитаны факторы дисперсии, соответствующие обоим видам поляризации: $\Delta_{p\epsilon'} = \epsilon_1 - \epsilon_\infty$ и $\Delta_{c\epsilon'} = \epsilon_s - \epsilon_1$, где ϵ_1 — диэлектрическая проницаемость раздела двух процессов поляризации, ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость, а ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость образца при сверхвысоких частотах.

Кривые температурной зависимости $\Delta_{p\epsilon'}$ и $\Delta_{c\epsilon'}$ для трех исследованных видов каучуков приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что с повышением температуры фактор дисперсии ДР-поляризации возрастает, а ДС-по-

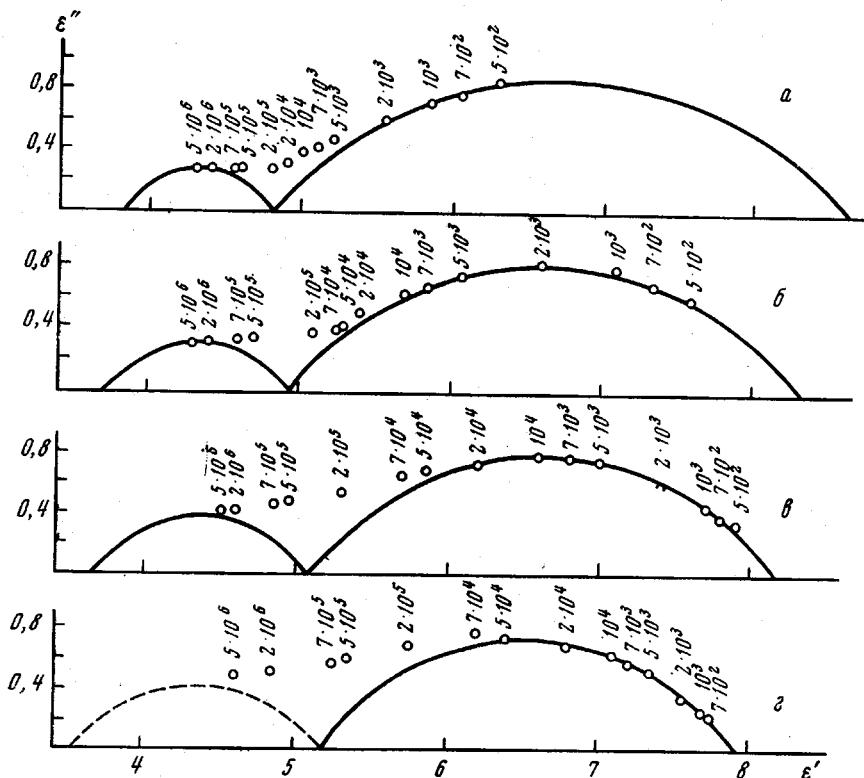


Рис. 2. Дуговые диаграммы ϵ'' от ϵ' для ПФП при температурах -32 (a), -28 (b), -24 (c) и -20° (d)

ляризации — спадает. Такое поведение величин $\Delta_{p\epsilon'}$ и $\Delta_{c\epsilon'}$ с изменением температуры доказывает факт существования взаимной корреляции обоих процессов. В этом случае наблюдается не простое их механическое наложение, а взаимосвязанные процессы. В первом случае фактор дисперсии $\Delta_{p\epsilon'}$ с повышением температуры также должен был бы спадать, так как повышение температуры всегда сопровождается дезориентацией диполей. Увеличение $\Delta_{p\epsilon'}$ с повышением температуры можно объяснить лишь тем, что при нагревании образца увеличивается число диполей, участвующих в ДР-поляризации. Учтем, что при каждой температуре интервалы диэлектрической проницаемости $\Delta_{p\epsilon'}$ и $\Delta_{c\epsilon'}$ являются вполне определенными. Это связано с тем, что в любой из интервалов времени $\Delta_{\text{об}}$, достаточных для достижения полной поляризации образца, в указанных двух видах поляризации принимает участие одно и то же число диполей, объемные плотности которых можно представить в виде n_p и n_c ; причем $n_p + n_c = n$, где n — общая плотность диполей внутри образца. Такое разделение диполей, однако, не означает, что в образце все диполи разделяются на диполи, участвующие только в ДР- или только в ДС-поляризациях. Диполи могут быть вовлечены в оба вида поляриза-

ции, но в любой из промежутков времени $\Delta_0 t$ при одной и той же температуре числа n_p и n_c являются вполне определенными. При таком допущении можно определить вероятности участия диполей в ДР- и DC-поляризациях соответственно:

$$\omega_p = n_p / n \text{ и } \omega_c = n_c / n.$$

Оценку ω_p и ω_c можно провести при удачном подборе функции распределения диполей $f(z)$, где z — некоторый параметр, характеризующий

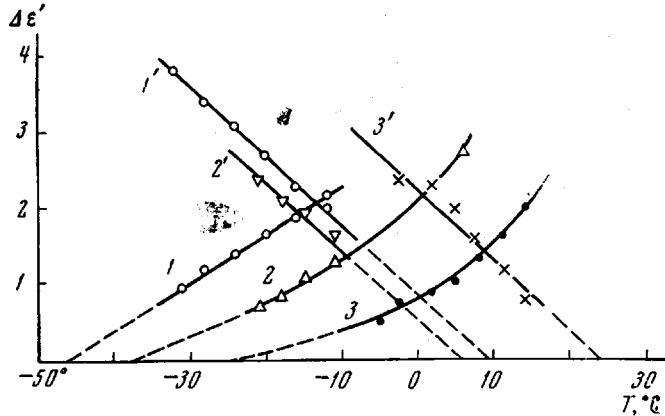


Рис. 3. Кривые температурной зависимости фактора дисперсии $4\epsilon'$ для:

1 и 1' — ПФП; 2 и 2' — ПХП; 3 и 3' — ПБП; 1, 2, 3 — дипольно-релаксационные; 1', 2', 3' — дипольно-сегментальные процессы

релаксационные свойства образца. Функцию $f(z)$ в общем виде можно выразить соотношением:

$$f(z) = \frac{dn}{ndz} = A\varphi(z).$$

В теории Вагнера, результаты которой обсуждены в работе [5], аналитическому виду функции $\varphi(z)$ приписывается форма распределения Максвелла:

$$\varphi(z) = \exp(-b^2 z^2), \quad (1)$$

где $z = \ln \tau / \tau_B$. Здесь τ_B — наиболее вероятное время релаксации диполей. Такая функциональная зависимость $\varphi(z)$ удовлетворяет двум основным требованиям, предъявляемым к функциям распределения диполей по временам релаксации. Во-первых, функция $\varphi(z)$ является симметричной относительно τ_B , что связано с допущением, что кинетические элементы в веществе с временами релаксации $\tau > \tau_B$ или $\tau < \tau_B$ встречаются с одинаковой вероятностью. Во-вторых, $\varphi(z)$ является быстро спадающей функцией параметра z , что допускает возможность существования времен релаксации в интервале от 0 до ∞ . Величина b , входящая в функцию $\varphi(z)$, характеризует ширину спектра времен релаксации диполей: с возрастанием b спектр сужается вокруг τ_B . Из уравнения (1) видно, что при $\tau = \tau_B$ функция распределения $f(z)$ принимает максимальное значение (т. е. при $z = 0$).

При использовании приведенной функции распределения возникают затруднения при построении кривой $f(z)$ при наличии двух и более спектров времен релаксации, характеризуемых различными значениями τ_B . Все подобные кривые накладываются друг на друга с максимумом вокруг одного и того же значения $z = 0$. Последнее условие устраняет возможность наблюдения взаимного перехода одного процесса в другой с изменением температуры. Поэтому аналитический вид функции $f(z)$ можно видоизменить: $f(z) = f(x) = A \exp[-b^2(x - x_B)^2]$, где $x_B = \ln \tau_B / T_0$

и $x = \ln \tau / T_0$, T_0 — произвольно выбранное время, соизмеримое с временами релаксации диполей и одинаковое для всех случаев построения графика функции $f(x)$.

Если общее число диполей распределяется на две части, имеющие различную природу диэлектрической релаксации, то функцию распределения можно представить в виде:

$$f(x) = \frac{dn_p}{ndx} + \frac{dn_c}{ndx} = A[\varphi_p(x) + \varphi_c(x)],$$

где

$$\varphi_p(x) = \exp[-b_p^2(x - x_{B_p})^2] \text{ и } \varphi_c(x) = \exp[-b_c^2(x - x_{B_c})^2]$$

Индексы при dn_p и dn_c соответствуют условиям интегрирования в пределах от 0 до n_p и от 0 до n_c . Нормирующий множитель A может быть найден из равенства:

$$A = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} [\varphi_p(x) + \varphi_c(x)] dx} = \frac{b_p b_c}{\sqrt{\pi}(b_p + b_c)}.$$

Пределы интегрирования выбраны на основе допущения, что функции $\varphi_p(x)$ и $\varphi_c(x)$ являются быстроспадающими функциями параметра x .

Таким образом, функцию распределения $f(x)$ можно представить в виде:

$$f(x) = \frac{dn_p}{ndx} + \frac{dn_c}{ndx} = \frac{b_p b_c}{\sqrt{\pi}(b_p + b_c)} \{ \exp[-b_p^2(x - x_{B_p})^2] + \\ + \exp[-b_c^2(x - x_{B_c})^2] \},$$

где

$$f_p(x) = \frac{dn_p}{ndx} = \frac{b_p b_c}{\sqrt{\pi}(b_p + b_c)} \exp[-b_p^2(x - x_{B_p})^2]$$

и

$$f_c(x) = \frac{dn_c}{ndx} = \frac{b_p b_c}{\sqrt{\pi}(b_p + b_c)} \exp[-b_c^2(x - x_{B_c})^2].$$

Приведенные выражения для $f_p(x)$ и $f_c(x)$ позволяют определить величины ω_p и ω_c :

$$\omega_p = \frac{1}{n} \int_0^{n_p} dn_p = \frac{b_c}{b_p + b_c}$$

и

$$\omega_c = \frac{1}{n} \int_0^{n_c} dn_c = \frac{b_p}{b_p + b_c}$$

Для экспериментальной оценки значений ω_p и ω_c вводятся следующие допущения.

Во-первых, наиболее вероятные времена релаксации τ_{B_p} и τ_{B_c} связаны с частотами $f_{\max p}$ и $f_{\max c}$, при которых наблюдаются максимумы кривых

зависимости ε'' от $\lg f$ соотношениями:

$$\tau_{B_p} = \frac{1}{2\pi f_{\max_p}} \text{ и } \tau_{B_c} = \frac{1}{2\pi f_{\max_c}}$$

Во-вторых, частота f_1 , соответствующая границе раздела дуговых диаграмм (диэлектрическая проницаемость достигает при частоте f_1 значения ε_1), лежит вне пределов спектров как ДР-, так и DC-поляризаций, т. е.

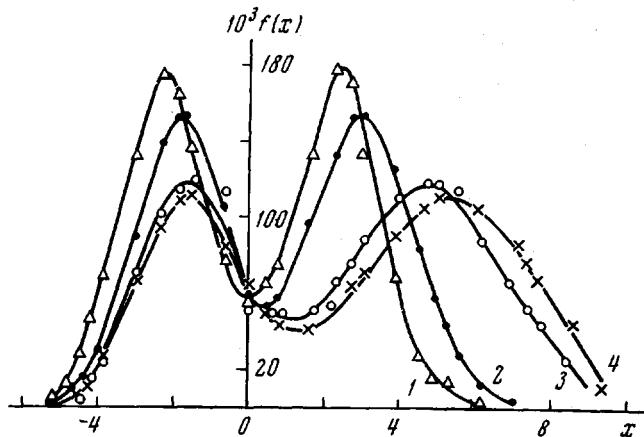


Рис. 4. Кривые функций распределения $f(x)$ для ПХП при -11 (1); -15 (2); -18 (3) и -21° (4)

Функция распределения при $\tau_1 = 1/2\pi f_1$ принимает в $2e$ раза меньшее (e — основание натуральных логарифмов) значение, чем при $\tau = \tau_{B_p}$ или $\tau = \tau_{B_c}$ (так как при $f = f_1$ происходит одинаковое наложение двух спектров).

Принятые допущения позволяют написать:

$$\frac{f_p(x_{B_p})}{f_p(x_1)} = 2e \text{ и } \frac{f_c(x_{B_c})}{f_c(x_1)} = 2e$$

Учитывая, что $x_{B_p} < x_1 < x_{B_c}$, найдем:

$$b_p = \frac{\sqrt{1 + \ln 2}}{x_1 - x_{B_p}} = \frac{0,564}{\lg f_{\max_p} - \lg f_1} \quad \text{и} \quad b_c = \frac{\sqrt{1 + \ln 2}}{x_{B_c} - x_1} = \frac{0,564}{\lg f_1 - \lg f_{\max_c}},$$

$$\text{тогда } \omega_p = \frac{\lg f_{\max_p} - \lg f_1}{\lg f_{\max_p} - \lg f_{\max_c}} \text{ и } \omega_c = \frac{\lg f_1 - \lg f_{\max_c}}{\lg f_{\max_p} - \lg f_{\max_c}},$$

Таким образом, приведенные рассуждения позволяют получить с помощью экспериментальных данных аналитическое выражение функции распределения диполей, а вместе с тем и оценить вероятности участия диполей в ДР- и DC-поляризациях.

Молекулярная подвижность каучуков в различных физических состояниях. Полученные закономерности для функции распределения помогают представить картину релаксационных процессов каучуков в различных температурных условиях.

На рис. 4 приведены кривые функции распределения $f(x)$ для ПХП при -11 , -15 , -18 и -21° . На кривых наблюдаются два максимума, смещающиеся в область меньших значений x при повышении температуры. Спектр

распределения при этом сужается вокруг наиболее вероятного значения времени релаксации.

При изменении температуры от -21 до -11° максимум кривой, относящийся к ДС-поляризации и лежащий в области положительных значений x , сместился на 2,4 единицы, тогда как аналогичный максимум ДР-поляризации — лишь на 0,6 единицы. Такое резкое смещение максимума ДС-поляризации можно отнести за счет ослабления межмолекулярных связей полимера из-за сложности структуры его аморфной части, что в конечном счете, приводит к слиянию двух максимумов в один, характеризующий релаксационные свойства каучуков в области температур выше температуры T' вырождения ДС-поляризации. Состояние каучуков выше температуры T' можно назвать равновесным, поскольку молекулярная подвижность в них оказывается локализованной, так же как и в жидкости, в малых объемах.

Вырождение ДС-поляризации соответствует такому состоянию вещества, когда все диполи участвуют в одном виде поляризации, либо когда форма проявления двух качественно различных видов поляризации является неразличимой. Отсюда следует, что при равновесном состоянии ω_p должна принять значение, равное единице.

На рис. 5 приведены кривые зависимости вероятности ω_p участия диполя в ДР-поляризации от температуры для исследованных каучуков, полученные по данным круговых диаграмм этих полимеров. Как видно из рисунка, зависимость ω_p от T в области высоких температур является линейной. При экстраполяции прямых до значений $\omega_p = 1$ можно получить температуры вырождения ДС-поляризации. Эти температуры для ПФП, ПХП и ПБП оказались равными $16, 19, 35^\circ$, соответственно. Завышенное значение T' для ПБП можно объяснить сильным дипольным взаимодействием (дипольный момент ПБП равен $1,76 D$ [6], тогда как ПХП — $1,42 D$).

Учитывая то обстоятельство, что при равновесном состоянии молекулярная подвижность локализована в малых объемах, можно считать, что все виды процессов, связанные с релаксационными свойствами равновесного состояния, определяются силами внутримолекулярного взаимодействия.

Понижение температуры приводит к изменению видов молекулярной подвижности каучуков. Возникают процессы, не встречающиеся в равновесном состоянии каучуков. Наряду с молекулярной подвижностью в малых объемах наблюдается подвижность, связанная с кооперативным переходом системы диполей из одного равновесного положения в другое. Такой переход связан с разрушением временных связей, возникающих между отдельными сегментами [7]. Спектр распределения диполей ДС-поляризации с понижением температуры расширяется, а вероятность участия диполей в ДС-поляризации возрастает (рис. 4, 5). Вместе с тем уменьшается и численное значение нормировочного множителя A . Такая тенденция изменения величины A определяется еще возрастающей степенью неоднородности структуры вещества при понижении температуры. Неоднородности структуры вещества могут быть обусловлены возрастающей степенью кристалличности сбраса, либо возникновением в аморфной части полимера областей с качественно новыми видами связей, выключающими часть диполей из процесса релаксационной поляризации.

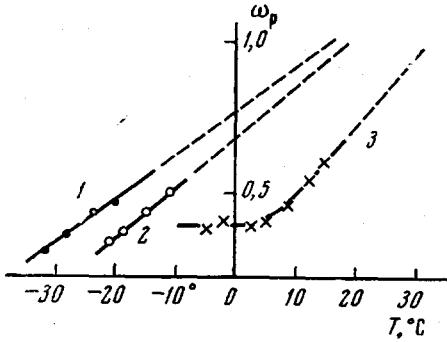


Рис. 5. Кривые температурной зависимости вероятности ω_p участия диполя в дипольно-релаксационной поляризации для ПФП (1), ПХП (2) и ПБП (3).

Для качественного определения изменения структуры каучука при понижении температуры были сняты кривые зависимости интенсивности I рассеянных рентгеновских лучей от угла рассеяния для ПХП при различных температурах ($11, 0$ и -4°)*. Рентгенограммы ПХП при температуре 11° характеризовались наличием аморфного гало и размытых дифракционных колец, указывающих на наличие определенных кристаллитных областей в ПХП. Рентгенограммы, полученные при 0° и особенно при -4° , имели значительно более резкие дифракционные кольца и значительно меньшей интенсивности аморфное гало. Микрофотограммы этих рентгено-

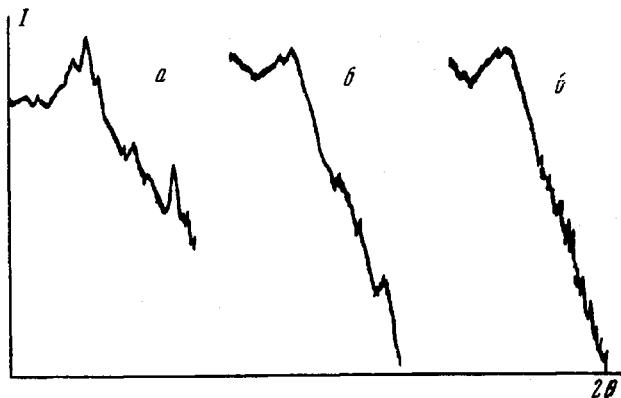


Рис. 6. Кривые зависимости интенсивности I рассеяния рентгеновских лучей от угла рассеяния для ПХП при -4° (а); 0° (б) и 11° (в)

грамм приведены на рис. 6, из которого видно, что с понижением температуры в структуре каучука появляются области со строгим распределением частиц. Степень упорядоченности молекул в таких областях распространяется и на большие расстояния по сравнению с размерами отдельных элементарных ячеек. Охлаждение же образца может привести как к появлению новых кристаллитных областей, так и к более лучшему совершенству структуры имеющихся областей с относительно большей степенью упорядоченности. В структурообразовании кристаллитных областей могут принимать участие и области аморфной части полимера, расположенные в непосредственной близости.

Таким образом, структурообразование каучуков при понижении температуры приводит к выключению части диполей из общей релаксационно-способной части каучука. Последнее обстоятельство и определяет возможность расширения спектра времен релаксации диполей, которое и приводит к уменьшению величины нормировочного множителя A . На рис. 7 приведены кривые зависимости нормировочного множителя A функции распределения, $f(x)$ от температуры. Как видно из этих кривых, величина A непрерывно уменьшается с понижением температуры, что объясняется возрастанием степени неоднородности вещества. При экстраполяции этих кривых до нулевых значений A можно найти температуру T'' , когда диполи равномерно распределены по всем возможным значениям времен релаксации в интервале от 0 до ∞ . Это означает, что число диполей, обладающих временами релаксации в пределах времен, доступных для измерения, оказывается чрезвычайно малым по сравнению с общим числом диполей. Такое предельное состояние каучука можно считать твердым (или застеклованным) состоянием, а температуру достижения нулевых значений A его температурой стеклования. Эти температуры для ПБП, ПХП и

* Рентгенограммы ПХП при $11, 0$ и -4° были получены Ю. Раином, которому авторы выражают свою глубокую благодарность.

ПФП соответственно равны: -25 , -45 и -47° . По-видимому, нельзя считать, что при этих температурах достигается полная кристаллизация, так как структура кристаллитных областей сильно дефектна и строго дальний порядок отсутствует. Последнее позволяет считать, что аморфные участки продолжают существовать и при температурах ниже T'' , но в них возникают такие новые виды связей между макромолекулярными цепями, которые приводят к резкому увеличению жесткости цепи, а вместе с тем и вязкости вещества.

Таким образом, понижение температуры ниже T'' приводит к качественно новой структуре каучука, не имеющей аналогичной структуры ни при какой иной (более высокой) температуре. Поэтому стеклообразное состояние вещества нельзя рассматривать как состояние переохлажденной жидкости.

В температурном интервале от T' до T'' каучуки находятся в состоянии, когда проявляются оба процесса поляризации, связанные с передислокацией диполей в малых и больших объемах. Это состояние можно назвать переходным, так как в каучуках, находящихся в переходном состоянии, происходят такие структурные преобразования, которые подготовливают процесс стеклования при понижении температуры. Переходное состояние каучука является неравновесным. Неравновесность структуры переходного состояния каучука определяется, прежде всего, ее зависимостью от времени выдержки при одинаковых и тех же условиях. Структура аморфной части может подвергаться видоизменениям в зависимости от предыстории образца. В работе [2] было показано, что диэлектрические параметры ПХП подвергались существенным изменениям при выдержке образца при комнатной температуре и затемненных условиях в течение 1,5 года.

Следует отметить, что релаксационные диэлектрические потери были обнаружены при температуре значительно ниже температуры стеклования каучуков [8]. Молекулярная подвижность каучуков в температурном интервале ниже T'' связывается с проявлением самостоятельных, индивидуальных переходов отдельных полярных групп или примесных ионов из одного равновесного положения в другое. Такие процессы происходят независимо от степени подвижности макромолекулярных цепей, но проявляются наиболее отчетливо в температурном интервале ниже T'' . В переходном состоянии эти процессы перекрываются процессами, связанными с подвижностью основной цепи каучука.

Ввиду того, что релаксационные процессы кинетических единиц ниже температуры T'' также протекают в малых объемах и определяются силами дипольного взаимодействия, энергия активации этого процесса оказывается величиной сравнимой с энергией активации ДР процесса поляризации, наблюдаемого при температуре выше T'' . Этим можно объяснить тот факт, что ДР-поляризации как бы «не замечает» процесса стеклования: температурная зависимость времени релаксации ДР-поляризации характеризуется монотонно изменяющейся кривой (функциональная зависимость $\lg \tau_p$ от $1/T^\circ$ является линейной во всем интервале температур исследования свойств каучуков). Однако природа молекулярной подвижности ДР-поляризации в температурном интервале выше и ниже T'' является различной. В первом случае она определяется подвижностью цепи, охватывающей не-

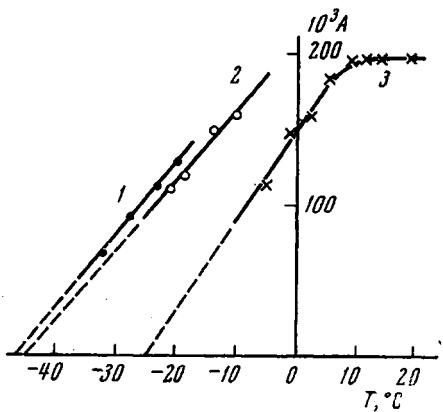


Рис. 7. Кривые температурной зависимости нормированного множителя A для ПФП (1); ПХП (2) и ПБП (3)

большое число диполей, связанных с определенным участком этой цепи, а во втором — релаксационными перебросами отдельных диполей от одного равновесного положения в другое при условии, что никакого возмущения цепь при этом не будет испытывать.

Таким образом, молекулярную подвижность каучуков можно представить состоящей из трех видов, два из которых, определяющие ДР- и ДС-поляризации, наблюдаются в области температур выше T'' и связаны с подвижностью макромолекуларной цепи, а третий вид подвижности проявляется в области температур ниже температуры стеклования T'' и связан с индивидуальными перебросами диполей. Этот третий вид молекулярной подвижности можно было бы назвать подвижностью свободных диполей, а поляризацию, определяемую этим видом подвижности, — свободно-дипольной (СД) поляризацией.

Поляризация полярных каучуков. Приведенные рассуждения позволяют объяснить экспериментальные кривые по зависимости факторов дисперсии и величин $\epsilon''_{\max}(T)$ от температуры (рис. 3 и 8).

Возрастание $\Delta_p \epsilon'$ можно связать лишь с возрастанием ω_p при повышении температуры. Вклад в $\Delta_p \epsilon'$, производимый различными каучуками, определяется преимущественным действием полярности мономерного звена. Величина $\Delta_c \epsilon'$ с повышением температуры понижается. Последнее может быть связано с ослаблением связей между цепями, а также постепенным уменьшением ω_c .

По ранее приведенным расчетам фактора корреляции g_c [2] ПХП можно было заметить, что g_c по абсолютной величине принимало малые значения (от 0,1 до 0,5), а с повышением температуры значение g_c уменьшалось. Расчет фактора корреляции g производили по формуле Фрелиха [9], а собственный дипольный момент μ_0 принимали равным дипольному моменту мономера хлоропрена. Последний, измеренный методом разбавленных растворов, оказался равным 1,42 D.

Естественно, что с повышением температуры фактор корреляции диполей должен уменьшаться, что соответствует ослаблению межмолекулярных связей. Однако в жидких и аморфных твердых диэлектриках могут возникать ассоциаты (группы атомов и молекул, совместно участвующих в релаксационных переходах от одного равновесного положения в другое, не изменяя взаимной ориентации). Повышение температуры может привести к постепенному выключению из ассоциатов некоторых атомов, т. е. к уменьшению самих ассоциаций. Последнее

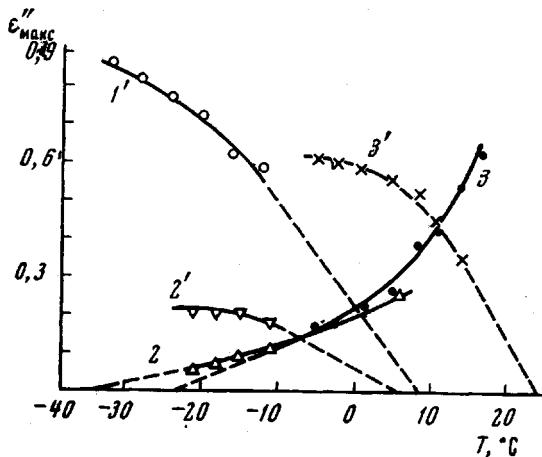


Рис. 8. Кривые зависимости ϵ''_{\max} от температуры:

1' — ПФП; 2' — ПХП; 3, 3' — ПБП; 2, 3 — дипольно-релаксационные; 1', 2' и 3' — дипольно-сегментальные процессы

условие допускает возможность образования ассоциатов, в которых распределение диполей будет соответствовать и меньшим значениям фактора g_c . Однако непосредственный учет изменения фактора корреляции диполей под действием разложения ассоциатов при повышении температуры в настоящее время невозможен. Отсюда следует, что фактор корреляции, впервые введенный Кирквидом, не может служить параметром состояния вещества в целом. В нем отражаются все виды взаимодействия диполей и

в том числе такие, при которых не могут осуществляться структурные преобразования системы (например, взаимодействия диполей в кристаллитных областях, а также и в ассоциатах). Повышение температуры вызывает изменение фактора корреляции за счет протекания таких разнообразных процессов как ослабление связей или разложение ассоциатов, а также и плавление кристаллитных областей.

Современные теории поляризации полярных диэлектриков не учитывают возможность распределения диполей на несколько возможных процессов поляризации, взаимопереходящих друг в друга при изменении температуры, а также возможность выключения из общего процесса поляризации определенного количества диполей, и не выделяют того фактора корреляции диполей, который был бы связан только с процессом ориентации диполей внутри ячеек, в которых могут осуществляться структурные преобразования системы. Последний может служить показателем физического состояния системы.

Приведенные обстоятельства позволяют провести лишь качественные рассуждения по видам дипольных поляризаций каучуков. Каждый из процессов ДР- и ДС-поляризаций характеризуется факторами корреляций g_p и g_c , однако было бы неверным определять эти величины по данным $\Delta_{pe'}$ и $\Delta_{ce'}$, так как эти интервалы диэлектрической проницаемости определяются вероятностями участия диполей в указанных процессах поляризации. Форма распределения диполей, участвующих в ДР- или ДС-поляризациях, существенным образом определяет потери энергии поля в диэлектрике.

Из рис. 8 видно, что ϵ'' возрастает с понижением температуры для ДС-поляризации и уменьшается при этом для ДР-поляризации. Причем, $\epsilon_{\max p}$ для трех видов каучуков почти одинаково во всей температурной области исследования свойств каучуков. Последнее объясняется примерно одинаковым ДР-спектром поляризации всех трех видов каучуков. Рост $\epsilon_{\max p}$ с возрастанием температуры связывается с увеличением вероятности ω_p участия диполей в ДР-поляризации.

Значительные изменения с понижением температуры образца наблюдаются, как это видно по рис. 4, для спектра распределения диполей в процессе ДС-поляризации. Понижение температуры, с одной стороны, включает все большее число диполей в процесс ДС-поляризации, т. е. приводит к возрастанию ω_c , с другой стороны, сопровождается возрастанием неоднородности системы, а вместе с тем и расширением спектра ДС-поляризации. Преимущественным влиянием первого фактора объясняется первоначальный ход увеличения $\epsilon_{\max c}$ с понижением температуры у всех трех видов каучуков. Однако на всех приведенных кривых наблюдается тенденция к насыщению, и даже к уменьшению $\epsilon_{\max c}$ при дальнейшем понижении температуры. При этом действия обоих противоположно направленных факторов (возрастания ω_c и расширения спектра) уравновешиваются. Рост числа центров неоднородности, а вместе с тем, и выключение части диполей из общего процесса поляризации, приводят к понижению $\epsilon_{\max c}$ при охлаждении образца.

Из рис. 8 видно, что $\epsilon_{\max c}$ ПХП меньше $\epsilon_{\max cc}$ остальных каучуков. Исследованные нами образцы ПХП каучука были склонны к кристаллизации, тогда как для ПФП не было обнаружено следов кристалличности. Отсюда следует, что образцы, включающие в свою структуру кристаллитные образования, менее способны к релаксационным переходам системы от одного равновесного состояния в другое.

Выводы

1. Физические состояния каучуков разделяются на равновесное, переходное и стеклообразное состояния.

2. Температура вырождения дипольно-сегментальной поляризации и температура стеклования галогенсодержащих каучуков смещаются в область высоких температур в ряду фтор-, хлор- и бромсодержащих каучуков.

3. Релаксационные свойства каучуков определяются степенью неоднородности структуры аморфной части каучуков и наличием кристаллических образований в исследуемых образцах.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
24 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Ж. техн. физики, 29, 192, 1959.
2. В. П. Петросян, Ш. Т. Егуртджян, Высокомолек. соед., А9, 58, 1967.
3. В. П. Петросян, Ш. Т. Егуртджян, Высокомолек. соед., А9, 64, 1967.
4. В. П. Петросян, Ш. Т. Егуртджян, Высокомолек. соед., А9, 2464, 1967.
5. С. М. Брагин, А. Ф. Вальтер и Н. Н. Семенов, Теория и практика пробоя диэлектриков, Госиздат, 1929.
6. G. S. Roppey, A. N. Voigius, Canad. J. Chem., 33, 1633, 1955.
7. Ю. Я. Готлиб, Физика твердого тела, 6, 2938, 1964.
8. M. Matsuo, Y. Ishida, K. Yamafuji, M. Takayanagi, F. Irie, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 201, 89, 1965.
9. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.

RELAXATIONAL BEHAVIOR OF SOME HALOGENATED RUBBERS

V. P. Petrosyan, Sh. T. Egurtjyan

Summary

Correlation of molecular motion in rubbers with their structure has been considered by studying electrical parameters of fluoroprene, chloroprene, and bromoprene rubbers. «Degeneration» temperature for dipole-segmental polarization is shifted into higher temperatures from fluoro- to bromoderivatives. Relaxation spectrum for dipole relaxation and its effect on dielectric losses in rubbers has been regarded. At lower temperatures increase of structural non-homogeneity results in exclusion of some dipoles from relaxational polarization, thus the losses firstly grow and then gradually decrease with lower temperatures. Physical state of rubbers is considered to be made up of three elements, such as equilibrium (above «degeneration» temperature of dipole-segmental polarization), transition and vitreous, the latter is characterized with absolute widening of relation spectrum.