

УДК 541.64 : 621.3.011.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ  
ПОЛИХЛОРОПРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ*Ш. Т. Ёгуртджян, А. В. Джанбарянц, В. П. Петросян*

Экспериментальные исследования параметров, зависящих от релаксационных свойств полимеров, показали, что они определяются наличием свободного объема [1–3], изменение которого под действием внешнего давления существенно влияет на молекулярную подвижность.

В работах [4–7] проведено исследование влияния давления  $p$  на динамические и диэлектрические свойства полимеров, находящихся в высокозластическом состоянии.

Цель настоящей работы — изучение формы проявления этих закономерностей для полимеров, полярная группа которых непосредственно соединена с макромолекулярной цепью, а их гибкость определяется наличием двойной связи между атомами углерода в основной полимерной цепи. К такому роду полимеров относится полихлоропрен.

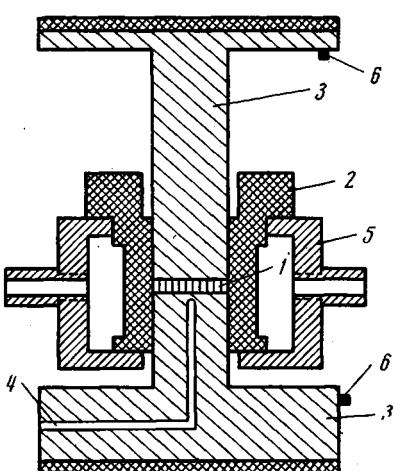


Рис. 1. Измерительная ячейка:  
1 — образец, 2 — изолятор, 3 — электроды, 4 — термопара, 5 — камера охлаждения, 6 — клемма

изолятор 2. При охлаждении ячейки этот изолятор сжимался и исключал возможность растекания образца под давлением. Температуру образца определяли при помощи термопары 4, укрепленной в нижний электрод прямо под образцом. Изменение толщины образца при увеличении давления и изменении температуры не превышало 3% и не учитывалось при расчете  $\epsilon'$ . Температуру определяли с точностью 0,5°, относительная ошибка при измерении давления не превышала 1%.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены кривые зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от  $gl f$  ( $f$  — частота внешнего электрического поля) исследуемого полимера при  $-21^\circ$  и различных давлениях. Аналогичные кривые получены и для других температур образца.

Из рисунка видно, что возрастание давления сопровождается смещением частоты максимума фактора потерь ( $\epsilon''$ ) в область низких частот. Последнее показывает, что под действием внешнего давления возрастает наиболее вероятное время релаксации диполей, а весь дипольно-релаксационный спектр смещается в область высоких времен релаксаций диполей. Это происходит вследствие того, что накапливаемая тепловая энергия расходуется как на преодоление действия внешнего давления, так и того давления, которое возникает внутри вещества под действием среды, окружающей данную кинетическую единицу.

Величину внутреннего давления можно оценить по методу, приведенному в [5]. Метод основан на изучении зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $p$  и построении дополнительных графиков.

На рис. 3 показаны кривые зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от  $p$  для полихлоропрена при различных температурах. Видно, что между  $\lg f_{\max}$  и  $p$  существует линейная

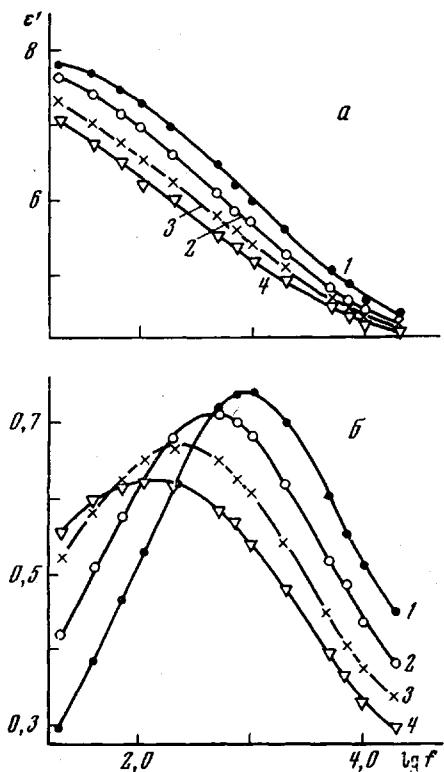


Рис. 2. Кривые зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) от  $\lg f$  при  $-21^\circ$  и  $p = 208$  (1), 312 (2), 416 (3) и 520 атм (4)

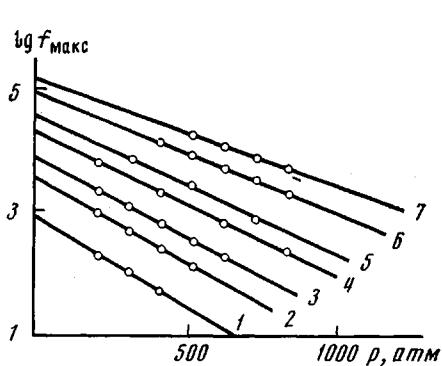


Рис. 3. Кривые зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $p$  для полихлоропрена при  $-25$  (1);  $-21$  (2);  $-18.5$  (3);  $-15$  (4);  $-13$  (5);  $-7$  (6) и  $-4^\circ$  (7)

зависимость, причем с возрастанием температуры образца наклон этих прямых монотонно убывает.

Как известно, функциональная зависимость  $\lg f_{\max}$  от  $1/T^\circ \text{К}$  для полимеров представляется кривой с резко возрастающим наклоном при приближении к температуре стеклования  $T_c$ , в то время как прямолинейный ход кривых зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $p$  сохраняется при охлаждении образца вплоть до  $T_c$ . Последнее свидетельствует о том, что давление не изменяет размеров кинетических единиц, как это происходит при изменении температуры образца, а оно лишь уменьшает свободный объем.

Рассчитанное значение внутреннего давления по методу, предложенному в работе [5], оказалось равным  $-2050 \text{ atm}$ , а значение частоты  $f_{p_0} = 9.2 \cdot 10^9 \text{ Гц}$ , т. е. таким же, как и для полиметилакрилата, полученного в той же работе.

Однако внутреннее давление  $p_0$  можно рассчитать по приведенным в работе [5] соотношениям и при использовании данных рис. 3. Величина  $p_0$  по этим соотношениям и при условии равенства нулю фактора  $F_2(T)$  определяется при известных значениях  $(\lg f_{\max})_0$  и  $(\lg f_{\max}^2)_0$  при  $p = 0$

и двух различных температурах образца  $T_1$  и  $T_2$

$$p_0 = \frac{(\lg f_{\max}^1)_0 - (\lg f_{\max}^2)_0}{F_1(T_1) - F_1(T_2)}$$

Определение внутреннего давления по этой формуле возможно при допущении, что энергетический фактор релаксации диполей  $F_2(T) = 0$ . Степень приближения такого допущения можно оценить. Расчет  $p_0$  для различной комбинации пар кривых (рис. 3) должен привести к одинаковым результатам. Для температурного интервала исследования полихлоропрена это условие выполняется с высокой точностью.

Определение  $p_0$  указанным способом удобно в том отношении, что оно позволяет наглядно представить роль каждого из факторов релаксации: объемного, выражаемого величиной  $F_1(T)$ , и энергетического, представляемого функцией  $F_2(T)$  (согласно обозначениям Вильямса). В самом деле, из данных работы [5] можно прийти к заключению о том, что вели-

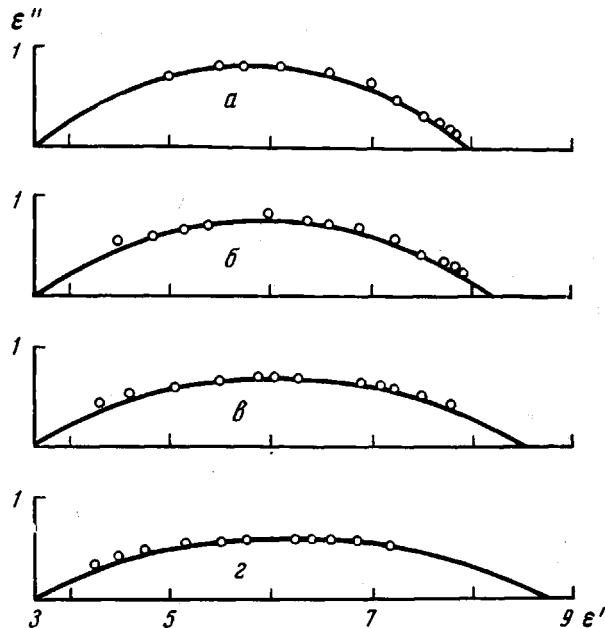


Рис. 4. Дуговые диаграммы зависимости  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$  при  $-15^\circ$  и  $p = 208$  (а), 416 (б), 624 (в) и 832 атм (г)

чина  $F_2(T)$  окажется пренебрежимо малой, если прямые рис. 3 сойдутся в одной точке при их продолжении при  $p_0$  и частоте  $f_{p_0}$ . Для полихлоропрена это условие выполняется для всех температур, при которых проводились исследования диэлектрических параметров этого каучука. Однако проверка этого способа по данным работы [5] показала, что для полиметилакрилата оно выполняется для всех значений температур выше  $60^\circ$ , а при охлаждении образца прямые зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $p$  пересекают вертикаль, проведенную через значение  $p_0$  при частоте, меньшей  $f_{p_0}$ . Это условие позволяет оценить значение  $F_2(T)$ .

Вычисленное значение  $p_0$ , характерное для сегментального процесса, на порядок ниже  $p_0$ , рассчитываемого для радикального процесса [9, 10].

Из рис. 2 видно, что возрастание давления приводит к уменьшению  $\epsilon''_{\max}$  образца. Эта величина для полиметилакрилата возрастает с увеличением давления [5]. Однако в литературе известны данные, когда значения  $\epsilon''_{\max}$  различных полимеров уменьшаются [11] или мало изменяются [9] с возрастанием давления на образец. Кроме того, существуют дан-

ные по уменьшению механических потерь слабовулканизированного каучука при воздействии давления [12].

Величина  $\varepsilon_{\max}''$  зависит от двух параметров: значения дисперсии вещества  $\Delta\varepsilon$ , где  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ , и параметра  $\alpha$ , характеризующего ширину дипольно-релаксационного спектра. По эмпирическому соотношению Фуосса и Киркуда можно написать

$$\varepsilon_{\max}'' = \frac{1}{2} \Delta\varepsilon \alpha$$

Для определения роли каждого из указанных аргументов величины  $\varepsilon_{\max}''$  ( $\Delta\varepsilon$  и  $\alpha$ ) были построены дуговые диаграммы ( $\varepsilon'' - \varepsilon'$ ) при  $-15^\circ$ , приведенные на рис. 4. По этим диаграммам можно заметить, что величина  $\Delta\varepsilon$  с возрастанием давления на образец также возрастает. Аналогичные диаграммы получены и для других температур исследования полихлоропрена. Такая закономерность изменения  $\Delta\varepsilon$  с давлением на образец ранее была замечена в работе [5], в которой предлагаются две концепции для объяснения этого результата: образование конфигурации распределения диполей с возрастающим значением фактора корреляции  $g$  диполей, что по теории статистической поляризации должно привести к возрастанию  $\Delta\varepsilon$  [13], и увеличение энергии торможения внутреннего вращения диполей. Нам представляется, что второе утверждение более приемлемо.

Возрастание  $\Delta\varepsilon$  с давлением для полихлоропрена (так же, как и для полиметилакрилата) происходит линейно с слабо изменяющимся от температуры коэффициентом  $1,5 \cdot 10^{-4}$  atm $^{-1}$ .

Для проверки изменения параметра  $\alpha$  полихлоропрена при различных давлениях были найдены зависимости  $\varepsilon'' / \varepsilon_{\max}''$  от  $\lg f / f_{\max}$ , представленные на рис. 5. Видно, что спектр расширяется с возрастанием давления на образец. В работе [5] кривые аналогичной зависимости двух величин, определяющих ширину дипольно-релаксационного спектра, совпадали друг с другом. Поэтому величина  $\varepsilon_{\max}''$  определяется лишь действием дисперсии вещества  $\Delta\varepsilon$ . Для полихлоропрена изменение параметра  $\alpha$  происходит сильнее с возрастанием давления на образец, чем изменение величины  $\Delta\varepsilon$ .

Расширение спектра можно показать и аналитически. Если дипольно-релаксационный спектр задавать функцией

$$f(z) = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \exp(-b^2 Z),$$

где  $Z$  — некоторый аргумент, связанный с временем релаксации ( $\tau$ ) соотношением

$$Z = \ln(\tau / \tau_b).$$

Здесь  $\tau_b$  является наиболее вероятным временем релаксации диполей, вокруг которого диполи распределяются с наибольшей плотностью. В функции распределения диполей  $f(z)$  параметр  $b$  определяет ширину дипольно-релаксационного спектра.

Исходя из данных работы (5), для случая  $p = 0$  получим:

$$\lg \tau = \lg \tau_{p_0} - F_1(T) p_0 \text{ и } \lg \tau_b = \lg \tau_{p_0} - F_{1,b}(T) p_0,$$

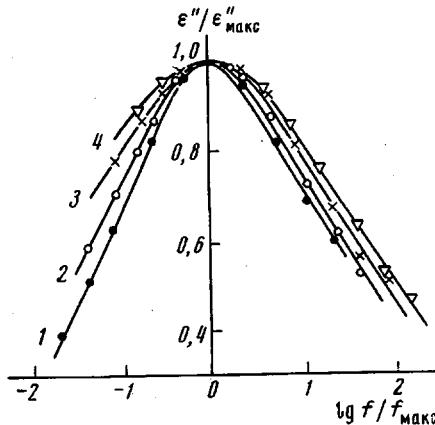


Рис. 5. Кривые зависимости  $\varepsilon'' / \varepsilon_{\max}''$  от  $\lg f / f_{\max}$  при  $-21^\circ$  и  $p = 208$  (1), 416 (2), 624 (3) и 520 атм (4)

тогда

$$Z = -2,3[F_1(T) - F_{1,B}(T)]p_0,$$

где  $F_{1,B}(T)$  — значение объемного фактора релаксации диполей, соответствующего наиболее вероятному времени релаксации диполей. Под действием давления величина  $Z$  изменяется:  $Z_p = 2,3[F_1(T) - F_{1,B}(T)] \cdot (p - p_0) = (1 - p/p_0)Z$  при  $p_0 < 0$ .

Последнее равенство можно написать в виде

$$Z_p = cZ,$$

где  $c = 1 - p/p_0$ .

Возникающее под действием давления распределение диполей можно представить в виде

$$f(Z_p) = \frac{dn}{ndZ_p} = \frac{1}{c} \frac{dn}{ndZ} = \frac{1}{c} f(Z) = \frac{b}{c} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{b^2}{c^2} Z_p^2\right),$$

т. е.

$$f(Z_p) = \frac{b_p}{\sqrt{\pi}} \exp(-b_p^2 Z_p^2),$$

где  $b_p = b/c$ .

Последнее соотношение показывает, что с возрастанием давления параметр, характеризующий ширину дипольно-релаксационного спектра, должен уменьшиться в  $c$  раз. Величина  $c$ , как видно из последнего соотношения, тем больше, чем выше давление.

Указанные закономерности по расширению спектра совпадают с данными работы [12] по определению динамических свойств слабовулканизованного каучука при всестороннем сжатии. Механические потери при этом уменьшились с возрастанием давления на образец. По приведенным данным видно, что величина  $\epsilon'$  хлоропренового каучука с возрастанием давления уменьшается при одной и той же частоте поля. Значение  $\epsilon'$  определяется условием [14]

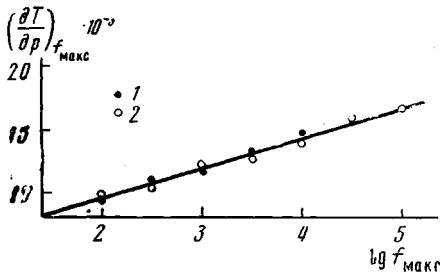


Рис. 6. Зависимость  $(dT / dp)_{f_{\max}}$  от  $\lg f_{\max}$  для полихлоропрена (1) и полиметилакрилата (2)

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (\omega t_b)^{2\beta}},$$

где  $\beta$  — параметр, зависящий от ширины дипольно-релаксационного спектра. Величина  $\beta$  связана с параметром  $b$  равенством

$$\beta = \frac{b}{\sqrt{b^2 + 2b_0^2}}.$$

Диэлектрическая проницаемость образца при наличии внешнего давления изменится

$$\epsilon_p' = \epsilon_\infty + \frac{\Delta_p \epsilon}{1 + \{\omega t_b \exp[2,3F_{1,B}(T)p]\}^{2\beta_p}}$$

Появление в знаменателе последнего выражения дополнительного множителя и является причиной уменьшения  $\epsilon'$  с возрастанием давления.

Из этого соотношения видно, что на величину  $\epsilon'$  оказывает влияние одновременное воздействие трех факторов: возрастание  $\Delta\epsilon$ , расширение спектра и, наконец, возрастание времени релаксации диполей под действием внешнего давления.

На основании теории свободного объема величина  $(\partial T / \partial p)_{f_{\max}}$  должна оставаться постоянной для всех значений  $T$  и  $p$  при данном  $f_{\max}$  (рис. 6). Последние данные заимствованы из работы [5].

Как видно из приведенных данных, значения  $(\partial T / \partial p)_{f_{\max}}$  для обоих полимеров, относящихся к двум различным по химическому составу и физико-химическим показателям видам, совпадают с большой точностью.

### Выводы

1. Общими закономерностями изменения диэлектрических параметров полимеров под давлением являются: смещение частоты максимума фактора потерь в область более низких частот, линейная зависимость  $\lg f_{\max}$  от давления и расширение дипольно-релаксационного спектра.

2. Изучены формы проявления указанных закономерностей для хлоропренового каучука.

3. Показано, что на релаксационные процессы в полихлоропрене существенное влияние оказывает величина свободного объема.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
16 III 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйриинг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иност. лит., 1948.
2. М. Н. Сохен, Д. Тигнбэлл, J. Chem. Phys., **31**, 1164, 1959.
3. F. Buche, J. Chem. Phys., **21**, 1850, 1953.
4. J. O'Reilly, J. Polymer Sci., **57**, 429, 1962.
5. G. Williams, Trans. Faraday Soc., **60**, 1548, 1556, 1964.
6. T. Koppelman, T. Giebessen, Z. Elektrochem., **65**, 689, 1961.
7. H. Sasabe, Sh. Saito, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 1401, 1968.
8. В. Н. Ворожцов, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 112.
9. S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, K. Yada, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 1297, 1968.
10. G. Williams, Trans. Faraday Soc., **62**, 1321, 1966.
11. Е. Б. Файнштейн, Л. И. Игонин, Высокомолек. соед., **A11**, 4150, 1969.
12. T. E. McKinney, H. V. Belcher, R. S. Marvin, Trans. Soc. Rheology, **4**, 347, 1960.
13. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. н., **1**, 3, 1961.
14. В. П. Петросян, Высокомолек. соед., **A13**, 761, 1971.

### STUDY OF DIELECTRIC RELAXATION OF POLYCHLOROPRENE UNDER EXTERNAL PRESSURE

*Sh. T. Egurtdzhyan, A. V. Dzhanbaryants, V. P. Petrosyan*

#### Summary

The dielectric properties of chloroprene have been studied under various external pressures. It has been found from the results obtained as well as from the analysis of literature data, that some regularities of changing of the dielectric properties with pressure are common to all polymers, viz., increase in the relaxation time, broadening of the dipole-relaxation spectrum and presence of a linear relationship between  $\log f_m$  and pressure  $P$ . The calculation of the internal pressure has shown that its value ( $-2050$  atm) is the same as for poly(methyl methacrylate) (according to Williams). The coefficient  $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{f_m}$  has also proved to be the same.