

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 9

УДК 541.64:621.3.011

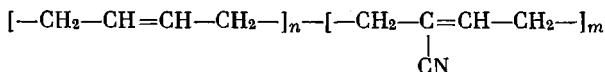
ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА

Ш. Т. Егуртджян, В. П. Петросян

Изучено влияние давления на свойства материалов с относительно однородной структурой, характеризующихся узким дипольно-релаксационным спектром. Показано, что диэлектрические параметры бутадиен-нитрильного каучука слабо изменяются по абсолютной величине под действием внешнего давления, хотя и весь спектр смещается в область высоких времен релаксации диполей. Применяя метод анализа данных, разработанный в работах Вильямса, показано, что процессы диэлектрической релаксации бутадиен-нитрильного каучука в температурном интервале выше температуры стеклования определяются действием объемного фактора релаксации диполей.

Полученные экспериментальные результаты по исследованию роли давления на установление ориентационной поляризации полимеров показывают, что с повышением давления p при данной температуре образца увеличивается дисперсия вещества $\Delta\epsilon$, расширяется дипольно-релаксационный спектр и возрастают времена релаксации диполей [1–3]. Изменение динамических параметров вещества зависит от преимущественного влияния одного из факторов: возрастания $\Delta\epsilon$ или уменьшения параметра α , характеризующего ширину дипольно-релаксационного спектра. Так, в полихлоропрене спадание параметра α происходит сильнее, чем возрастание $\Delta\epsilon$, поэтому величина фактора диэлектрических потерь этого полимера уменьшается с возрастанием внешнего давления. Малое значение параметра α , являющегося признаком существования широкого дипольно-релаксационного спектра, определялось неоднородностью плотности вещества. Линейная структура макромолекулярных цепей этого полимера способствовала образованию участков с кристаллитными и сферолитными структурами.

Поэтому представляет интерес изучение влияния давления на диэлектрические параметры полимеров с аморфной структурой, т. е. относительно узким дипольно-релаксационным спектром. К таким полимерам относятся бутадиен-акрилонитриловые сополимеры состава



Использовали блок-сополимер, содержащий 1,5 моля бутадиена и 1 моль акрилонитрила *.

Измерения действительной ϵ' и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости образца ϵ'' проводили по методике [3]. Использовали измерительную ячейку, аналогичную описанной в работе [4]. Отсутствие структурообразования в исследуемых образцах проверяли методом малоуглового оптического рассеяния света.

* Авторы благодарны З. Г. Поваровой за предоставление образцов для исследования.

Результаты и их обсуждение

Полярная природа изучаемого материала позволяет предполагать существование в нем релаксационного механизма диэлектрических потерь, обнаруженного для подобных сополимеров в работе [5].

Из диаграмм, представленных на рис. 1, видно, что возрастание давления p приводит к увеличению $\Delta\epsilon$ с коэффициентом $1,65 \cdot 10^{-3}$ ат. Качественное объяснение этого явления, данное в работе [1], связано с допуще-

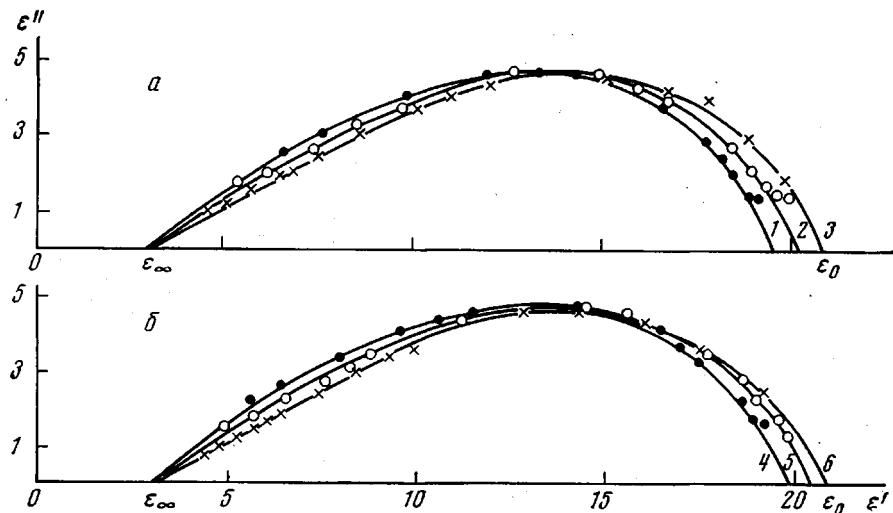


Рис. 1. Дуговые диаграммы ($\epsilon'' - \epsilon'$) при температурах образца 7 (а) и 3° (б) и давлениях 150 (1); 550 (2); 950 (3); 100 (4); 400 (5) и 750 ат (6)

нием образования в диэлектрике конфигурации распределения диполей с большим значением фактора корреляции диполей g . Наблюдаемый на опыте эффект роста $\Delta\epsilon$ с возрастанием p можно также связать и с ростом температуры стеклования T_c полимера. Кривые температурной зависимости $\Delta\epsilon$ образца при этом смещаются в область высоких температур [2], поэтому при каждой температуре образца величина $\Delta\epsilon$ оказывается тем больше, чем большее давление, при котором измерено ее значение.

Из рис. 1 видно, что максимальное значение фактора диэлектрических потерь ϵ''_{\max} почти не изменяется с возрастанием давления. Это обстоятельство связано с тем, что возрастание $\Delta\epsilon$ образца компенсируется уменьшением параметра α . Изменение этого параметра можно получить по дуговой диаграмме ($\epsilon'' - \epsilon'$). Если провести симметричную дугу по низкочастотным значениям диэлектрических параметров исследуемого полимера, можно найти значения параметров, характеризующих ширину дипольно-релаксационного спектра, применяемого в эмпирическом соотношении Коуля-Коуля, а затем по известным соотношениям пересчитать их на параметр α , используемый в формуле Фуосса — Кирквуда. Для температуры образца 7° значения этих параметров при давлениях на образец 150, 550 и 950 ат равны 0,700; 0,662 и 0,630, а при 3° и давлениях 100, 400 и 750 ат — 0,653; 0,630 и 0,612 соответственно.

Между параметрами, характеризующими ширину дипольно-релаксационного спектра, определяемого методом дуговых диаграмм и по кривым зависимости $\epsilon''/\epsilon''_{\max}$ от $\lg(f/f)_{\max}$, где f_{\max} — частота максимума фактора диэлектрических потерь, должно существовать соответствие. Такое соответствие параметров, определяемых обоими методами, можно наблюдать и по нашим данным. Однако метод дуговых диаграмм, на наш взгляд, может дать значения этих параметров с большей точностью, так как в нем используются данные как по ϵ'' , так и по ϵ' образца.

Полученные для параметра α данные свидетельствуют о том, что дипольно-релаксационный спектр расширяется с повышением давления на образец. Слабое изменение этого параметра является следствием существования узкого дипольно-релаксационного спектра изучаемого полимера. Полученные закономерности изменения диэлектрических параметров данного полимера наблюдаются при всех температурах, при которых изучались свойства данного полимера ($-2,16$ и $12,5^\circ$).

Так же как и для других видов полимеров, возрастание давления приводит к возрастанию времени релаксации диполей. Последнее можно заметить по кривым зависимости $\lg f_{\max}$ от $1/T$ при различных давлениях на образец (рис. 2). Экстраполируя эти кривые до точек пересечения с осью абсцисс, можно найти T_c полимера при различных давлениях. Если построить кривую зависимости T_c от p , то можно получить прямую с коэффициентом $17 \cdot 10^{-3}$ град/ат.

Аналогичная закономерность изменения T_c полимеров под действием внешнего давления наблюдалась в работе [6].

Полученные экспериментальные данные позволяют оценить величину внутреннего давления образца. В работе [3] показан способ расчета внутреннего давления p_0 и частоты f_{p_0} при известных значениях f_{\max} при различных внешних давлениях и температурах образца. Как видно из рис. 3,

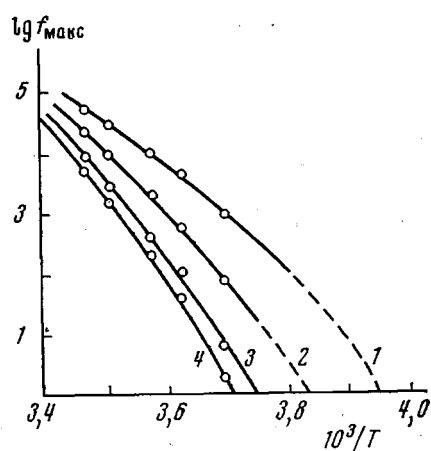


Рис. 2. Кривые зависимости $\lg f_{\max}$ от $1/T$ при давлениях 1 (1); 400 (2); 800 (3) и 1000 ат (4)

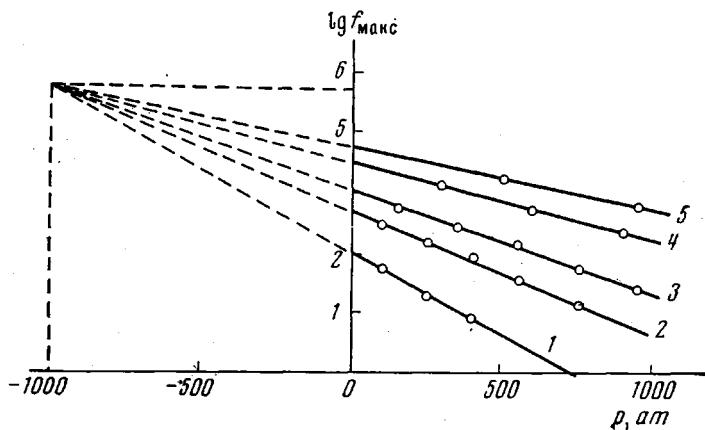


Рис. 3. Кривые зависимости $\lg f_{\max}$ от давления для бутадиен-акрилонитрилового сополимера при -2 (1); 3 (2); 7 (3); $12,5$ (4) и 16° (5)

зависимость $\lg f_{\max}$ от p является линейной, а все получаемые прямые исходят из одной точки. Значение $p_0 = -1000$ ат, является координатой этой точки по оси абсцисс. Вычисленное при этом значение $\lg f_{p_0}$ оказалось равным 5,75. Величины p_0 и f_{p_0} занижены по сравнению с данными для полихлоропрена (-2000 ат и $9 \cdot 10^{10}$ Гц). Причиной такого расхождения данных для обоих указанных видов полимеров является различие размеров кинетических единиц. В изучаемом бутадиен-акрилонитриловом сополимере

диполями являются более массивные боковые привески, занимающие относительно больший объем.

Время релаксации кинетических элементов в полимерах зависит от давления по закону, установленному экспериментально Вильямсом

$$\lg f_{\max} = \lg f_{p_0} - [F_1(T)(p - p_0) + F_2(T)] \quad (1)$$

Согласно представлениям Эйринга [7], энергия активации кинетических элементов состоит из суммы двух видов энергий: энергии $U_v(p_0)$, необходимой для образования свободного пространства поблизости к данной кинетической единице, и энергии $U_g(T)$, разрушения связи диполя со своим окружением. Очевидно, $U_v(p_0)$ зависит от давления, а $U_g(T)$ — от температуры образца, поэтому использование распределения Больцмана позволяет получить соотношение, эквивалентное равенству (1). Тогда величина $U_v(p_0)/kT$ будет соответствовать первому члену равенства (1), а $U_g(T)/kT$ — второму. Отсюда функцию $F_1(T)$ можно назвать условно объемным фактором релаксации диполей, а $F_2(T)$ — энергетическим [3].

Условие пересечения прямых рис. 3 в одной точке свидетельствует о том, что энергетический фактор релаксации кинетических элементов $F_2(T)$ является пренебрежимо малой величиной. Поэтому данные этого рисунка подтверждают точку зрения преимущественного влияния свободного объема на скорость установления ориентационной поляризации в исследуемом сополимере.

Таким образом, исследования диэлектрических параметров бутадиен-акрилонитриловых сополимеров показывают, что под действием внешнего давления происходит слабое изменение ширины дипольно-релаксационного спектра, а на скорость установления ориентационной поляризации влияет в основном объемный фактор релаксации диполей.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
20 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 59, 1397, 1963; 60, 1556, 1964; 62, 1321, 1966.
2. Е. Б. Файнштейн, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., A11, 1150, 1969.
3. Ш. Т. Йегуртджян, А. В. Джанбарянц, В. П. Петросян, Высокомолек. соед., A14, 2570, 1972.
4. J. O'Reilly, J. Polymer Sci., 47, 429, 1962.
5. G. Williams, D. C. Watts, J. P. Notten, Trans. Faraday Soc., 68, 16, 1972.
6. Д. С. Сандитов, Ж. физ. химии, 47, 1127, 1973.
7. С. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.