

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 6

УДК 541.64 : 537.226

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛЯРНОГО ПОЛИМЕРА

*В. П. Петросян, У. Бёрнер, Ш. Т. Ёгуртджян*

Приведены экспериментальные результаты исследования диэлектрических параметров полихлоропрена от давления при различных частотах внешнего поля и комнатной температуре образца. Показано, что изменение релаксационных свойств полимера под влиянием внешнего давления связано с его влиянием на время релаксации кинетических элементов. Обсуждается физический смысл внутреннего давления и способ его оценки. При известных внутренних давлениях двух видов процессов диэлектрической релаксации определяется фактор межмолекулярного взаимодействия кинетической единицы.

Экспериментальные исследования диэлектрических параметров полярных полимеров показали, что под действием внешнего давления времена релаксации кинетических элементов возрастают, а некоторые общие закономерности изменения этих параметров объясняются частичным расширением дипольно-релаксационного спектра. Отсюда следует, что давление может не только затруднять образование переходного процесса элементов исследуемого полимера, но и восстанавливать структуру вещества, существующую в нем при низких температурах. Действие давления на изменение структурных параметров вещества удобно исследовать измерениями динамических диэлектрических параметров полимеров в зависимости от давления при данной частоте поля и постоянной температуре образца. Это позволит выяснить пути учета внешнего давления при анализе их диэлектрических и реологических свойств.

Исследовали полихлоропрен (ПХП), электрические параметры которого при различных температурах и частотных условиях были представлены в работах [1, 2]. Экспериментальная схема измерений диэлектрических параметров полимеров описана в работе [3]. Измерительная ячейка была приготовлена по методу О'Релли [4] с частичными изменимой ячейкой показана на рис. 1. Образец помещали внутри цилиндра, приготовленного из фторопластика, передающего давление благодаря своим эластическим свойствам эквивалентно передаче давления внутри жидкости. Растекание вещества, помещенного внутри металлической трубы, предотвращалось охраняющими кольцами, приготовленными из органического стекла.

На рис. 2 приведены кривые зависимости действительной  $\epsilon'$  и минимум  $\epsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости ПХП от давления  $P$  при различных частотах. Как видно, все кривые характеризуются малыми максимумами, смещающимися в область высоких давлений с понижением частоты поля. При этом условие максимума фактора диэлектрических потерь выполняется при больших временах релаксации диполей, возрастание которых можно достичь увеличением внешнего давления. По кривым рис. 2 можно также заметить уменьшение максимального значения  $\epsilon''$  с понижением частоты поля. Такое изменение  $\epsilon''_{\max}$  может определяться уменьшением фактора, характеризующего ширину дипольно-релаксационного спектра [5]. Для рассматриваемого интервала частот оно

происходит быстрее, чем рост дисперсии вещества  $\Delta\epsilon$  [6, 3], обычно наблюдаемое при возрастании внешнего давления.

Из приведенных данных вытекает, что под влиянием внешнего давления в веществе возникают (помимо роста времени релаксации кинетических элементов) структурные преобразования, а действие давления оказывается эквивалентным снижению температуры образца. Между действиями температуры и давления на изменение свойств полимеров существует принципиальное различие. Оно заключается в том, что под действием внешнего давления невозможно изменить энергию теплового движения частиц вещества. Последняя определяет вероятности установления переходных

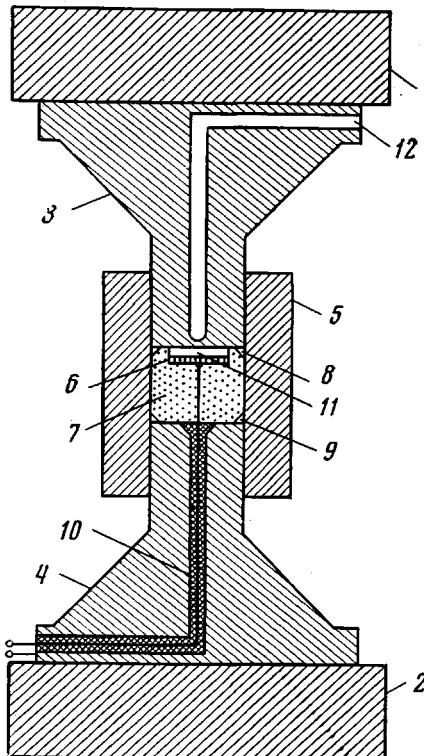


Рис. 1

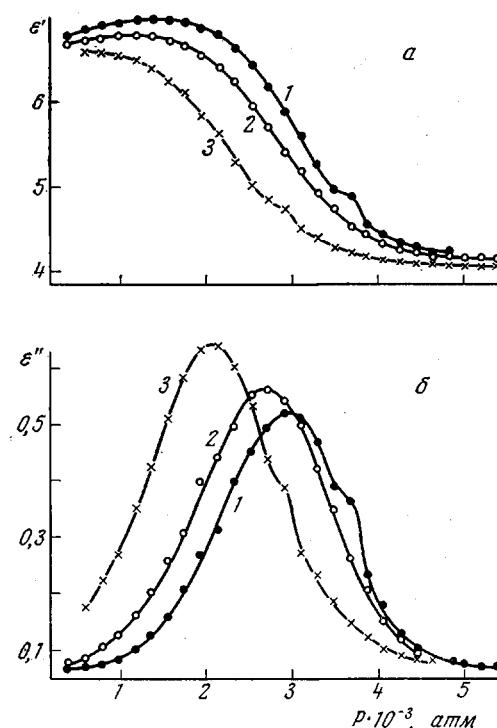


Рис. 2

Рис. 1. Измерительная ячейка:

1, 2 — органическое стекло, 3, 4 — поршни, 5 — цилиндр из стали, 6 — электрод, 7 — фторопластовый изолятор, 8, 9 — кольца из органического стекла, 10 — полистирол, 11 — образец, 12 — отверстие для термопары

Рис. 2. Кривые зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) ПХП от внешнего давления при частотах поля 30 (1), 300 (2) и 3000 Гц (3)

процессов и также определяет равновесную структуру образца. Поэтому при сопоставлении изменений свойств образца под влиянием этих двух факторов следует ожидать отсутствия полной эквивалентности роста внешнего давления снижению температуры образца. Это обстоятельство заметно проявляется при изучении изменения молекулярной подвижности полимеров при одновременном изменении давления и температуры.

На рис. 3 показаны кривые зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для ПХП от давления при постоянной частоте поля и различных температурах. Измерения диэлектрических параметров образца при одной и той же частоте поля обеспечивало условие постоянства времени релаксации кинетических элементов. Рост температуры приводит к росту молекулярной подвижности (время

релаксации диполей при этом уменьшается). Вместе с тем сужается и дипольно-релаксационный спектр (значение  $\epsilon_{\max}$  при этом должно расти) и также уменьшается дисперсия образца  $\Delta\epsilon$ . Для сохранения неизменным времени релаксации под действием давления оказалось необходимым увеличить его, поэтому максимум кривой зависимости  $\epsilon''$  от  $P$  при повышении температуры образца наблюдали при высоких давлениях. Однако при этом восстановления структуры образца, существующей в нем при  $18^\circ$ , не происходит. В этом можно убедиться, если заметить, что значения  $\epsilon_{\max}$  при  $40^\circ$  оказались больше этого значения при  $18^\circ$ , а также уменьшилось и значение  $\Delta\epsilon$ . Иначе говоря, при поддержании постоянной молекулярной

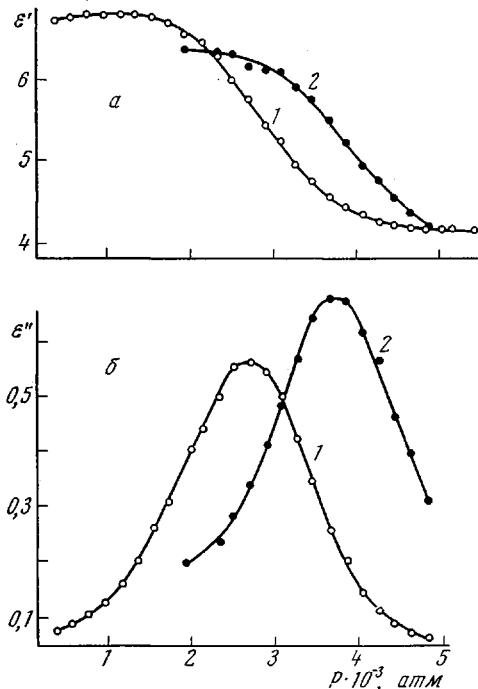


Рис. 3

Рис. 3. Кривые зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) от внешнего давления при  $300 \text{ гц}$  и температурах образца  $18^\circ$  (1) и  $40^\circ$  (2)

Рис. 4. Кривая зависимости внутреннего давления  $P_B$  для ПХП от температуры образца

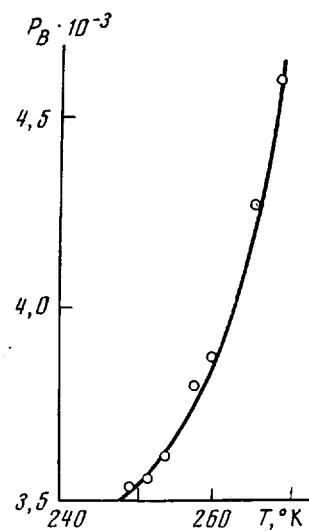


Рис. 4

подвижности полимера при разных температурах образца и под влиянием внешнего давления невозможно сохранить и его структуру неизменной.

Рост времени релаксации кинетических элементов полимеров от внешнего давления позволяет делать определенные заключения о механизме их переходных процессов. Действительно, такой процесс оказывается возможным, если произойдет расширение пределов области, занимаемой кинетическим элементом, с предоставлением этому элементу достаточного свободного пространства для реализации его новой ориентации. Опытные данные по зависимости  $\lg F_{\max}$  от  $P$  показали, что эта зависимость является линейной. Анализ зависимости этих двух величин позволил оценить значение внутреннего давления образца. Если представить эту зависимость в форме записи Вильямса

$$\left( \frac{\partial \lg f_{\max}}{\partial P} \right)_T = -F_1(T), \quad (1)$$

то можно получить

$$\lg f_{\max} = \lg f_{P_0} - \{F_1(T)(P - P_0) + F_2(T)\}, \quad (2)$$

где  $P_0$  — давление, определяющее скорость установления переходных процессов полимера, а  $F_2(T)$  — некоторая функция, зависящая только от температуры образца. Представление решения уравнения (1) в форме (2) (по Вильямсу) предполагает постоянство  $P_0$ , а  $F_2(T)$  как смещение частоты  $f_0$  от ее величины, получаемой при относительно высоких температурах, когда функция  $F_2(T)$  является пренебрежимо малой. Такая форма записи решения уравнения (1) не отражает физического смысла введенных в уравнение (2) величин. Так, показано, что значения  $P_0$  для  $\beta$ - и  $\alpha$ -процессов диэлектрической релаксации отличаются на порядок. В то же время известно, что с повышением температуры образца происходит плавный переход кинетических единиц от одних к другим. Поэтому  $P_0$  как давление, определяющее скорость установления переходных процессов и действующее эквивалентно внешнему давлению, но обусловленного какими-то внутренними силами, должно быть функцией температуры образца. Кроме того, можно показать, что при пренебрежимо малом значении  $F_2(T)$  все прямые графика зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $P$  должны пересекаться в одной точке с координатами  $f_{P_0}$  и  $P_0$ . Опытные данные, приведенные нами для одного вида бутадиен-нитрильного сополимера в работе [7], показали, что  $f_{P_0}$  для этого полимера оказывается порядка  $10^6 \text{ Гц}$ . Такое малое значение  $f_{P_0}$  трудно объяснимо и должно быть идентично со значением  $f_0$ , получаемым из кривых зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $1/T$ . Действительно, при  $P=0$  и  $T \rightarrow \infty$  значение  $\lg f_{\max}$  примет постоянное значение, так как из эксперимента известно, что  $F_1(T)$  с возрастанием температуры убывает и в пределе обращается в нуль. Из кривых зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $1/T$  известно, что при  $T \rightarrow \infty$  значение  $f_{\max}$  оказывается равным  $f_0$ , поэтому и по данным зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $P$  должно получаться при этих условиях значение  $f_0$ .

Из сказанного следует, что решение уравнения (1) удобнее записать в виде

$$\lg f_{\max} = \lg f_0 - F_1(T)[P - P_b(T)], \quad (3)$$

где  $f_0$  связано с  $f_{\max}$  формулой Аррениуса

$$f_{\max} = f_0 \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \quad (4)$$

В равенстве (3) значение  $P_b(T)$  и будет представлять собой внутреннее давление. Это давление определяется из графика зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $P$  как координата, при которой прямая этого графика пересекает прямую, параллельную оси абсцисс и пересекающую ось ординат при  $f=f_0$ . Последняя рассчитывается по данным зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $1/T$ . Это давление может быть определено также и по известной частоте  $(\lg f_{\max})_0$  (когда  $P=0$ ) и при использовании равенства (3)

$$P_b(T) = \frac{(\lg f_{\max})_0 - \lg f_0}{F_1(T)} \quad (5)$$

На рис. 4 показан график зависимости  $P_b(T)$  от  $T$  для ПХП по данным, приведенным на рис. 3, а также и в работе [3]. Величина  $\lg f_0$  по данным работы [1] равна 13,5. Как видно из рис. 4, величина  $P_b(T)$  постепенно растет, принимая для области высоких температур величину порядка  $10^4 \text{ атм}$ .

Физическая сущность внутреннего давления раскрыта в работах [8—10]. Это давление рассматривается с термодинамической точки зрения и связано с объемной плотностью свободной энергии. В этом случае давление представляет собой величину, усредненную по всему объему образца. Тогда выделение двух видов внутреннего давления, ответственных

за  $\beta$ - и  $\alpha$ -переходные процессы кинетических элементов вещества, окажется невозможным. Поэтому давления  $P_{\text{в}, \alpha}(T)$  и  $P_{\text{в}, \beta}(T)$  можно представить как результат взаимодействия кинетических элементов со средой и определить их как внутреннее давление активации диполей.

Расчет внутреннего давления с использованием модели Онзагера показан в работе [11]. В соответствии с результатами этой работы  $P_{\text{в}, \alpha}$  можно выразить соотношением

$$P_{\text{в}, \alpha} = - \frac{9(\varepsilon_0 - 1)}{4\pi(2\varepsilon_0 + 1)^2} \cdot \frac{\langle \mu \rangle^2}{r_0^6}, \quad (6)$$

где  $r_0$  — радиус выбранной сферической полости, вмещающей некоторое число  $z$  диполей, а  $\langle \mu \rangle$  — их средний дипольный момент. Если через  $g_0$  обозначить фактор их взаимодействия, причем

$$g_0 = \sum_{j=1}^z \langle \cos \delta_j \rangle, \quad (7)$$

то можно написать

$$\langle \mu \rangle = z\mu_0 g_0, \quad (8)$$

где  $\mu_0$  — дипольный момент отдельной молекулы. Величина  $P_{\text{в}, \alpha}$  при этом может быть представлена в виде

$$P_{\text{в}, \alpha} = g_0 P_{\text{в}, \beta}, \quad (9)$$

где

$$P_{\text{в}, \beta} = - \frac{9(\varepsilon_0 - 1)}{4\pi(2\varepsilon_0 + 1)^2} \cdot \frac{\mu_0^2}{r_{0,1}^6}, \quad (10)$$

где  $r_{0,1}$  — радиус отдельной молекулы, а  $r_0^3 = zr_{0,1}^3$ . По равенству (9) можно оценить фактор межмолекулярного взаимодействия  $g_0$ . Как видно по данным рис. 4, значение внутреннего давления  $P_{\text{в}, \alpha}$  с ростом температуры образца растет. При высоких температурах кривая должна изменить такой быстрый темп температурного роста и стремится к насыщению, в пределе принимая значение, равное  $P_{\text{в}, \beta}$ . В рассматриваемом случае фактор  $g_0$  должен принимать значения  $<1$ . Оценка  $g_0$  по данным диэлектрических параметров ПХП затрудняется тем, что сложно выделить оба процесса его диэлектрической релаксации. Поэтому, принимая  $P_{\text{в}, \beta} = 10^4$  атм, найдем, что  $g_0 = 10^{-4} P_{\text{в}, \alpha}$ ; тогда график зависимости  $g_0$  от  $T$  представится кривой, подобной кривой, изображенной на рис. 4, но с уменьшенным в  $10^{-4}$  раз масштабом оси ординат.

Таким образом, оценка действия внешнего давления на изменение свойств полимерных материалов возможна при установлении характера изменения параметров, определяющих структурные особенности вещества, под действием этого давления.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
3 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Петросян, Ш. Т. Егуртджян, Высокомолек. соед., A9, 64, 1967.
2. В. П. Петросян, А. В. Джанбарянц, Изв. АН АрмССР, серия химич. наук, 16, 421, 1963.
3. Ш. Т. Егуртджян, А. В. Джанбарянц, В. П. Петросян, Высокомолек. соед., A14, 2570, 1972.
4. J. O'Reilly, J. Polymer Sci., 47, 429, 1962.
5. R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
6. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 60, 1548, 1556, 1964.
7. Ш. Т. Егуртджян, В. П. Петросян, Высокомолек. соед., A16, 2041, 1974.
8. C. V. Suryanarayana, Indian J. Chem., 10, 713, 1972.
9. Д. С. Сандитов, Ж. физ. химии, 47, 1127, 1973.
10. Д. С. Сандитов, Г. М. Баргечев, Ж. физ. химии, 46, 2214, 1972.
11. В. П. Петросян, У. Руппельт, Докл. АН АрмССР, 58, 267, 1974.