

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 3

УДК 541.64:537.226

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ, ВНEDРЕННЫХ В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ

Стецовский А. П., Журавлева Л. А., Хазанов М. И.

Изучены диэлектрические свойства смесей хлорбензола, хлороформа и ацетонитрила с трансформаторным маслом и двумя дивинильными стереорегулярными каучуками молекулярной массой 8000 и 40 000 в диапазоне частот  $1-10^{10}$  Гц и в интервале температур  $-180 - +100^\circ\text{C}$ . Установлено, что в исследованных смесях наблюдаются процессы диэлектрической релаксации, аналогичные дипольно-групповым и кооперативным (дипольно-сегментальным) процессам в полимерах. Показано, что температурная зависимость времени релаксации кооперативных процессов в исследованных смесях подчиняется уравнению

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{U}{2RT_c} \ln \frac{T+T_c}{T-T_c} \right),$$

где  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $T_c$  – температура стеклования и  $U$  – энергия активации кооперативных процессов дипольной релаксации. Установлено, что значения  $U$  и  $\tau_0$  не зависят от концентрации полярных молекул в полимерной матрице, а определяются их физико-химической природой и строением.

В настоящее время существует представление, что в полимерах могут наблюдаться диэлектрически активные релаксационные процессы, обусловленные присутствием полярных молекул низкомолекулярных веществ, по своим закономерностям аналогичные процессам дипольно-групповой релаксации [1, 2]. В связи с тем, что такого рода исследованиям посвящено ограниченное количество работ, а также, учитывая, что исследования этих процессов могут внести существенный вклад в понимание механизмов релаксационных явлений в полимерах, нам представлялось целесообразным попытаться выяснить характер некоторых закономерностей релаксационного поведения таких систем и оценить зависимость параметров релаксационных процессов от химической природы и строения как молекул полимерной матрицы, так и внедренных в нее полярных молекул простых веществ. С этой целью мы провели исследования диэлектрических свойств смесей хлорбензола, хлороформа и ацетонитрила с трансформаторным маслом и двумя образцами дивинильного стереорегулярного каучука (СКД) с молекулярной массой  $8 \cdot 10^3$  (СКД-1) и  $40 \cdot 10^3$  (СКД-2). Характеристики изучавшихся веществ приведены в табл. 1, а составы смесей в табл. 2.

Исследования проводили на отечественных приборах «Янтарь», «Тангенс» и «Резонанс». Изучавшиеся смеси заливали в ячейки приборов и быстро охлаждали до температуры  $-180^\circ\text{C}$ , а затем в процессе нагревания со скоростью  $0,2-0,4\text{ град/мин}$  проводили измерения величин  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  на частотах  $1; 10; 10^2; 5 \cdot 10^4$  и  $10^8$  Гц. Некоторые из полученных зависимостей построены на графиках рис. 1.

Как видно из графиков рис. 1, *a*, в смесях трансформаторного масла с хлорбензолом обнаружено две области диэлектрической релаксации, во

**Таблица 1**  
**Физико-химические характеристики компонентов изучавшихся смесей**

Вещество	M	η при 50° С, пуазы	ρ, г/см³	Tc по данным ДТА, °К
Трансформаторное масло		8,3·10⁻²	0,86	182
СКД-1	(7–10)·10³	2,5·10²	0,92	173
СКД-2	40·10³	8·10³	0,92	173
Ацетонитрил	41	3,4·10⁻³ *	0,78	—
Хлорбензол	112	8,0·10⁻³ *	1,10	—
Хлороформ	119	5,6·10⁻³ *	1,49	—

\* Вязкость при 20° С.

**Таблица 2**  
**Состав и параметры релаксационных процессов исследованных смесей**

Матрица	Растворитель	Содержание растворителя, %	lg τ₂₀	Tc, °К	U, ккал/моль	lg τ₀
Трансформаторное масло	Хлорбензол	10	11,7	159	5,2	16
То же	»	20	11,6	147	5,6	16
»	»	40	11,6	138	5,5	16
СКД-1	Хлороформ	10	11,1	172	6,8	17
	Хлорбензол	3	10,3	169	5,5	15
	»	10	10,5	168	5,3	15
	»	30	10,9	157	5,0	15
	Хлороформ	10	11,4	156	8,2	18
	Ацетонитрил	3	11,0	156	8,5	18
СКД-2	Хлорбензол	30	11,0	160	4,8	15

всех остальных случаях — по одной. С целью выяснения характера релаксационных процессов из температурных зависимостей коэффициента диэлектрических потерь были определены температуры  $T_{\max}$ , соответствующие максимумам  $\varepsilon_2$  на разных частотах, и по полученным данным построены зависимости  $\lg \tau = \varphi(1/T_{\max})$ , некоторые из которых приведены на графиках рис. 2 ( $\tau = 1/2\pi f$ ).

Было установлено, что во всех случаях, за исключением низкотемпературных релаксационных процессов в смесях трансформаторное масло — хлорбензол, зависимости  $\lg \tau$  от  $1/T_{\max}$  являются нелинейными и могут быть описаны уравнением [3]

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{U}{2RT_c} \ln \frac{T+T_c}{T-T_c} \right), \quad (1)$$

где  $\tau_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $U$  — энергия активации и  $T_c$  — температура стеклования. Значения этих величин, характеризующие релаксационные процессы в изученных смесях и рассчитанные по экспериментальным данным, приведены в табл. 2; здесь же приведены вычисленные по уравнению (1) значения логарифмов времен релаксаций при 20° С ( $\tau_{20}$ ). Зависимости  $\lg \tau$  от  $1/T_{\max}$  для низкотемпературных процессов в смесях хлорбензол — трансформаторное масло могут быть удовлетворительно описаны прямыми линиями (рис. 2, б).

В связи с тем, что в чистом трансформаторном масле и каучуках в пределах чувствительности использованной аппаратуры каких-либо релаксационных процессов не обнаружено, наблюдавшиеся в смесях релаксационные процессы обусловлены присутствием в них полярных молекул

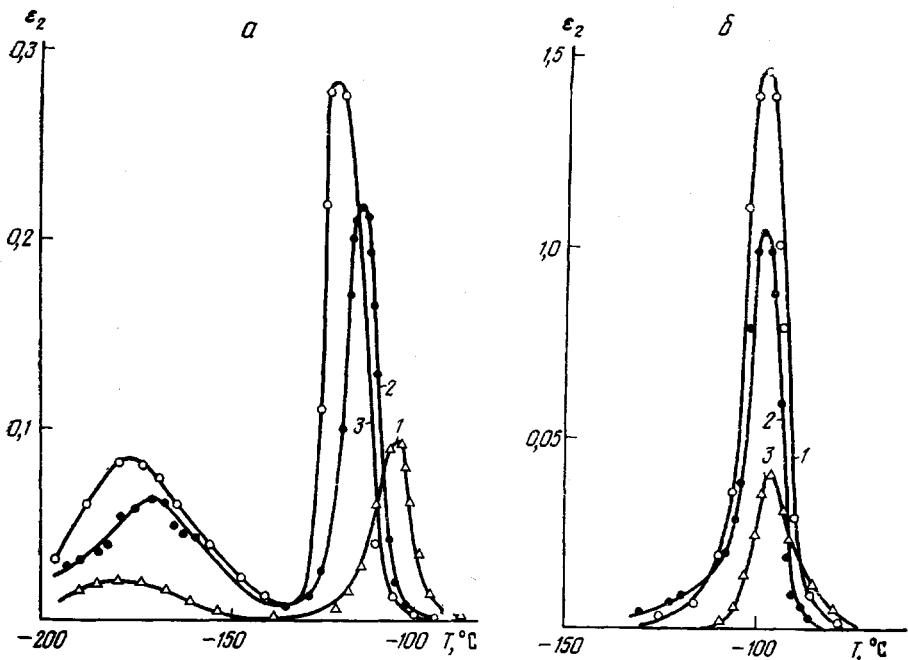


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента диэлектрических потерь на частоте 10 Гц смесей трансформаторного масла с 10 (1), 20 (2) и 40% хлорбензола (3) (а) и смесей СКД-1 с 10% хлороформа (1), 10% хлорбензола (2) и 3% ацетонитрила (3) (б)

хлорбензола, хлороформа и ацетонитрила. Это подтверждается также почти пропорциональным возрастанием максимумов  $\epsilon_2$  с увеличением содержания полярных компонентов в смесях.

Нелинейный вид зависимостей  $\lg \tau = \varphi(1/T_{\max})$  (рис. 2) свидетельствует о кооперативном характере наблюдавшихся релаксационных процессов, которые аналогичны дипольно-сегментальным релаксационным процессам в полимерах, так как проявляются при  $T > T_c$  и сопровождаются сильной дисперсией диэлектрической проницаемости.

Низкотемпературный релаксационный процесс в смесях трансформаторного масла с хлорбензолом в свою очередь представляется подобным дипольно-групповым релаксационным процессам в полимерах по величине энергии активации (5,4–6 ккал/моль), потому что проявляется при температурах ниже  $T_c$ , по соотношениям ширины и амплитуды максимумов  $\epsilon_2$  в сравнении с максимумами, соответствующими кооперативным процессам [1].

Существование двух типов релаксационных процессов в смесях трансформаторного масла с хлорбензолом, в молекуле которого исключена возможность внутреннего вращения, может быть объяснено только существованием двух типов диэлектрически активных переходов, в результате которых происходит изменение направления дипольного момента молекулы хлорбензола: некооперативного перехода, когда изменение направления дипольного момента не сопровождается изменениями в расположении ближайших соседей, и кооперативного, когда изменение направления дипольного момента связано с соответствующей перестройкой в расположении ближайших соседей.

Тот факт, что два типа релаксационных процессов наблюдаются только в смесях хлорбензола с трансформаторным маслом и не обнаружены в смесях хлорбензола с СКД, хлороформа с трансформаторным маслом и в других, свидетельствует о том, что для осуществления переходов некоопе-

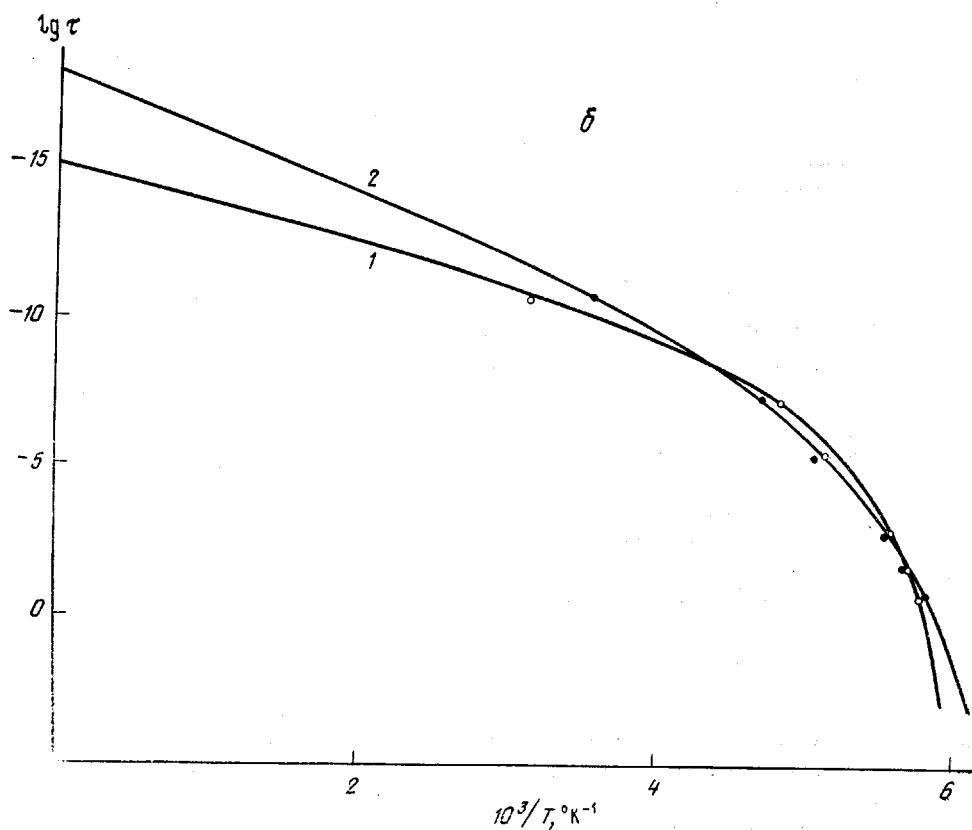
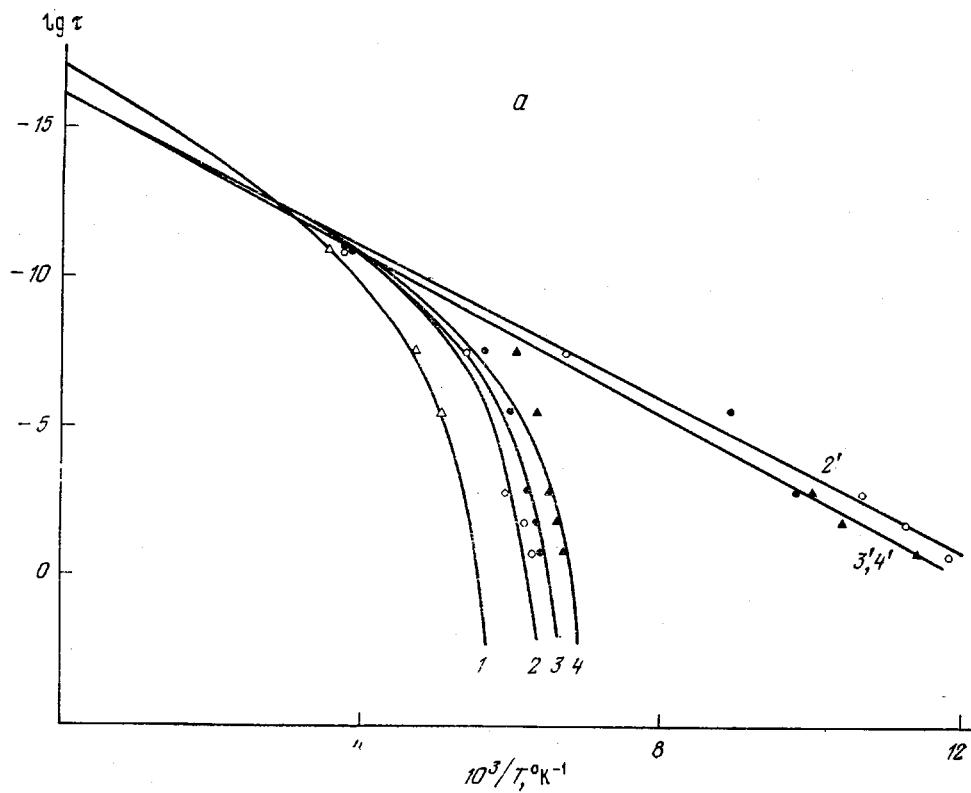


Рис. 2. Температурная зависимость времени дипольной релаксации в смесях трансформаторного масла с 10% хлороформа (1), 10 (2, 2'), 20 (3, 3') и 40% хлорбензола (4, 4') (а) и в смесях СКД-1 с 10% хлорбензола (1) и 10% хлороформа (2) (б)

ративного типа необходимо выполнение некоторых условий (существование «пустот», «дырок» и т. п.), которые определяются физико-химическим строением не только полярной молекулы, но и самой матрицы, а также характером внутри- и межмолекулярных взаимодействий в системе.

Как можно видеть из данных табл. 2, в пределах исследованных концентраций низкомолекулярных компонентов с увеличением их содержания температура стеклования смесей плавно понижается, а величины  $\tau_0$  и  $U$  при этом остаются неизменными. В то же время, сопоставляя значения  $\tau_0$  и  $U$ , вычисленные для смесей хлорбензол — трансформаторное масло ( $\tau_0=10^{-16}$ ), хлорбензол — СКД ( $\tau_0=10^{-15}$ ) и СКД с хлорбензолом, хлороформом и ацетонитрилом, можно видеть зависимость этих величин от химической природы и строения полярной молекулы и полимерной матрицы.

Следует также обратить внимание на отсутствие связи между молекулярной массой, размерами полярных молекул и вязкостью системы, с одной стороны, и значениями времен релаксации при достаточно высоких температурах (в пределе при  $T \rightarrow \infty$ ) — с другой, предсказываемой известным уравнением Дебая  $\tau = 4\pi\eta a^3/3kT$ . Например, в смесях хлорбензола с СКД, несмотря на изменение вязкости более чем в 40 раз, величины времен релаксации  $\tau_{20}$  и  $\tau_0$  не изменяются, в то же время значения  $\tau_0$  и  $\tau_{20}$  для смесей хлороформа и ацетонитрила с СКД оказываются одинаковыми, хотя молекулярная масса молекул хлороформа в 2 раза больше, чем ацетонитрила, а в смесях хлороформа и хлорбензола, имеющих почти одинаковые молекулярные массы, величины  $\tau_{20}$  отличаются в 10, а  $\tau_0$  — в 1000 раз.

Центральный научно-исследовательский  
институт научно-технической информации  
и технико-экономических исследований

Поступила в редакцию  
14 III 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1977.
2. Г. А. Лущекин, В. В. Сурова, В. Д. Воробьев, М. Л. Доброхотова, Л. И. Емельянова, Е. Г. Шкурова, Высокомолек. соед., Б17, 159, 1975.
3. А. П. Стетсовский, Высокомолек. соед., А17, 1903, 1975.

---

#### THE STUDY OF THE PROCESSES OF DIELECTRIC RELAXATION OF THE POLAR MOLECULES INTRODUCED INTO A POLYMERIC MATRIX

*Stetsovsky A. P., Zhuravleva L. A., Khazanov M. I.*

#### Summary

The dielectric properties of the mixtures of chlorobenzene, chloroform and acetonitrile with transformator oil and two di vinyl stereoregular rubbers of the molecular mass of 8000 and 40 000 have been studied in the frequency range 1— $10^{10}$  Hertz and in the temperature range 180—100°C. It has been found that in the mixtures investigated the processes of dielectric relaxation are observed analogous to those of group and cooperative (dipolar-segmental) in polymers. It is shown that the temperature relationship of the relaxation time of cooperative processes submits to the equation:

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{U}{2RT_g} \ln \frac{T+T_g}{T-T_g} \right)$$

where  $\tau_0$  is preexponential multiplier,  $T_g$  is glass temperature and  $U$  is the activation energy of the dipolar relaxation cooperative processes. It has been found that the values  $\tau_0$  and  $U$  do not depend on the concentration of polar molecules in the polymeric matrix, and are defined by their physicochemical nature and structure.

---