

УДК 541.64:536.7:537.226

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ
РЕЛАКСАЦИЮ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЙ КАУЧУК – ПОЛИЭТИЛЕНИМИН**

Колесов И. С.

Показано, что расслоению системы бутадиен-стирольный каучук – полиэтиленимин, происходящему в области малых концентраций полиэтиленамина (0,2 вес. %), соответствуют минимумы на концентрационных зависимостях удельного объемного сопротивления ρ и диэлектрической проницаемости ϵ . При 3 вес. % полиэтиленамина и выше наблюдается аномальное возрастание ρ по сравнению с ρ исходного каучука, сопровождающееся сильным увеличением низкочастотной дисперсии ϵ и появлением дополнительных максимумов на термограмме токов термостимулированной деполяризации, обусловленных множественностью релаксационных процессов в полиэтиленимине и эффектами на границе фаза – матрица.

В работе [1] было показано, что композиции бутадиен-стирольного каучука (БСК) с полиэтиленимином (ПЭИ), содержащие от 5 до 10 вес. % ПЭИ, имеют удельное объемное сопротивление постоянному току ρ на 1,5–2 десятичных порядка выше, чем у исходного каучука. Так как для ПЭИ нами получены гораздо более высокие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 8,0$) и электропроводности ($\gamma = 1/\rho \approx 3 \cdot 10^{-6}$ См/м), чем для БСК ($\epsilon \approx 2,37$; $\gamma \approx 1 \cdot 10^{-12}$ См/м), то при смешении ПЭИ и БСК следовало ожидать снижения ρ . Поэтому аномальное возрастание ρ композиций БСК – ПЭИ представляет интерес как с практической, так и с научной точки зрения.

Настоящая работа посвящена изучению электрофизическими методами БСК, ПЭИ и их композиций с целью получения информации о процессах релаксации и электропроводности и их корреляции со структурными изменениями, происходящими в этих материалах.

Диэлектрическую релаксацию изучали с помощью температурно-частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости и методом токов термостимулированной деполяризации (ТСД). Измерения $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ проводили в интервале 200–370 К и частот 20– 10^7 Гц с помощью мостов емкостей «ORION 1471/S», Р-589 и измерителя добротности Е-47. Термограммы токов ТСД получены при линейном нагревании со скоростью $\sim 0,025$ град./с образцов, предварительно поляризованных при 343 К в течение 30 мин в электрическом поле напряженностью $E = 350$ кВ/м. ρ определяли по трехэлектродной схеме при $E = 100$ кВ/м и 295–373 К; отсчет величины тока производили через 900 с после приложения электрического поля. Токи утечки при определении ρ и токи ТСД регистрировали с помощью электрометрических вольтметров ВК2-16, В7-30 и графо-построителя типа Н-306.

Исследовали БСК марки СКС-30 АРПД, ПЭИ с $M \cdot 10^4$ и их смеси, содержащие 0,02; 0,05; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,9; 4,8 и 9,1 вес. % ПЭИ. Смеси получали на вальцах при комнатной температуре. На образцы, отпрессованные при 420 К в виде пластин толщиной 1 мм, наносили электроды из алюминиевой фольги с диаметром 25 мм.

Морфологию образцов контролировали с помощью растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-35». Для наблюдений использовали сколы, полученные в жидком азоте, которые покрывали слоем золота толщиной 100 Å методом катодного распыления в вакууме.

На термограммах токов термостимулированной деполяризации БСК и ПЭИ (рис. 1, кривые 1, 2) хорошо видны α -, δ - и α' -, β -максимумы соответственно. Появление α , α' -максимумов по всей вероятности обусловлено дипольно-сегментальными процессами в каучуке ($T_\alpha = 221$ К) и ПЭИ

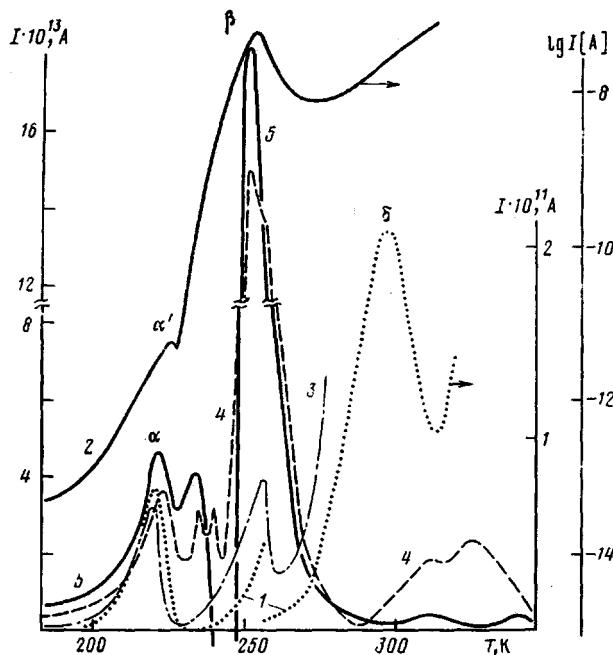


Рис. 1. Термограммы токов термоактивированной деполяризации БСК (1), ПЭИ (2) и их композиций, содержащих 0,2 (3), 4,8 (4) и 9,1 вес.% ПЭИ (5)

($T_{\alpha'}=226$ К), о чём говорит удовлетворительное согласование T_{α} и $T_{\alpha'}$ с температурами стеклования БСК (218 К) и ПЭИ (223 К), полученными калориметрическим, а для БСК и диэлектрическим (220 К) методами. Энергии активации α - и α' -процессов, рассчитанные по методу начального наклона тока ТСД [2], составляют ~ 62 и 70 ± 10 кДж/моль соответственно. Природа β -максимума ПЭИ ($T_{\beta} \approx 256$ К) пока не вполне ясна, однако он, по-видимому, не связан с дипольной поляризацией, так как высота β -максимума слабо и явно нелинейно зависит от величины поляризующего поля. Наличие зависимости площади δ -максимума ($T_{\delta} \approx 297$ К) БСК от толщины образца и отсутствие соответствующих максимумов на кривых $\operatorname{tg} \delta(T, f)$ свидетельствуют о том, что он обусловлен релаксацией пространственного заряда.

На термограммах ТСД и зависимостях $\operatorname{tg} \delta(T, f)$ всех исследованных композиций хорошо проявляет себя α -процесс каучука-матрицы, причем параметры α -релаксации и площадь α -максимума мало изменяются по отношению к исходному БСК.

Начиная с концентрации ПЭИ в смеси 0,2 вес.% на термограммах композиций (рис. 1, кривые 3–5) появляется максимум при 256 ± 5 К. Положение максимума на шкале температур и увеличение его площади с ростом концентрации ПЭИ позволяют связать его с β -процессом в ПЭИ-фазе. Увеличение концентрации ПЭИ ($c_{\text{ПЭИ}}$) от 0,2 до 9,1 вес.% приводит к возрастанию рассчитанной по площади β -максимума поверхностной плотности зарядов, связанных с β -процессом, с $5 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ Кл/м². Подобные максимумы проявляются и на зависимостях $\operatorname{tg} \delta(T, f)$, причем наблюдается хорошее согласование температур β -релаксационного перехода, определенных методом ТСД и с помощью зависимостей $\operatorname{tg} \delta(T, f)$. Например, для композиций, содержащих 4,8 и 9,1 вес.% ПЭИ, по данным ТСД $T_{\beta}=255$ и 252 К, а по данным диэлектрического метода $T_{\beta}=257$ и 254 К соответственно. Каждущаяся энергия активации β -процесса, определенная диэлектрическим методом, для этих композиций составляет ~ 140 кДж/моль.

Появление β -максимумов на термограммах ТСД и кривых $\operatorname{tg} \delta(T, f)$ композиций БСК – ПЭИ с $c_{\text{ПЭИ}} > 0,2$ вес.% следует, очевидно, связывать с расслоением системы на фазу и матрицу. Такой вывод согласуется с результатами исследования композиций БСК – ПЭИ методом растровой

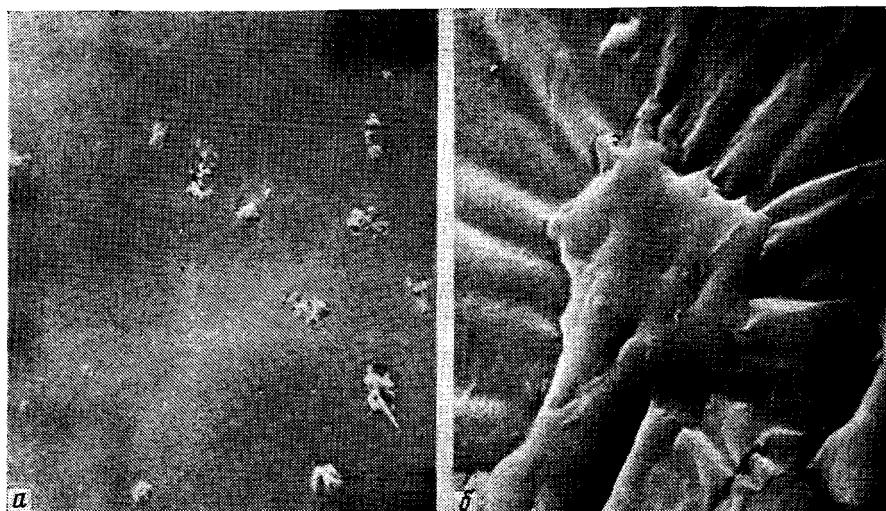


Рис. 2. Микрофотографии сколов композиций БСК – ПЭИ, содержащих 1,0 (а) и 9,1 вес.% ПЭИ (б). $\times 2000$

электронной микроскопии, которые указывают на выделение ПЭИ в фазу уже при малых концентрациях (рис. 2, а). С увеличением концентрации ПЭИ растет размер включений, причем при достаточно больших концентрациях включения приобретают продолговатую форму (рис. 2, б).

Для композиций с $c_{\text{ПЭИ}} > 1$ вес.% на термограммах ТСД появляется еще одна область релаксации, занимающая промежуточное положение между α - и β -максимумами (225–250 K). Максимум, возникающий в этой области, по всей вероятности связан с α' -процессом в ПЭИ-фазе. В пользу такого отнесения свидетельствует температурное положение обсуждаемого максимума и рост его интенсивности с увеличением концентрации ПЭИ. При уменьшении концентрации ПЭИ наблюдается смещение $T_{\alpha'}$ в область более высоких температур (на 20–25 K в зависимости от концентрации ПЭИ), что свидетельствует о затруднении процесса α' -релаксации в ПЭИ-фазе при уменьшении размеров последней.

Ввиду резкого отличия γ и ε БСК и ПЭИ в процессах поляризации и деполяризации их композиций заметную роль должен играть эффект Максвелла – Вагнера. Как показано в работе [2], этот эффект может оказывать влияние не только на величину, но и на знак тока ТСД. Этим, по-видимому, объясняется появление на термограммах ТСД ряда композиций аномальных отрицательных токов. Область, в которой они наблюдаются, лежит в узком температурном интервале между α' - и β -максимумами (рис. 1, кривая 5). В системе БСК – ПЭИ эффект Максвелла – Вагнера очевидно проявляется еще в резком увеличении дисперсии ε в области низких частот при увеличении концентрации ПЭИ, как это видно из рис. 3.

При $c_{\text{ПЭИ}} \approx 4–9$ вес.% на термограммах ТСД наблюдается резкое подавление δ -максимума каучука. Механизм этого явления пока неясен, однако следует особо отметить корреляцию между снижением площади δ -максимума и аномальным превышением ρ композиций над ρ исходного БСК (рис. 1, 4).

Значительный интерес, на наш взгляд, представляет аномальное поведение концентрационных зависимостей ε и ρ в области малых концентраций ПЭИ. Как видно из рис. 3, введение полярного ПЭИ в неполярной БСК при малых концентрациях ПЭИ ($\leq 0,2$ вес.%) приводит к уменьшению ε , хотя в статистических смесях диэлектриков увеличение концентрации полярной компоненты должно приводить к монотонному возрастанию ε . Последнее наблюдается и для системы БСК – ПЭИ при $c_{\text{ПЭИ}} > 1$ вес.%. Снижение ε в системе БСК – ПЭИ хорошо коррелирует со снижением ρ (рис. 4, кривая 1) и может быть объяснено уменьшением

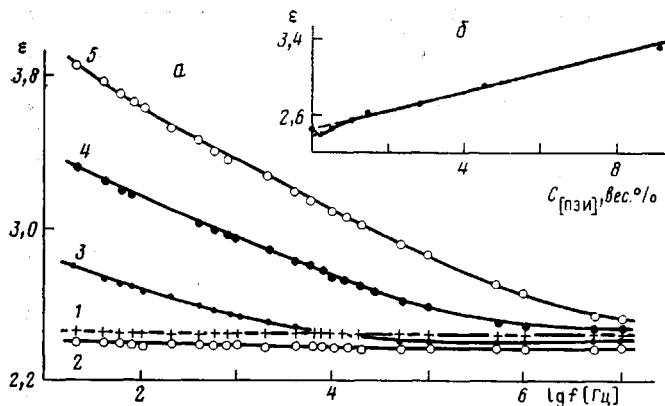


Рис. 3

Рис. 3. Частотные зависимости ε БСК (1) и его композиций с ПЭИ, содержащих 0,2 (2); 1,0 (3); 4,8 (4) и 9,1 вес.% ПЭИ (5) (а) и концентрационная зависимость ε на частоте 1 кГц при 297 К (б)

Рис. 4. Концентрационные зависимости ρ системы БСК – ПЭИ при 298 (1), 325 (2) и 373 К (3). с – концентрация ПЭИ

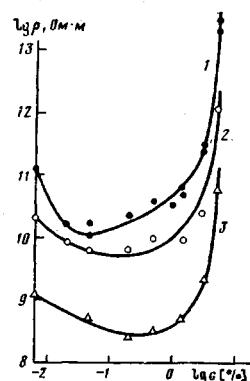


Рис. 4

плотности композиций [1] в области малых концентраций ПЭИ, которое, очевидно, вызвано разрыхлением каучуковой матрицы в результате растворения в ней ПЭИ.

Минимумы на концентрационных зависимостях ε и ρ , вероятно, можно связать с пределом растворимости ПЭИ в БСК при данных температуре и давлении. Значительный рост ρ композиций при дальнейшем увеличении концентрации ПЭИ мы связываем с выделением ПЭИ в фазу и захватом носителей заряда глубокими ловушками на возникающих в результате расслоения границах раздела [3]. С предложенным объяснением появления минимума на концентрационной зависимости ρ хорошо согласуется его смещение в область более высоких концентраций ПЭИ при увеличении температуры экспериментов, как это видно из рис. 4.

В заключение автор благодарит Е. В. Лебедева и В. П. Привалко за плодотворное обсуждение результатов, Г. Г. Пащенко и Е. И. Великую за помощь при проведении измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесов С. Н., Онищенко З. В., Токарь Е. И., Колесов И. С., Кутянина В. С., Музыченко Т. Н. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 24. Киев. 1985. С. 32.
2. Ван Тюрнхаут Й. // Электреты/Под ред. Сесслера Г. М., 1983. С. 105.
3. Колесов И. С., Колесов С. Н. // Тез. докл. V Респ. конф. по высокомолек. соед. Киев, 1984. С. 87.

Днепропетровский металлургический
институт им. Л. И. Брежнева

Поступила в редакцию
29.X.1985

INFLUENCE OF PHASE SEPARATION ON DIELECTRICAL RELAXATION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE BUTADIENE-STYRENE RUBBER – POLYETHYLENE IMINE SYSTEM

Kolesov I. S.

Summary

The correspondence of minima on the concentrational dependences of the specific volume resistance ρ and dielectrical capacity ε to phase separation of the butadiene-styrene rubber – polyethylene imine system proceeding in the region of small concentrations of polyethylene imine (0.2 weight %) is shown. Beginning with 3 weight % of polyethylene imine the anomalous increase of ρ comparing with ρ of initial rubber is observed being accompanied by the essential increase of the low-frequency dispersion of ε and appearance of additional maxima on the thermogram of the thermostimulated depolarization currents related with multiplicity of relaxational processes in polyethylene imine and phase-matrix boundary effects.