

УДК 541.64:539.199

Изо-СОСТОЯНИЯ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

© 1997 г. В. П. Петросян

Ереванский государственный университет. Физический факультет
375049 Ереван, ул. А. Манукяна, 1

Поступила в редакцию 10.01.96 г.
Принята в печать 24.06.96 г.

Рассматриваются состояния полихлоропрена с одинаковой молекулярной подвижностью. Показано, что параметры всех эквивалентных изо-состояний исследованного каучука одинаковы и не зависят от способов их получения. Установлена связь между температурой и давлением для различных групп изо-состояний образца.

Комбинацией пар температуры и давления можно достичь совокупности состояний образца с одинаковой молекулярной подвижностью. Эти состояния получаются двумя способами: при ступенчатом изменении давления и непрерывном температурном режиме, а также при ступенчатом изменении температуры и непрерывном изменении давления. Между действиями этих внешних факторов на образец существует принципиальное различие. Если температура изменяет как кинетическую, так и потенциальную энергию молекул системы, то давление влияет лишь на их потенциальную энергию. Это различие может отразиться при формировании изо-состояний системы. Между температурой и давлением устанавливается определенная форма связи, которая может изменяться при переходе от одной группы изо-состояний к другой. Определение вида связи между температурой и давлением при получении различных изо-состояний системы позволит установить природу процессов, определяющих некоторые динамические свойства вещества.

Решение указанных вопросов по опытным данным, полученным для полихлоропрена методом диэлектрических потерь, дающим широкую информацию о молекулярной подвижности вещества, входит в задачу настоящей работы.

Каждая группа эквивалентных изо-состояний вещества может быть охарактеризована определенной молекулярной подвижностью κ , которая принимается равной обратному значению времени релаксации его кинетических элементов. Из теории динамической поляризации вещества [1–3] следует, что κ определяется частотой максимума f_m фактора диэлектрических потерь ϵ'' :

$$\kappa = \frac{1}{\tau_b(T, p)} = 2\pi f_m,$$

где $\tau_b(T, p)$ является наиболее вероятным временем молекулярной релаксации.

При изменении температуры и при заданной частоте внешнего поля f значение κ выражается как

$$\kappa = \frac{1}{\tau_b(T_m, p)} = 2\pi f,$$

(T_m – температура максимума фактора диэлектрических потерь).

При изменении ϵ'' с давлением и при заданной частоте поля значение молекулярной подвижности κ определяется равенством

$$\kappa = \frac{1}{\tau_b(T, p_m)} = 2\pi f,$$

где p_m – давление, отвечающее максимуму фактора диэлектрических потерь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости полихлоропрена от температуры при частоте 200 Гц и разном давлении. Видно, что максимальные значения фактора диэлектрических потерь, т.е. величины ϵ''_m , а также значения ϵ'_m , соответствующие условиям максимума кривых рис. 1б, одинаковы для всех таких состояний образца. На рисунке все изо-состояния образца выделены кружочками.

На рис. 2 представлены зависимости диэлектрических параметров ϵ' и ϵ'' полихлоропрена от давления при разных температурах и частоте 200 Гц. На рис. 2а виден первоначальный рост диэлектрической проницаемости образца ϵ' с увеличением внешнего давления. При высоких давлениях величина ϵ' начинает уменьшаться до значения ϵ_∞ . При этом происходит структурирование образца под

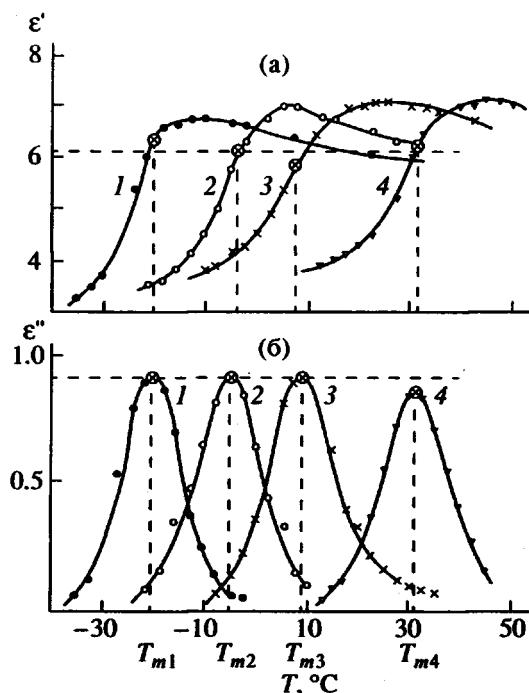


Рис. 1. Зависимость ϵ' (а) и ϵ'' (б) от температуры полихлорпрена при частоте 200 Гц и давлениях 400 (1), 1428 (2), 2456 (3) и 4488 атм (4). Кружочками обозначены координаты изо-состояния образца.

действием давления. Кривые на рис. 2б обладают максимумом при некотором давлении p_m . Повышение температуры смещает эти кривые в область высоких давлений. Происходит почти параллельное смещение кривых, а их ширина практически не изменяется. На рис. 2 координаты изо-состояний также выделены кружочками. Видно, что параметры изо-состояний исследованного каучука также остаются неизменными. Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что параметры изучаемых эквивалентных изо-состояний не изменяются при разных способах их достижения.

Между температурой и давлением одной и той же группы изо-состояний существует взаимосвязь. Ее можно установить при помощи данных рис. 1 и 2 для одного вида изо-состояний. Более широкую информацию о связи указанных величин можно получить из частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь. В работе [4] приведены результаты опытов, относящиеся к полихлорпрену, а также зависимости $\lg f_m$ от давления при разных температурах образца. По этим данным можно построить зависимость температуры максимума от давления при одной и той же частоте f_m . Такие графики приведены на рис. 3. Видно, что температура растет с увеличением давления. С уменьшением молекулярной подвижности кривые смещаются в область высоких давлений, а их

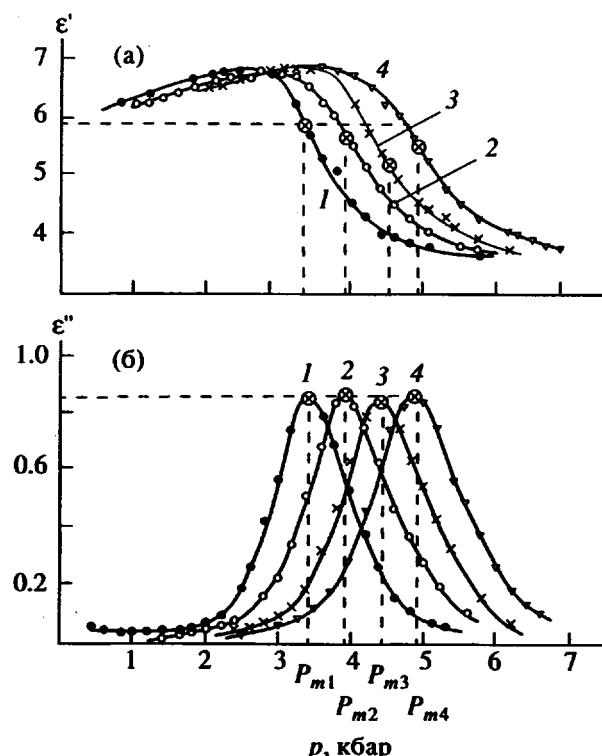


Рис. 2. Зависимость ϵ' (а) и ϵ'' (б) от давления при частоте 200 Гц и $T = 22$ (1), 26.5 (2), 30 (3) и 35.5°C (4).

наклон к оси абсцисс уменьшается. Изменение температуры с повышением давления близко к линейному.

Если построить зависимость $(\partial T / \partial p)_{f_m}$ от $\lg f_m$, то получится прямая, приведенная на рис. 4. Такая прямая соответствует данным, полученным ранее для полиметилакрилата [5]. Последнее по-

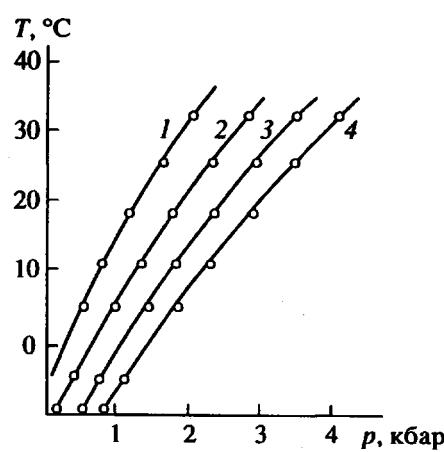


Рис. 3. Зависимость температуры от давления в точке максимума при $\lg f_m = 5$ (1), 4 (2), 3 (3) и 2 (4).

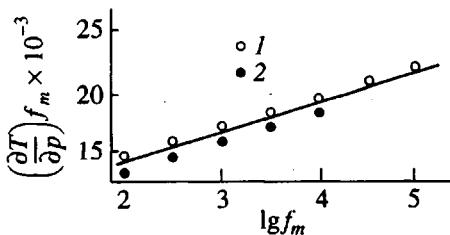


Рис. 4. Зависимость $(\partial T / \partial p)_{f_m}$ от $\lg f_m$ для полихлоропрена (1) и полиметилакрилата (2) [5].

казывает, что связь между температурой и давлением для одного и того же изо-состояния полихлоропрена аналогична наблюдаемой и для других полимеров.

Аналитическую взаимосвязь между температурой и давлением для одной и той же группы эквивалентных изо-состояний системы можно получить с помощью уравнения Аррениуса с применением для энергии активации формулы Фогеля [6]

$$U = \frac{U_0 T}{T - T_{c,p}}$$

Здесь U_0 – постоянная, характеризующая энергию активации переходного процесса для жидкого состояния вещества, а $T_{c,p}$ – температура, при которой время релаксации τ принимает предельно высокие значения. Эта температура близка к температуре стеклования образца, увеличивающаяся с ростом давления по закону [7]:

$$T_{c,p} = T_c + \delta p$$

(T_c – температура стеклования при отсутствии внешнего давления, а δ – некоторый коэффициент).

Из приведенных соотношений можно получить равенство

$$T = T_c + \frac{T_0}{\ln \frac{\tau}{\tau_0}} + \delta p,$$

где

$$T_0 = U_0/k$$

Отсюда, а также по данным рис. 4 получим

$$(\partial T / \partial p)_t = \delta = a + b \ln f_m = a - b \ln \tau$$

(a и b – постоянные).

Подставляя последнее соотношение в равенство, полученное для температуры T изо-состояния образца, найдем

$$T = T_c + \frac{T_0}{\ln \frac{\tau}{\tau_0}} + (a - b \ln \tau)p$$

Эта формула связывает температуру и давление для разных изо-состояний образца. Видно, что взаимосвязь между T и p близка к линейной (рис. 3). Наклон полученных прямых уменьшается с увеличением времени релаксации. При этом также уменьшается постоянная, определяемая по точке пересечения графика с осью ординат.

Таким образом, экспериментальные исследования молекулярной подвижности полихлоропрена методом диэлектрических потерь показали, что параметры изо-состояний образца остаются неизменными при разных способах их достижения, взаимосвязь между температурой и давлением, определяющих данное изо-состояние образца, линейная, а угол наклона зависимости температуры от давления уменьшается с понижением молекулярной подвижности полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
- Fuoss R., Kirkwood J. // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 63. P. 385.
- Петросян В.П. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 4. С. 761.
- Ёгуртджян Ш.Т., Джанбарянц А.В., Петросян В.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2570.
- Williams G. // Trans. Farad. Soc. 1964. V. 60. P. 1548.
- Vogel H. // Z. Phys. 1921. B. 22. S. 645.
- Heydemann P. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1964. B. 195. № 2. S. 122.

Isostates of Chloroprene Rubber

V. P. Petrosyan

Department of Physics, Yerevan State University,
ul. A. Manukyan 1, Yerevan, 375049 Armenia

Abstract—The states of polychloroprene with equal molecular mobilities (isostates) were studied. It was shown that parameters of all the equivalent isostates of the rubber studied were the same, independently of the methods of their preparation. A correlation between the temperature and pressure is established for the various groups of isostates of a given sample.