Изв. АН Армянской ССР, Физика, 13, 65—71 (1978)

ИЗУЧЕНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

Ш. Т. ЁГУРТДЖЯН, В. П. ПЕТРОСЯН

На основе экспериментальных данных по диэлектрическим параметрам одного из видов бутадиен-нитрильных сополимеров (СКН-26) изучено изменение состояния аморфного полимера под действием высоких давлений. Установлено, что размеры кинетических единиц полимеров растут с ростом внешнего давления.

Введение

Молекулярная подвижность аморфных полимеров для области высоких температур определяется смещениями диполей внутри локальных объемов вещества. Ввиду однородности структуры его жидкого состояния дипольно-релаксационный спектр является узким, а диэлектрические параметры оказываются близкими к дебаевским формулам. Охлаждение образца создает области неоднородности плотности образца, возрастает его вязкость и диполи попадают в различные условия. При этом растут области кооперативных переходов, а при некоторой температуре в образце „замораживается" структура, соответствующая структуре образца при более высоких температурах [1—4]. Стеклование жидкости можно осуществить и под действием давления [5]. Однако между действиями давления и температуры на изменение свойств аморфного вещества существуют принципиальные различия [6], одним из которых является рост температуры стеклования образца с возрастанием внешнего давления [7]. Целью настоящей работы является изучение кинетики стеклования полимеров, установление природы изменения межмолекулярных взаимодействий и оценка зависимости размеров кинетических единиц исследуемого вещества от величины внешнего давления P.

Методика измерений. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В качестве объекта исследования был выбран блок-сополимер бутадиен-нитрильного каучука СКН-26. Методика измерений диэлектрических параметров образца под действием давления описана в работах [7, 8].

Опытные данные по исследованию молекулярной подвижности кинетических элементов полимеров методом диэлектрических потерь показали, что зависимость логарифма частоты максимума ($\lg f_m$) фактора диэлектрических потерь от температуры графически представляется кривой [9], которую можно объяснить как результат темпера-

турного изменения кинетических единиц [10]. Величина $\lg f_m$ при не очень высоких давлениях зависит линейно от P и записывается в виде [11, 8]

$$\lg f_m = \lg f_{P_0} - \{F_1(T)(P - P_0) + F_2(T)\}. \quad (1)$$

Здесь $F_1(T)$ и $F_2(T)$ являются функциями, зависящими только от температуры образца, а P_0 — некоторое давление, характеризующее скорость установления переходных процессов в полимерах.

Величину $F_1(T)$ можно представить в виде

$$F_1(T) = \frac{ZV_0}{kT}, \quad (2)$$

где Z — число элементов, входящих в состав кинетической единицы, а V_0 — объем одного такого элемента. Для области небольших давлений Z слабо меняется с давлением. Однако с ростом давления оно должно меняться существенно; тогда зависимость $\lg f_m$ от P станет криволинейной. Зависимость Z от P можно оценить также из данных для функции $F_1(T)$ при сохранении в образце с изменением температуры и давления одной и той же молекулярной подвижности. В этом случае $F_1(T)$ будет определяться как значением T, так и величиной P, так как входящая в эту функцию величина Z определяется температурой T_c стеклования образца, зависящей от величины внешнего давления.

Для нахождения общих закономерностей изменения диэлектрических параметров полярного полимера в зависимости от внешних условий нами измерены значения действительной $\varepsilon'(\omega)$ и мнимой $\varepsilon''(\omega)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости сополимера СКН-26 от давления при различных температурах образца и частотах внешнего поля. Некоторые данные для этого полимера приводятся в работе [12], с которыми наши данные находятся в хорошем согласии.

На рис. 1 приводятся кривые зависимости $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ от давления P для исследованного нами каучука при частоте поля 20 *гц* и температурах образца 0, 5,5, 10, 15, 21,5 и 26,5°С. Аналогичные данные при указанных температурах получены также при частотах 200 и $2 \cdot 10^3$ *гц*. Обращает на себя внимание факт существования максимума кривых зависимости $\varepsilon''(\omega)$ от давления (эффект, эквивалентный действию температуры) и его смещение в область высоких давлений с нагреванием образца. По-видимому, нельзя считать оправданным установление связи частоты максимума ω_m приведенных кривых (так же, как и кривых температурной зависимости этих параметров полимеров) с временем релаксации диполей, так как при этих условиях изменяются и параметры, характеризующие ширину дипольно-релаксационного спектра. Однако его появление, тем не менее, обусловлено существованием запаздывающей поляризации диполей в образце и его постепенным выключением из процесса поляризации в области высоких давлений. Времена релаксаций диполей возрастают настолько, что диполи не успевают следовать за изменениями

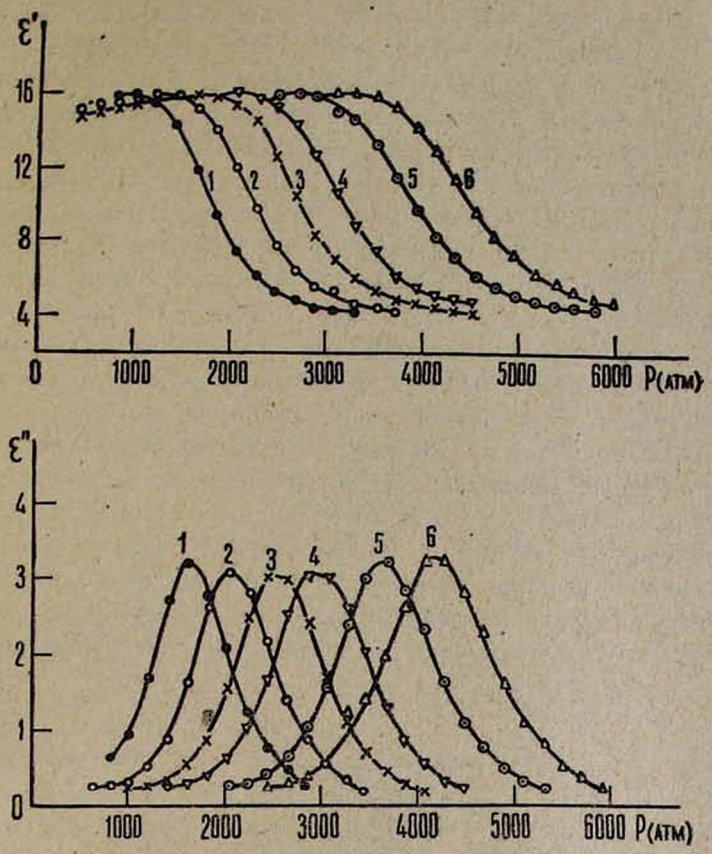

Рис. 1.

напряженности поля при данной частоте. Возрастание температуры образца приводит к повышению молекулярной подвижности, поэтому и максимум приведенных кривых наблюдается в области высоких давлений. Однако полной компенсации действия температуры при этом не происходит, так как на приведенных кривых наблюдается общая тенденция роста величины ε''_m с ростом температуры образца. Значение ε''_m определяется как значением дисперсии вещества $\Delta\varepsilon$ (где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$, ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ — диэлектрическая проницаемость образца при сверхвысоких частотах), так и параметром α, характеризующим ширину спектра. Рост величины ε''_m связан с сужением спектра, имеющим место при нагревании образца, и повышением степени однородности его структуры. Очевидно, при данных условиях действие температуры преобладает над действием давления.

Из приведенных на рис. 1 данных следует еще одна особенность — ширина кривых при разных температурах образца. Последняя не связана с шириной дипольно-релаксационного спектра, информацию о которой может дать лишь кривая частотной зависимости $\varepsilon''(\omega)$ при данных

значениях температуры образца и внешнего давления. Как видно из кривых рис. 1, с повышением температуры кривая зависимости $\varepsilon''(\omega)$ от P охватывает большую площадь рисунка. Это может быть понято при учете конкурирующих действий температуры и давления. С повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекул системы и убывает потенциальная энергия их взаимодействия, что приводит к разрушению областей коррелированных диполей, т. е. к уменьшению числа Z элементов, охватываемых в рассматриваемой кинетической единице. Возрастание же давления сводится лишь к росту числа Z. Однако скорость барического роста Z с величиной внешнего давления тем слабее, чем выше температура, так как росту Z препятствует возросшая кинетическая энергия элементов образца.

Изменение Z с ростом давления довольно слабое и в области невысоких давлений оно является несущественным. Последнее условие приводит к существованию линейной зависимости $\lg f_m$ от давления. Однако с повышением давления до области высоких значений P должно наблюдаться отклонение от линейности в функциональной зависимости указанных величин. Изменение молекулярной подвижности образца можно получить по данным частотной зависимости диэлектрических параметров исследуемого полимера. На рис. 2 приводятся кри-

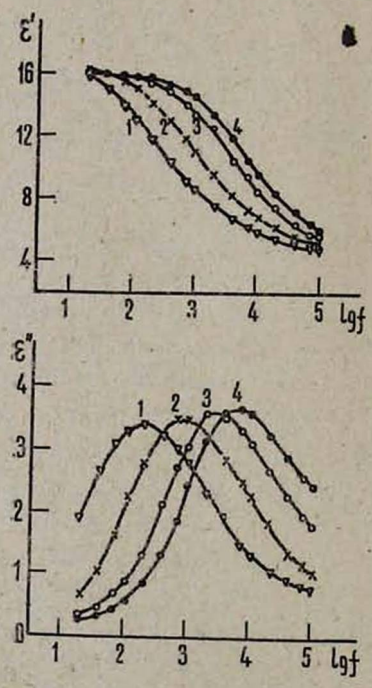

Рис. 2.

вые частотной зависимости $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ для исследованного сополимера при температуре образца 32,5°С и давлениях 2850, 3257, 3664 и 4072 *атм*. Аналогичные данные получены и при других температурах образца и

различных давлениях до $6 \cdot 10^3$ *атм*. Из кривых рис. 2 следуют общие закономерности изменения диэлектрических параметров исследуемого полимера, проанализированные нами в работе [8]. Из этих данных следует рост времени релаксации диполей с ростом внешнего давления, что приводит к смещению максимума кривых в область низких частот, а из-за расширения спектра происходит уменьшение величины ε''_m. Значение дисперсии вещества $\Delta\varepsilon$ при этом возрастает.

Подсчитанное с помощью круговых диаграмм значение статической диэлектрической проницаемости ε_0 растет линейно с давлением при всех исследованных температурах. Кроме этого наблюдается уменьшение барического коэффициента изменения ε_0 с повышением температуры.

По данным частотных зависимостей $\varepsilon''_m(\omega)$ при разных температурах образца и давлениях (см. рис. 2) для данного полимера построены кривые зависимости $\lg f_m$ от давления P, которые приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что для области невысоких давлений зави-

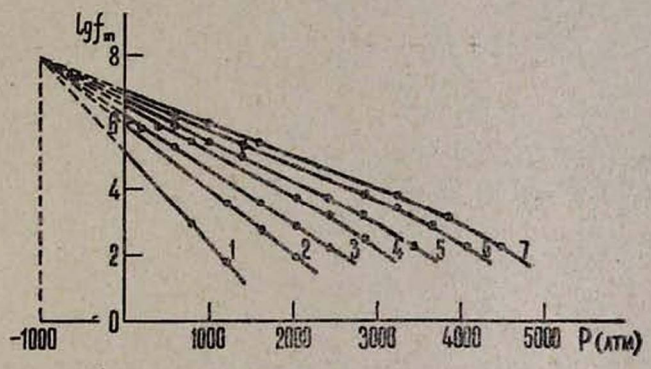

Рис. 3.

симость $\lg f_m$ от P является линейной. С повышением температуры эта зависимость переходит в криволинейную, что указывает на существование зависимости величины Z от давления. Пересечение указанных кривых в одной точке с координатами (-1000 *атм*, 10^8 *гц*) показывает, что величиной $F_2(T)$ можно пренебречь.

Из равенств (1) и (2) и из условия $F_2(T) = 0$ находим

$$T = \frac{ZV_0(P - P_0)}{k(\lg f_{P_0} - \lg f_m)}. \tag{3}$$

В том случае, когда Z не зависит от P, коэффициент $(\partial T/\partial P)_\tau$, для полихлоропренового каучука рассчитанный нами в работе [8], будет определяться выражением

$$\left[\frac{\partial T}{\partial (P - P_0)}\right]_\tau = \frac{ZV_0}{k(\lg f_{P_0} - \lg f_m)}, \tag{4}$$

откуда следует рост этого коэффициента с увеличением $\lg f_m$, что подтверждается данными для полихлоропрена [8] и полиметилакрилата [11]. Если же величина Z зависит от давления образца, то коэф-

фициент $(\partial T/\partial P)_\tau$ будет определяться более сложным равенством. Нахождение аналитического выражения для $(\partial T/\partial P)_\tau$ в этом случае зависит от формы зависимости Z от P.

Учитывая, что действие температуры на изменение молекулярной подвижности полимера преобладает над действием давления, следует ожидать, что при сохранении в веществе одинаковой молекулярной подвижности ($\tau = \text{const}$) при различных комбинациях температуры и давления величина Z будет уменьшаться, а для сохранения выбранного условия при данной температуре образца потребуются более высокие давления, чем при существовании линейной зависимости T от P. Эту закономерность изменения T с P можно заметить из кривых рис. 4, построенных при помощи данных рис. 3 для значений $\lg f_m$,

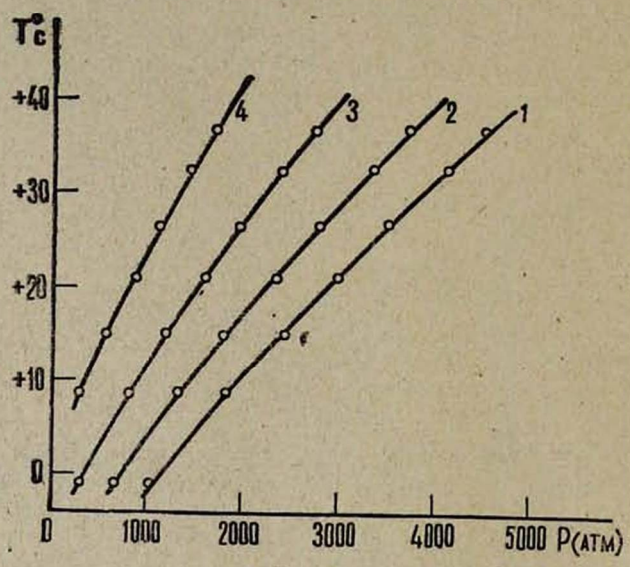

Рис. 4.

равных 2,3, 3,3, 4,3 и 5,3. По данным рис. 4 можно заметить, что в области высоких давлений наблюдается тенденция криволинейной зависимости T от P. Полученные закономерности изменения T с P при данном $\lg f_m$ показывают, что с повышением температуры рост кинетической энергии молекул вещества затрудняет процесс стеклования образца, возникающий под действием внешнего давления, и стеклование происходит в относительно широкой области изменения давления.

Ереванский государственный университет

Поступила 18.XI.1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *П. П. Кобеко.* Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
2. *G. Adam.* Kolloid — Z. und Z. für Polymere, 180, 11 (1962).
3. *M. Coldstein.* Faraday Symp. Chem. Soc., № 6, 7 (1972).
4. *D. R. Uhlmann.* J. Non. Cryst. Solid, 7, 337 (1972).

5. *Н. И. Шишкин.* ЖТФ, 25, 204 (1955).
6. *В. П. Петросян, У. Бернер, Ш. Т. Ёгуртджян.* Высокомол. соед., А17, 1376 (1976),
7. *Ш. Т. Ёгуртджян, В. П. Петросян.* Высокомол. соед., А16, 2141 (1974).
8. *Ш. Т. Ёгуртджян, А. В. Джанбарянц, В. П. Петросян.* Высокомол. соед. А14, 2570 (1972).
9. *Г. П. Михайлов.* Сб. Релаксационные явления в твердых телах, Изд. Металлург' М., 1968, стр. 76.
10. *В. П. Петросян, А. В. Джанбарянц, Ш. Т. Ёгуртджян.* Высокомол. соед., А18, 28 (1976).

ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ԿՈՐՈՒՍՏՆԵՐԻ ՄԵԹՈԴՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԱՊԱԿԻԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՐՏԱՔԻՆ ՃՆՇՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Շ. Թ. ՅՈՂՈՒՐԹՋՅԱՆ, Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Բուտադիեն-նիտրիլային սոպոլիմերներից մեկի (СКН-26) դիէլեկտրիկ պարամետրերի փորձնական տվյալների միջոցով ուսումնասիրված է ամորֆ պոլիմերների վիճակի փոփոխությունը բարձր ճնշումների ազդեցության տակ։ Ցույց է տրված, որ ճնշման մեծացման հետ մեծանում են կինետիկ միավորների չափերը և ամբողջ դիպոլ-ռելակսացիոն սպեկտրը շեղվում է դեպի մեծ ռելակսացիայի ժամանակների տիրույթը։

STUDY OF POLYMER GLASS-TRANSITION UNDER THE EXTERNAL PRESSURE BY MEANS OF DIELECTRIC LOSS METHOD

Sh. T. YOGHOURTJYAN, V. P. PETROSYAN

Based on experimental data on dielectric parameters of butadien copolymer (СКН—26), the change of an amorphous polymer state is studied under high pres sures. The dimensions of kinetic units are shown to grow and the total dipole-relaxation spectrum shifts to higher relaxation times range as the pressure increases.