

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ
НАИРИТА НТН

З. Г. САРКИСЯН, К. А. МОВСИСЯН, Г. Т. ОВАНЕСОВ

Изучены релаксационные процессы в аморфном и закристаллизованном полихлоропрене наирите НТН. Наличие атомов серы в молекулярной цепи эластомера приводит к появлению нового процесса — дипольно-сегментальной релаксации. Новый релаксационный максимум наблюдается выше температуры размораживания при основном релаксационном переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Для аморфного наирита НТН новый процесс дипольно-сегментальной поляризации выявлен в области высоких частот внешнего электрического поля, от 47,2 до 1500 кГц, а для закристаллизованного — в области частот от 0,5 до 15000 кГц.

Для эластомеров известны [1, 2] две основные температурные области максимума диэлектрических потерь, обусловленные поглощением энергии при дипольно-групповом и дипольно-сегментальном релаксационных процессах. Исследование диэлектрических релаксационных свойств позволяет охарактеризовать состав и строение полимерных систем [3—5]. Релаксационные свойства полимеров зависят от особенностей молекулярной и надмолекулярной структуры [3, 6, 7]. Кристаллизация полихлоропрена, как и других полимеров, приводит к ограничению подвижности элементов молекулярной цепи, что соответствует исключению части релаксирующих элементов эластомера из процесса релаксации или ограничению их подвижности.

Цель работы — исследование особенностей диэлектрической релаксации полихлоропрена наирита НТН в аморфном и частично-кристаллическом фазовых состояниях.

Исследованы диэлектрические характеристики аморфного и закристаллизованного из раствора при $+20^{\circ}\text{C}$ полихлоропрена наирита НТН серного регулирования, полученного эмульсионной полимеризацией хлоропрена при $+10^{\circ}\text{C}$. Аморфизация наирита НТН производилась при температуре 80°C в течение 40 минут. Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' , фактора потерь ϵ'' и $\text{tg}\delta$ диэлектрических потерь получены в температурной области релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое ($-50 \div +20^{\circ}\text{C}$) при частотах внешнего электрического поля от 0,5 до 1500 кГц.

Диэлектрические характеристики измерялись в пленках, полученных испарением бензольного раствора полимера на алюминиевой фольге, используемой в качестве нижнего электрода конденсатора. Второй электрод прикреплялся с помощью вазелинового масла. Измерения температурных изменений параметров диэлектрической релаксации осуществлялись методом переменного тока типа МЛЕ-1 и куметром «Тесла» типа ВМ-211.

На рис. 1а,б приведены температурные зависимости $\lg \delta$ диэлектрических потерь аморфного (рис. 1а) и закристаллизованного (рис. 1б) наирита НТН. Как видно из рисунка, интенсивности максимумов $\lg \delta$ диэлектрических потерь аморфного эластомера больше, чем закристаллизованного.

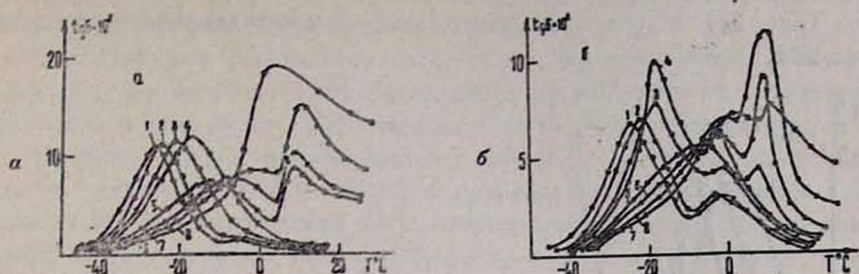


Рис. 1. Температурная зависимость $\lg \delta$ диэлектрических потерь аморфного (а) и закристаллизованного (б) наирита НТН при частотах измерений (кГц): 1—0,5; 2—1; 3—5; 4—10; 5—47; 6—150; 7—472; 8—1500.

ванного. С повышением частоты электрического поля наблюдается характерное смещение положения максимума в область высоких температур. Для аморфного образца (рис. 1а, кривые 5—7) при высоких частотах, выше основного максимума диэлектрических потерь, наблюдается новый релаксационный максимум, который может быть результатом влияния серы в макромолекуле на дипольно-сегментальную поляризацию. По положению на температурной оси дополнительный релаксационный процесс может быть отнесен к поляризации сегментов, включающих между мономерными звеньями макромолекулы серу, и позволяет предположить значительное различие подвижностей двух типов сегментов, включающих серу и без нее.

Для закристаллизованного наирита НТН (рис. 1б) высокотемпературный максимум $\lg \delta$ диэлектрических потерь наблюдается для всех частот электрического поля, при которых производились исследования. Новый максимум $\lg \delta$ диэлектрических потерь выше основного релаксационного перехода на температурной оси связан с влиянием серы и надмолекулярной кристаллической структуры на особенности поляризации полимерной системы. Атомы серы в макромолекуле способствуют выявлению отличий внутримолекулярного теплового движения аморфной части полихлоропре-на. Число возможных конформаций при переориентации под действием электрического поля аморфных макромолекул, часть которых входит в кристаллическую фазу, уменьшается. Ограничение, накладываемое при переориентации, является результатом закрепления одного конца или обоих концов макромолекулы в кристаллах [8] и влияния серы на дипольно-сегментальную подвижность, что приводит к выявлению нового максимума $\lg \delta$ диэлектрических потерь не только при высоких частотах, но и при частотах измерений от 0,5 до 10 кГц (рис. 1б, кривые 1—4).

На рис. 2 приведены кривые зависимости мнимой (ϵ'') части диэлектрической проницаемости при различных температурах аморфного (рис. 2а)

и закристаллизованного (рис. 2б) наирита НТН от $\lg f$, где f — частота внешнего электрического поля. Кристаллизация приводит к понижению значений диэлектрической постоянной ϵ' в исследованной области температур и частот электрического поля. Из кривых $\epsilon''(\lg f)$ (рис. 2а, б) видно наличие двух релаксационных процессов поляризации для аморфного наирита (рис. 2а) и трех процессов для закристаллизованного наирита (рис. 2б).

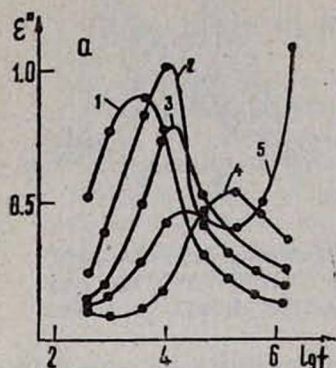
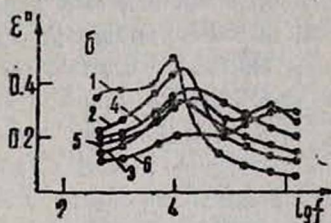


Рис. 2. Зависимость ϵ'' от $\lg f$ аморфного (а) и закристаллизованного (б) наирита НТН при температурах: 1 — 20; 2 — 15; 3 — 10; 4 — 5; 5 — 0 и 6 — +5°C.



Максимумы ϵ'' в зависимости от $\lg f$ смещаются в область высоких частот при повышении температуры. Из рис. 2б видно, что максимумы фактора потерь ϵ'' наблюдаются в трех частотных интервалах.

На рис. 3 представлена функция $\lg f_m = \varphi(1/T)$, построенная по результатам температурно-частотных исследований (T — температура максимума фактора потерь) ϵ'' по абсолютной шкале при частоте f_m для аморфного (кривая 1) и закристаллизованного (кривая 2) наирита НТН.

Наклоны кривых, по которым рассчитывается температурный коэффициент времен релаксации, отличаются для высокочастотной и низко-

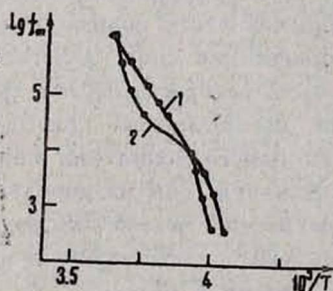


Рис. 3. Зависимость частоты максимума $f_{\text{макс}}$ от температуры для аморфного (кривая 1) и закристаллизованного (кривая 2) наирита НТН.

частотной областей. Для аморфного эластомера (рис. 3, кривая 1) кажущаяся энергия активации дипольно-группового процесса составляет

32,1 ккал/моль, а для дипольно-сегментального процесса — 68,8 ккал/моль. Для закристаллизованного эластомера (рис. 3, кривая 2) по зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$ получено значение энергии активации дипольно-сегментального процесса, которое составляет 59,2 ккал/моль. В высокочастотной области криволинейность зависимости $\lg f_m$ от $1/T$, по-видимому, обусловлена наложением двух релаксационных процессов.

Из полученных результатов следует, что влияние серы в аморфном полихлоропрене наирите НТН проявляется на зависимости диэлектрических потерь в виде высокочастотного максимума выше температуры основного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое (рис. 1а, кривые 5—7). Для закристаллизованного полихлоропрена новый максимум $\lg \delta$ диэлектрических потерь наблюдается во всей исследованной области частот внешнего электрического поля (рис. 1б). Природа нового релаксационного процесса в закристаллизованном полихлоропрене наирите НТН при невысоких значениях частот электрического поля, по-видимому, аналогична полученной ранее [6, 7] для наирита РНП и полибромопрена изменением надмолекулярной кристаллической структуры путем отжига. Уменьшение подвижности частей макромолекул с закрепленными концами, обусловленное влиянием серы, достаточно, чтобы выявить дополнительный релаксационный процесс без изменения размеров дефектов кристаллической структуры с помощью отжига.

Из исследований зависимости кажущейся энергии активации релаксационных процессов поляризации следует, что, так же как для температурной зависимости $\lg \delta$ диэлектрических потерь кристаллического наирита НТН, наличие дополнительного (третьего) релаксационного процесса в области основного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое приводит к криволинейной зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ и не поддается количественной оценке.

Три частотные области релаксационных процессов подтверждаются максимумами $\epsilon'' = \varphi(\lg f)$ на рис. 2б для закристаллизованного полихлоропрена.

ВНИИПолимер

Поступила 11. VI. 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Matsuo et al. Kolloid Z. und Z. für Polymer, 201, 89 (1965).
2. В. П. Петросян, Ш. Т. Елурджян. Высокомолекулярное соединение, А9, 2461 (1967).
3. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленов. Курс физики полимеров, Изд. Химия, Л., 1976.
4. Г. П. Михайлов. Успехи химии, 24, 875 (1955).
5. Г. Фрелих. Теория диэлектриков, Изд. Иностранной литературы, М., 1960.
6. Г. Т. Ованесов и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 12, 223 (1977).
7. Г. Т. Ованесов и др. Высокомолекулярное соединение, Б20, 487 (1977).
8. Физическая химия полимеров за рубежом, Изд. Мир, 1970, стр. 9.

ՆԱԻՐԻՏ HTH-ի ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ՌԵԼԱՔՍԱՑԻԱՑԻ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ջ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Կ. Հ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Գ. Թ. ՕՎԱՆԵՍՈՎ

Ուսումնասիրված են ռելաքսացիոն պրոցեսները մոնոֆ և բյուրեղացված նաիրիտ HTH պոլիքլորոպրենում: Մոնոֆի ատոմի դիֆուզիանը էլաստոմերի մոլեկուլյար շղթայում բերում է դիպոլ-սեգմենտային ռելաքսացիայի նոր պրոցեսի հայտնաբերմանը: Նոր ռելաքսացիոն մաքսիմումը դիտվում է ապաստոցման շերմաստիճանից բարձր, ապակենման վիճակից բարձրաէլաստիկին հիմնական ռելաքսացիոն անցման ժամանակ: Մոնոֆ նաիրիտ HTH-ի համար դիպոլ-սեգմենտային ռելաքսացիայի նոր պրոցեսը հայտնաբերված է արտաքին էլեկտրական դաշտի բարձր հաճախությունների տիրույթում, իսկ բյուրեղացվածի համար՝ 0,5-ից 1500 կՀց հաճախությունների տիրույթում:

THE FEATURES OF DIELECTRIC RELAXATION OF NAIRIT

S. H. SARKISYAN, K. H. MOVSESYAN, G. T. OVANESOV

Relaxation processes in the amorphous and crystallized polychloropren nairit have been studied. The presence of sulphur atoms in the molecular chain of the elastomer was shown to give rise to a new process of dipole-segmental relaxation. New relaxation maximum was observed above the temperature of defrosting when the main relaxation transition from a glassy to a high-elasticity state took place.