

В. П. Петросян, Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков и С. Г. Жамкочян

Влияние структуры полихлоропрена на его диэлектрические свойства

Известно, что каучуки, пребывая длительное время при комнатной температуре, затвердевают. Рентгеноструктурным анализом и исследованием иных свойств (удельного объема, фотоэластического эффекта) затвердевших каучуков показано, что в них возникают кристаллы. Процесс кристаллизации каучуков зависит от особенности структуры макромолекулярной цепи. Линейные полимерные цепи создают кристалличность в течение первых же часов приготовления образца, тогда как наличие разветвлений может привести к аморфной структуре, длительно сохраняющейся в веществе.

Температура плавления кристаллов зависит от температуры кристаллизации каучуков. Плавление происходит на $4-5^\circ$ выше температуры кристаллизации. В это время в каучуке возникают новые кристаллы, соответствующие температуре, при которой произошло плавление предыдущих кристаллов. Поэтому в каучуках отсутствует равновесное состояние между аморфной и кристаллической фазами. Скорость кристаллизации каучуков зависит от температуры. Показано, что полихлоропреновый каучук кристаллизуется с максимальной скоростью при -5° [1].

Изменение температуры либо приводит к уменьшению подвижности макромолекул, что затрудняет процесс перестройки цепей, либо увеличивает подвижность макромолекул настолько, что в структуре ориентация не может сохраняться долго. Порядок расположения цепей нарушается, начинается плавление образовавшихся кристаллов.

Рентгенографическим методом [2] установлено, что максимальная кристаллизация полихлоропренового каучука проходит до 34%. В этой же работе исследовалось старение полихлоропрена при 65, 80, 90 и 100°C и показано, что старение заметно снижает кристаллизацию. От молекул полихлоропрена могут оторваться водород или хлор, а вместе с тем произойти сшивание полимерных цепей друг с другом либо образование двойных связей. Оба фактора усложняют структуру вещества.

Таким образом, процесс спонтанной кристаллизации каучуков носит весьма сложный характер, а исследование влияния структуры на диэлектрические свойства каучуков может не охватить всего круга вопросов, связанных с изменением структуры под действием различных факторов такой кристаллизации.

В работах [3, 4] изучалось влияние кристаллизации при растяжении различного рода полимеров, в том числе и полихлоропреновой резины, на диэлектрические свойства. В этих работах показано, что с увеличением степени растяжения резины возникшие области ориентации макромолекул приводят к образованию неоднородностей структуры, что, в свою очередь, вызывает изменение спектра распределения времен релаксации диполей. Фактор потерь (ϵ'') при этом почти не изменялся с растяжением образца, а диэлектрическая проницаемость несколько убывала.

Однако для разработки рекомендаций при изготовлении каучуков для электроизоляционных целей было бы необходимым изучить влияние структуры для нерастянутых каучуков. С другой стороны, образцы должны были быть лишены возможности спонтанной кристаллизации. Для этого были приготовлены два образца. Один из них сохранял в себе аморфную структуру достаточно долго (четыре месяца после приготовления), другой сразу же получался в кристаллическом состоянии.

Технология приготовления образцов

Для получения аморфного полимера полихлоропрен был приготовлен при температуре полимеризации 40° и регуляторе меркаптан (додецил) в количестве 0,7%.

Структурные особенности полученного каучука проверены рентгенографически. На рисунке 1 приводится рентгенограмма* полихлоропрена после четырехмесячного пребывания при комнатной температуре.

Как видно из рисунка 1, образец дает рассеяние рентгеновских лучей подобно всякому аморфному веществу. На снимке получается сплошное аморфное гало.

Другой образец получен при температуре полимеризации 10° и 0,35% содержания меркаптана (см. рис. 2). В отличие от предыдущего случая на рисунке 2 видны два кольца. Предварительные опыты с полихлоропреном при низкой температуре и с растянутыми каучуками показали, что второе кольцо может служить признаком наличия в каучуке кристаллов, причем степень кристалличности каучука зависит от толщины пленки.

Так или иначе, оба снимка показывают существенные различия в структурах каучуков. Такое различие, вероятно, обусловлено наличием кристаллических областей во втором каучуке.

Каучуки растворялись в бензоле, затем раствор заливался на поверхность ртути и помещался в слабом вакууме. Из полученной пленки вырезался образец, на который приклеиванием станиолевой бумаги вазелиновым маслом наносились электроды. Образец помещался в ячейку для измерения ϵ и $\text{tg } \delta$; измерения производились

* Снимки образцов сделаны на Кафедре строения вещества ЕГУ под руководством доц. П. А. Безирганяна, которому авторы выражают свою благодарность.

сразу же после приготовления образцов. Часть этого же образца подвергалась исследованию с помощью рентгеновских лучей.

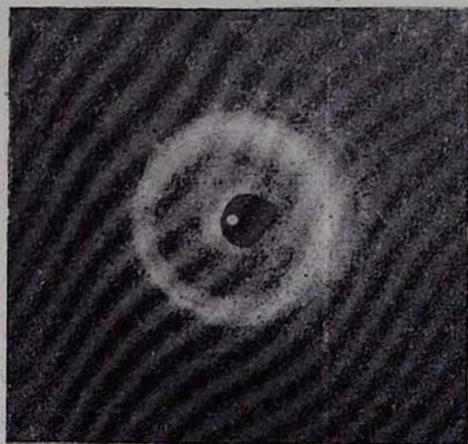
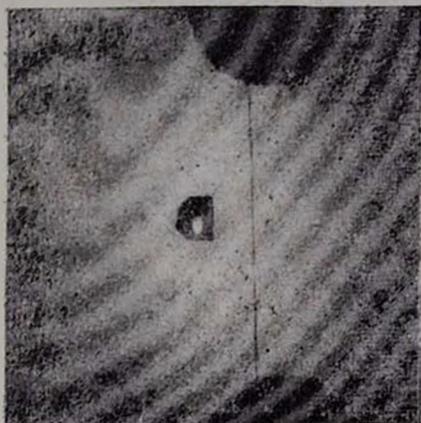


Рис. 1. Рентгеновский снимок аморфного полихлоропрена. Рис. 2. Рентгеновский снимок кристаллического полихлоропрена.

Техника измерения подобна известной методике исследования угла диэлектрических потерь и поляризации для диэлектриков. Использовались обычный мост переменного тока и куметр типа „Tesla“.

Ячейка с образцом помещалась в термостатирующее устройство. Охлаждение образца производилось за 10—15 минут до -65° . Это позволяло сохранить в образце структуру, присущую ему при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Одним из важнейших параметров, характеризующим изоляционные свойства материалов, является диэлектрическая проницаемость (ϵ). Величина ее определяется поляризацией вещества. Все каучукоподобные тела при комнатной температуре находятся в высокоэластическом состоянии, означаящем способность статических сегментов макромолекул к поляризации.

На рисунке 3 приводятся кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости аморфного (кривая 1) и частично закристаллизованного (кривая 2) образцов полихлоропрена при частоте 2—10⁵ гц. Как видно из этого рисунка, обе кривые имеют возрастающие и спадающие ветви. Возрастание диэлектрической проницаемости с температурой объясняется способностью диполей успевать следовать за изменениями направления электрического поля (уменьшением времени релаксации диполей). После определенного температурного интервала диэлектрическая проницаемость начинает уменьшаться. Это соответствует тому состоянию вещества, когда тепловая энергия настолько уменьшает время релаксации (τ) диполей, что $1/\tau \gg f$, где

f — частота внешнего поля. В этом случае тепловое движение диполей приводит лишь к дезориентации поляризации. При этом каучуки находятся в жидкообразном состоянии.

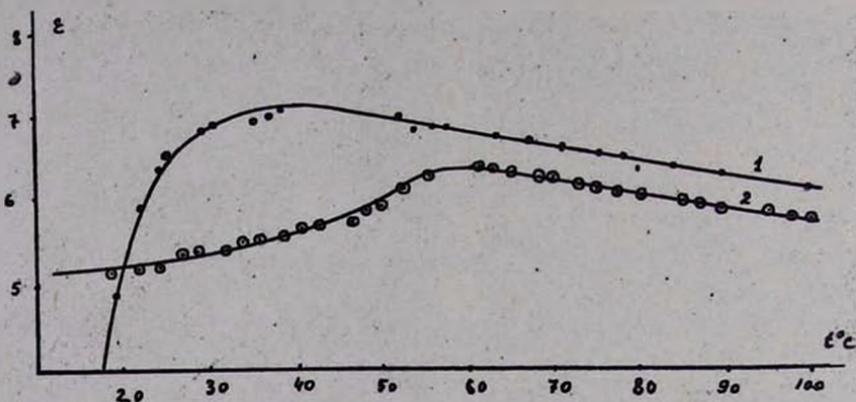


Рис. 3. Кривые зависимости ϵ аморфного (кривая 1) и закристаллизованного (кривая 2) каучуков от температуры.

Сравнение кривых говорит о ряде существенных различий обоих видов каучуков. Прежде всего необходимо отметить, что переход от высокоэластического состояния к жидкообразному для закристаллизованного образца происходит при более высокой температуре.

Если для аморфного полимера этот переход начинается с $35-40^{\circ}\text{C}$, то для закристаллизованного каучука он происходит с $60-65^{\circ}\text{C}$.

Второй особенностью кривых является то, что в образце 2 диэлектрическая проницаемость меньше по абсолютной величине диэлектрической проницаемости аморфного каучука. Оба эти фактора могут быть поняты, если допустить наличие более прочных межмолекулярных сил взаимодействия во втором образце.

Для проверки этого утверждения были исследованы зависимости угла диэлектрических потерь от температуры при различных частотах для обоих видов каучуков. В высокоэластическом состоянии поляризация полимеров приводит к релаксационным максимумам. Можно полагать из рисунка 2, что во втором образце возникла лишь частичная кристаллизация, т. е. в нем так же, как и в первом образце, могут проявиться высокоэластичные диэлектрические потери. Такие потери, носящие релаксационный характер, обнаружены для обоих видов каучуков. По максимумам кривых оказалось возможным построение зависимостей $\lg f_{\text{max}} = \varphi(1/T^{\circ}\text{K})$. Кривые этой зависимости представлены на рисунке 4. Энергии активации, подсчитанные по этим кривым, определяемые, в конечном счете, межмолекулярным взаимодействием, оказались равными: $u_1 = 31,5$ ккал/моль и $u_2 = 57,3$ ккал/моль. Как видно по этим данным, в кристаллическом полихлоропрене диполи прочнее связаны, чем в аморфном. По-видимому, этот факт обусловлен технологическим режимом синтеза полимеров. Полимеризация

при низкой температуре привела к созданию менее разветвленных полимеров.

На рисунке 3 обращает на себя внимание еще одно обстоятельство. Диэлектрическая проницаемость кристаллического образца достигает максимального значения более плавно, без скачкообразного возрастания. Это наводит на мысль, что с изменением температуры

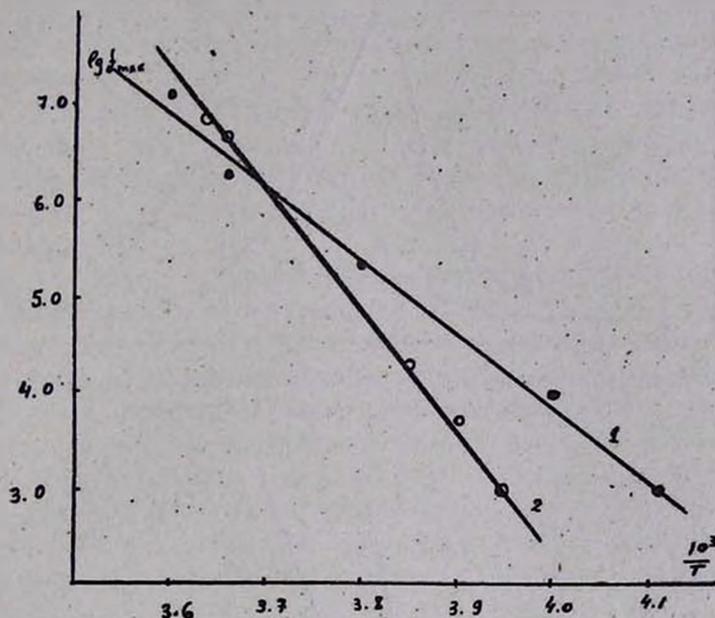


Рис 4. Зависимость $\lg f_{\max}$ от $1/T^\circ\text{K}$ для аморфного (кривая 1) и кристаллизованного (кривая 2) каучуков.

общее число релаксирующих диполей весьма слабо меняется. Иначе говоря, спектр времени релаксации диполей второго образца представляет собой более пологую кривую, чем у первого образца. Для сравнения на рисунке 5 представлены кривые $\text{tg } \delta = \varphi(t^\circ\text{C})$ для обоих указанных каучуков при частоте 10^3 гц. Из этого рисунка видно, что $\text{tg } \delta$ кристаллического каучука имеет более пологий максимум, чем для аморфного соединения.

Эти результаты показывают наличие областей неоднородности структуры кристаллизованного полихлоропренового каучука. Неоднородности возникают за счет частичной кристаллизации, тогда как аморфное вещество более однородно по структуре и в нем диполи имеют близкие друг к другу значения времен релаксации.

По рисунку 5 также можно сказать, что с кристаллизацией в каучуке угол диэлектрических потерь значительно уменьшился, возможно, за счет изменения спектра распределения диполей по времени релаксации и частичного выключения диполей из процесса поляризации за счет жесткости межмолекулярного взаимодействия во втором веществе.

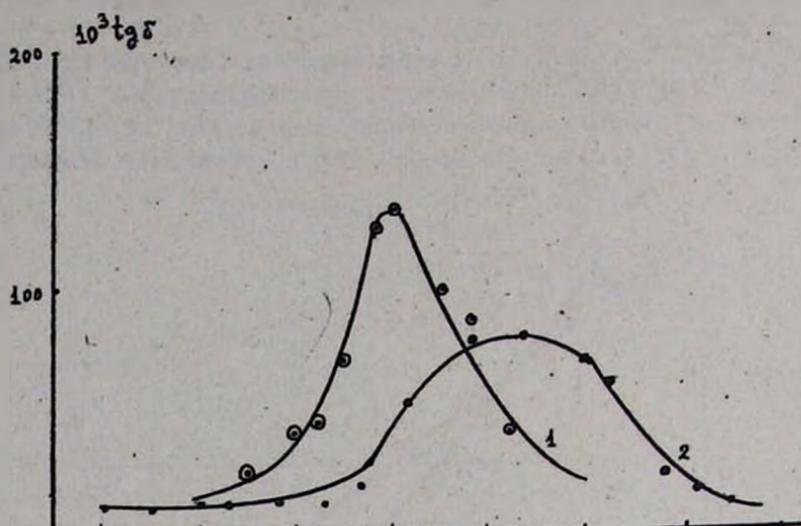


Рис. 5. Кривые зависимости $\text{tg } \delta$ от $^{\circ}\text{C}$ для аморфного (кривая 1) и закристаллизованного (кривая 2) каучуков.

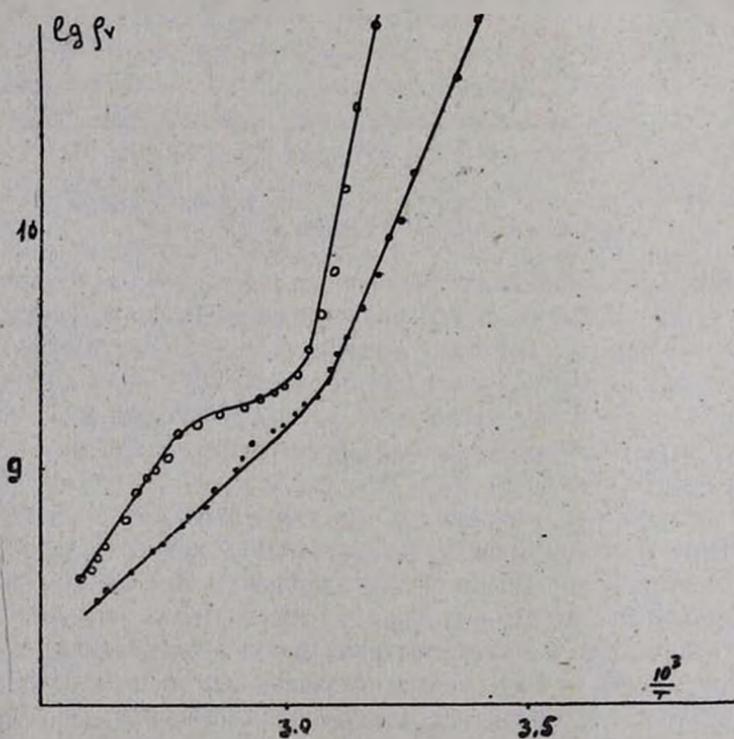


Рис. 6. Кривые зависимости $\lg \nu$ от $1/T^{\circ}\text{K}$ для аморфного (кривая 1) и закристаллизованного (кривая 2) образцов каучуков.

Последнее обстоятельство может отразиться и на величине удельного объемного сопротивления. В самом деле, дипольным взаимодействием обусловлено наличие потенциального барьера носителей тока в каучуках.

На рисунке 6 приводятся кривые зависимости удельного сопротивления обоих образцов от температуры. По этому рисунку видно, что в определенном температурном интервале $\lg \rho_v$ линейно зависит от $1/T^\circ\text{K}$. Подсчет энергий активации обоих каучуков для этой области температур равен $u_1 = 23,1$ ккал/моль и $u_2 = 44,4$ ккал/моль. Переход к жидкообразному состоянию у аморфного каучука происходит плавно, тогда как у кристаллического — с некоторыми более резкими изменениями кривой. После перехода энергия активации носителей тока у первого образца — 9,2 ккал/моль, а у второго — 13,9 ккал/моль.

Так или иначе, носители тока в кристаллическом полихлоропрене более прочно связаны с окружающей средой.

Мало того, по абсолютной величине ρ_v второго образца на два порядка выше ρ_v первого образца при комнатной температуре. Это является ценным обстоятельством для разработки технологического режима получения электроизоляционного материала из полихлоропрена.

Из всего сказанного можно сделать заключение, что кристаллизация полихлоропренового каучука благоприятно влияет на его электрические свойства: уменьшает диэлектрические потери и проницаемость, приводит к резкому возрастанию удельного объемного сопротивления.

В ы в о д ы

1. Исследована температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости, угла диэлектрических потерь, удельного объемного сопротивления аморфного и частично закристаллизованного образцов полихлоропренового каучуков.

2. Показано, что кристаллизация значительно повышает диэлектрические свойства полихлоропрена.

Ереванский государственный университет
Ереванский филиал ВНИИСК

Поступило 14 V 1963.

Վ. Պ. Պետրոսյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Ի. Ս. Բոսեյանով և
Ս. Գ. Ժամկոսյան

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԿՈՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՆՐԱ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ 10°C -ում և մերկապտանի 35% պարունակության դեպքում քլորոպրենի պոլիմերացմամբ ստացվում է մասնակի բյուրեղացած կառուցվածքով պոլիքլորոպրեն:

Նմուշում բյուրեղացումն սկսվում է իսկույն, երբ լուծույթից ստացվում է թաղանթը: 40° -ում և $0,70\%$ մերկապտանի ներկայությամբ պոլիմերացվելիս ստացվող պոլիբլորոպրենի նմուշը ամորֆ կառուցվածք ունի, որի մասին վկայում են ունտգենագրամաները:

Աշխատանքում ցույց է տրված նաև, որ բյուրեղացած նմուշներն ավելի լավ դիֆրակտրիկական ցուցանիշներ ունեն: Ուստի ենթադրվում է, որ կառուցվածքներից մեկուսիչ նյութեր ստանալու համար անհրաժեշտ է կատարել արհեստի պոլիմերների սինթեզ, որոնք մոտ են բյուրեղացման վիճակին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. M. Kell, Bennett Bailey, P. B. Stickney, J. Appl. Polymer Sci. **2**, 8 (1959).
2. J. Kossler, J. Swobb, J. Polymer Sci. **54**, 17 (1961).
3. Г. П. Михайлов, ЖТФ **21**, 1395 (1951).
4. Г. П. Михайлов, Б. М. Файнштейн, ЖТФ **22**, 759 (1952).