

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.226+678.763.2

Исследование диэлектрических характеристик
хлоропреновых каучуков

II. Диэлектрические свойства хлоропреновых каучуков,
полученных при различных температурах

Ю. К. Кабалин, Р. В. Багдасарян и Л. Г. Мелконян

Исследованы диэлектрические характеристики полихлоропренов, полученных при трех температурах (+20, +40 и +55°C), в широком температурном и частотном интервалах.

В высокоэластическом состоянии во всех трех полимерах наблюдаются релаксационные потери, обусловленные движением сегментов цепи. Показано, что повышение регулярности макроцепи полихлоропрена (понижение температуры полимеризации) приводит к повышению степени кристалличности, уменьшению коэффициента диэлектрических потерь и расширению спектра времен релаксации.

Нами было показано [1], что в хлоропреновых каучуках наблюдаются диэлектрические релаксационные потери как в стеклообразном состоянии, так и в высокоэластическом. Наличие процессов молекулярной релаксации в хлоропреновых каучуках проявляется в появлении областей максимумов на температурной или частотной (рис. 1) зависимости коэффициента диэлектрических потерь.

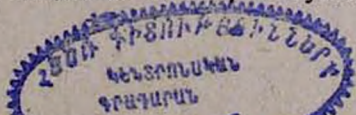
Диэлектрические потери, проницаемость и многие другие свойства каучуков могут быть описаны, пользуясь временем релаксации. Время релаксации характеризует кинетические свойства молекул и отражает скорость установления равновесного взаиморасположения молекул после снятия (или наложения) внешнего воздействия. Для определения ширины спектра времен релаксации можно использовать значение параметра α , который был введен Фуоссом и Кирквудом [2]:

$$\epsilon'' = \epsilon_m'' \operatorname{Sec} \alpha x, \quad x = \ln \omega \tau_0,$$

где τ_0 — наиболее вероятное время релаксации поляризации диэлектрика, α — параметр распределения времен релаксации.

При исследовании полигапондистирола Фаттахов [3] показал, что метод Фуосса и Кирквуда может быть использован в тех случаях, когда зависимость $\epsilon'' = f(\lg f)$ симметрична. Невыполнимость последнего указывает либо на совмещение двух релаксационных спектров, либо на незаконность применения данной теории к рассматриваемой системе вообще.

Метод круговых диаграмм [4] дает возможность разделить наложившиеся релаксационные процессы и для каждого из них отдельно определить равновесные диэлектрические проницаемости ϵ_0 , ϵ_∞ и параметр распределения времен релаксаций. Как правило, значения параметра распределения, найденные по теории Фуосса и



11-7610

Кирквуда, несколько выше тех, которые дает метод круговых диаграмм, но температурные зависимости их совершенно подобны.

Известно [5], что у хлоропреновых каучуков с уменьшением температуры полимеризации наблюдается повышение регулярности макроцепи и увеличение кристалличности. Одновременно, кристаллизация хлоропренового каучука приводит к уменьшению дипольно-сегментальных потерь и расширению спектра времен релаксации [6].

В данной работе рассмотрено влияние температуры полимеризации на диэлектрические характеристики хлоропреновых каучуков.

Экспериментальная часть

Образцы полимеров были получены эмульсионной полимеризацией хлоропрена при температурах $+20$, $+40$ и $+55^{\circ}\text{C}$ ($\Pi + 20$, $\Pi + 40$ и $\Pi + 55$) с использованием в качестве регулятора третичного додецилмеркаптана. Полимеры испытывались в виде пленок, технология изготовления которых описана нами [1]. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись на мосте типа МЛЕ-1 и измерителях добротности типа „Tesla“ и Е 9—4.

Результаты измерения и их обсуждение

Для сравнения диэлектрических свойств хлоропреновых каучуков, полученных при различных температурах, нами построено семейство частотных кривых. На рисунке 1 приведены частотные зависимости ϵ'' для каучуков $\Pi + 20$, $\Pi + 40$ и $\Pi + 55$ при различных температурах. Из рисунка видно, что с увеличением температуры для всех трех полимеров наблюдается смещение максимума коэффициента потерь в область высоких частот. Одновременно надо заметить, что повышение температуры полимеризации у полихлоропренов приводит к увеличению коэффициента потерь.

Для всех изученных в данной работе каучуков были построены круговые диаграммы, которые представляют собой зависимости $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$ при постоянной температуре. Круговые диаграммы для всех исследуемых каучуков однопипны; поэтому здесь приводится диаграмма только для хлоропренового каучука $\Pi + 20$ (рис. 2). Характер круговых диаграмм для всех рассмотренных хлоропреновых каучуков полностью соответствует представлению о существовании двух независимых релаксационных процессов [1]. Как видно из рисунка 2, при температуре -15° и -10° имеет место сближение спектров времен релаксации дипольно-групповых и дипольно-сегментальных потерь, что выражается как отклонение опытных значений ϵ' и ϵ'' от формы правильной дуги.

На рисунке 3 приведены температурные зависимости параметра распределения времен релаксации и $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$ хлоропреновых каучуков $\Pi + 20$, $\Pi + 40$ и $\Pi + 55$, которые рассчитаны из круговых диаграмм. Из рисунка видно, что параметр времен релаксации хлоропреновых каучуков зависит от температуры полимеризации.

Из рисунков 1 и 3 видно, что понижение температуры эмульсионной полимеризации хлоропрена от $+55$ до -20° приводит к уменьшению коэффициента диэлектрических потерь и расширению спектра времен релаксации, т. е. увеличению степени кристалличности

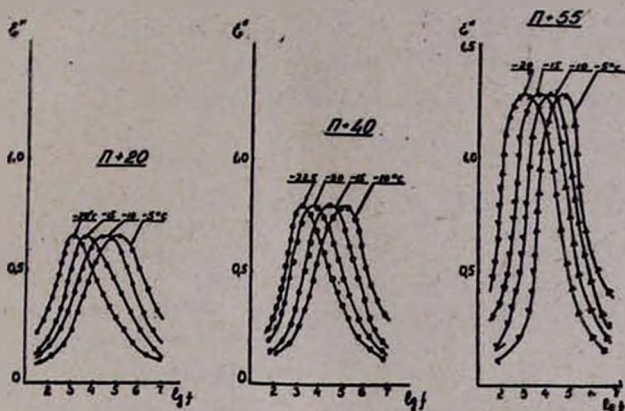


Рис. 1. Зависимость ϵ'' от частоты при различных температурах для различных полихлоропренов.

полихлоропрена. Одновременно это показывает, что молекулярный релаксационный процесс в хлоропреновых каучуках в основном протекает в аморфных областях.

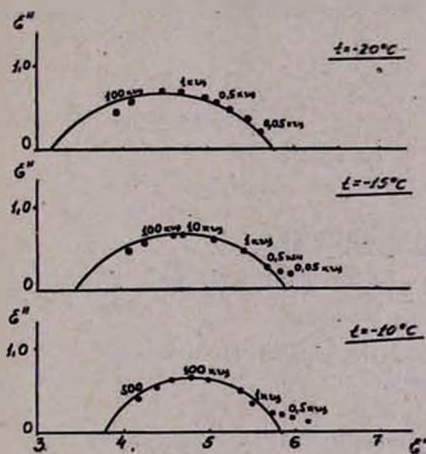


Рис. 2. Круговая диаграмма $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$ для полихлоропрена $\Pi + 20$.

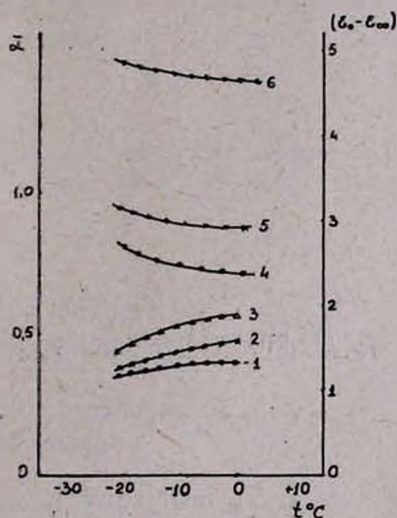


Рис. 3. Зависимость α (1,2,3) и $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ (4,5,6) полихлоропренов от температуры. 1 и 4 — полихлоропрен $\Pi + 20$; 2 и 5 — $\Pi + 40$; 3 и 6 — $\Pi + 55$.

Другой важной характеристикой релаксационных процессов, наряду с α , является величина энергии активации молекулярных

движений, которые наблюдаются при данной температуре и частоте переменного электрического поля.

Для хлоропреновых каучуков $\Pi + 20$, $\Pi + 40$ и $\Pi + 55$ рассчитаны энергии активации по теории абсолютных скоростей реакций Эйринга [7]. „Кажущаяся“ величина энергии активации ΔH , вычисленная по наклону прямых $\lg f_m^1/T$ (рис. 4 и табл. 1) для хлоропренового каучука, является температурным коэффициентом времен релаксации дипольно-сегментальных процессов.

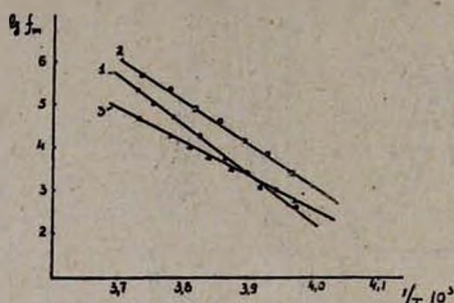


Рис. 4. Зависимость $\lg f_m$ от $1/T$ для полихлоропренов: 1 — $\Pi + 20$; 2 — $\Pi + 40$ и 3 — $\Pi + 55$.

Таблица

Полимер	$\Delta H_{гср}$ [ккал/моль]
Полихлоропрен $\Pi + 55$	36
Полихлоропрен $\Pi + 40$	45
Полихлоропрен $\Pi + 20$	50
Нерастянутая неопрено- вая резина [6]	35
Растяжение 600% [6]	52

Из таблицы видно, что „кажущаяся“ энергия активации увеличивается как при растяжении неопреновой резины [6], так и при уменьшении температуры полимеризации хлоропренового каучука.

Таким образом, изменением температуры полимеризации возможно несколько улучшить диэлектрические свойства хлоропреновых каучуков

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 3 XII 1965

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿՆԵՐԻ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

II. Ցաբբբբ ջբրմաստիճանցբրում ստացված քլորապրենային կաուչուկցբրի դիէլեկտրիկական ճատկությունցբրբ

Յու. Կ. Կաբալյան, Ռ. Վ. Բագդասարյան և Լ. Գ. Մելիքոնյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված են երբբ ջբրմաստիճաններում ($+20$, $+40$ և $+55^\circ\text{C}$) ստացված քլորապրենային կաուչուկցբրի դիէլեկտրիկական ճատկությունները ջբրմաստիճանային ($-60 \div +40^\circ$) և ճաճախականության ($0,05 \div 500$ կց) դիպագաղոնում:

Բարձր էլաստիկական վիճակում բոլոր երեք ախի պոլիմերներում էլ նկատվում են ռելակսացիոն կորուստներ, որոնք պայմանավորված են շղթայի սեգմենտների շարժմամբ:

Պոլիմերացման ջերմաստիճանի իջեցումը բերում է դիէլեկտրիկական թափանցելիության և դիէլեկտրիկական կորուստների գործակցի դալի նվազման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. К. Кабалян, Л. Г. Мелкоян, Арм. хим. ж., 19, 571 (1966).
2. R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Am. Chem. Soc., 63, 385 (1941).
3. К. З. Фаттахов, ЖТФ, 22, 2 (1952).
4. R. H. Cole, D. W. Davidson, J. Chem. Phys., 20, 1389 (1952).
5. Уитби, Синтетический каучук, ИЛ, Москва—Ленинград, 1958.
6. Г. П. Михайлов, Б. М. Файнштейн, ЖТФ, 22, 759 (1952).
7. С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ГИИЛ, Москва, 1948.