

## Исследование диэлектрических характеристик хлоропреновых каучуков — наиритов

Ю. К. Кабалян и Л. Г. Мелконян

Исследованы диэлектрические характеристики хлоропреновых каучуков (наиритов КР, П и неопрена W) в широком температурном интервале ( $-150 \div +50^\circ\text{C}$ ). В хлоропреновых каучуках наблюдаются как дипольно-групповые, так и дипольно-сегментальные потери.

Характерной особенностью линейных полимеров является наличие независимого движения как отрезков цепи, так и мелких боковых цепей и полярных заместителей [1].

Исследования электрических свойств различных полярных полимеров [2], в том числе и хлорсодержащих — поливинилхлорида [3] и политрифторхлорэтилена [4], показали, что кривая зависимости диэлектрических потерь от температуры имеет два релаксационных максимума. Дипольные потери, наблюдаемые при низких температурах, связаны с движением мелких боковых кинетических единиц и соответствуют так называемым дипольно-групповым (д. г.) потерям. Потери, наблюдаемые при более высоких температурах, связанные с движением сегментов главной цепи, соответствуют дипольно-сегментальным (д. с.) потерям.

По хлоропреновым каучукам в литературе имеются данные только относительно дипольно-сегментальных потерь. Так, в работе [5] показано, что дипольно-сегментальные потери неопреновых резин вследствие их кристаллизации уменьшаются, а набор времен релаксации расширяется. В работе [6] приводятся результаты исследований диэлектрических свойств полихлоропренов при частотах от  $10^3$  до  $1,2 \cdot 10^7$  гц и температуре от  $-65$  до  $+20^\circ\text{C}$ . В этой области температур наблюдаются только дипольно-сегментальные потери. Однако, дипольно-групповые и дипольно-сегментальные потери обнаружены у подавляющего большинства хлорзамещенных полимеров, как аморфных, так и кристаллических [2], причем, даже в тех случаях, когда измерения диэлектрических потерь как-будто свидетельствуют об отсутствии д. г. потерь [7], более детальный анализ частотных зависимостей тангенса угла потерь позволяет предполагать, что д. г и д. с. потери тесно перекрываются и поэтому на частотах  $50 \div 10^{10}$  гц не могут быть разделены.

Целью данной работы было исследование диэлектрических свойств хлоропеновых каучуков—наиритов в широком температурном интервале. Одновременно, для сравнения, измерялись диэлектрические свойства неопрена W.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования электрических свойств использованы следующие хлоропеновые каучуки: наирит КР, полученный методом эмульсионной полимеризации хлоропена при  $+40^{\circ}\text{C}$  с применением комбинированного регулятора (серы + меркаптан); наирит П, полученный также, регулированный третичным додецилмеркаптаном; неопрен W — американский хлоропеновый каучук, не содержащий серы, тиурамдисульфида и других соединений, способных при разложении выделять свободную серу [9]. Пленки толщиной от 0,5 до 0,8 мм изготовлялись из бензольных растворов каучука (2 ÷ 3%) на поверхности ртути. В качестве электродов использовалась алюминиевая фольга толщиной 20 мкр и диаметром 25 мм. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись на мосте типа МЛЕ-1. Измерения производились в специальной вакуумной колбе; охлаждающей средой служил жидкий воздух.

### Результаты измерений и их обсуждение

На рисунке 1 приведены кривые зависимости  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon$  от температуры для наирита КР и для сравнения поливинилхлорида 4. Как видно из рисунка, кривая зависимости  $\text{tg } \delta$  от температуры для наирита КР имеет две области максимумов диэлектрических потерь, характерных для хлорзамещенных полимеров. Первая область максимума диэлектрических потерь для наирита КР наблюдается в интервале температур  $-140 \div -50^{\circ}$ , а для поливинилхлорида (ПВХ)  $-40 \div +80^{\circ}$ . Эти интервалы соответствуют стеклообразному состоянию полимеров. В этом состоянии в полимерах могут сохранить подвижность только мелкие кинетические единицы — полярные заместители, время релаксации которых меньше времени релаксации сегментов главной цепи.

Таким образом, дипольно-групповые потери в наирите КР, как и в ПВХ, наблюдаются в стеклообразном состоянии. Смещение д. г. потерь наирита КР в область низких температур, по сравнению с ПВХ, видимо, происходит вследствие увеличения расстояния между полярными группами (C—Cl), приводящего к уменьшению межмолекулярных взаимодействий, что является причиной сохранения подвижности полярных заместителей при низких температурах.

Вторая область максимума диэлектрических потерь для наирита КР наблюдается в интервале  $-40 \div -5^{\circ}$ , а для ПВХ от  $+80$  до  $+120^{\circ}$ , что соответствует высокоэластичному состоянию этих полимеров. В этом состоянии в полимерах преобладают потери, обуслов-

ленные движением сегментов главной цепи. Ход кривой  $\epsilon - f(t)$  для наирита КР и ПВХ имеет одинаковый характер. В стеклообразном состоянии  $\epsilon$  имеет постоянное значение, а в высокоэластичном состоянии наблюдается его быстрый рост с температурой.

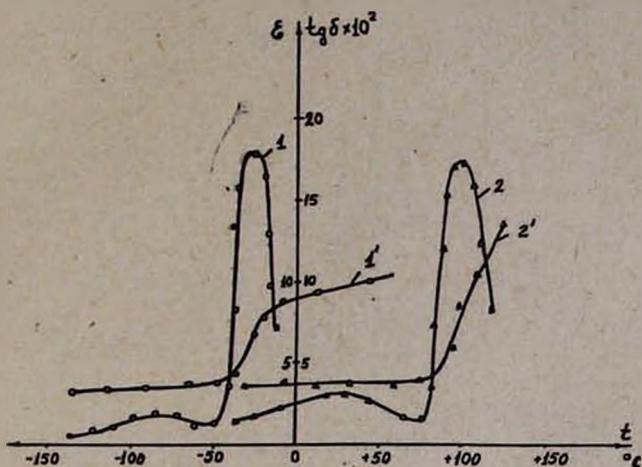


Рис. 1. Зависимость  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon$  наирита КР (1,1') и ПВХ (2,2') от температуры при частоте 1 кГц.

Таким образом можно заключить, что для хлоропренового каучука марки наирит КР кривая зависимости диэлектрических потерь от температуры имеет два максимума, соответствующие дипольно-групповым и дипольно-сегментальным потерям.

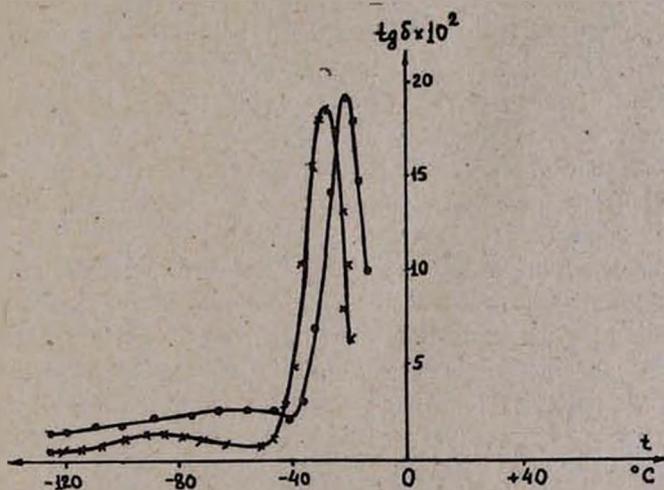


Рис. 2. Зависимость  $\text{tg } \delta$  наирита КР от температуры при различных частотах:  $\times$  — 400 гц;  $\bullet$  — 5000 гц.

Из кривых рисунка 2 видно, что отмеченные потери имеют релаксационный характер, т. к. с увеличением частоты электрического поля максимум  $\text{tg } (\delta)_m$  смещается в сторону высоких температур.

На рисунке 3 приведены зависимости диэлектрических потерь от температуры для наиритов КР, П и неопрена W. Из кривых видно, что в этих хлоропропеновых каучуках наблюдаются две области релаксационных потерь: дипольно-групповые и дипольно-сегментальные.

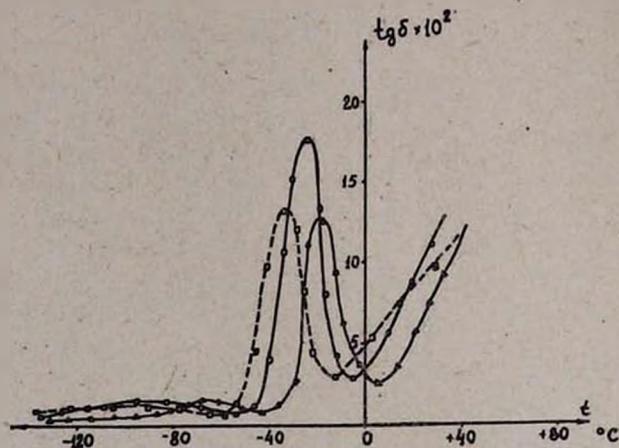


Рис. 3. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  наиритов КР (○), П (□) и неопрена W (△) от температуры при частоте 1 кгц.

Области д. г. потерь для наиритов КР и П почти совпадают и охватывают интервал температуры  $-140$  до  $-50^\circ$ , а у неопрена W интервал от  $-80$  до  $-50^\circ$ .

Смещение д. г. потерь у наиритов П и КР в область более низких температур можно объяснить уменьшением межмолекулярных взаимодействий. По всей вероятности, это обусловлено тем, что в макромолекулах наиритов КР и П содержание звеньев 1,2, 3,4, 1,4-*цис* больше, чем в неопрене W. У неопрена W максимум  $\operatorname{tg} \delta_m$  смещен в область более высоких температур, что говорит о большой величине внутри- и межмолекулярных взаимодействий, приводящих к увеличению времени релаксации. Более узкая область д. г. потерь говорит о более высокой регулярности макромолекулы неопрена W. Эти релаксационные потери, видимо, в основном обусловлены ориентацией регулярно расположенных атомов хлора. Д. с. потери наиритов КР и П и неопрена W наблюдаются при различных температурах. Область максимума  $\operatorname{tg} \delta_m$  для наирита П смещена в сторону низких температур по сравнению с КР и неопреном W. Так например,  $\operatorname{tg} \delta_m$  для наирита П при частоте электрического поля 1000 гц наблюдается при  $-35^\circ$ , для КР  $-25^\circ$ , а для неопрена W  $-19^\circ$ . Величины  $\operatorname{tg} \delta_m$  для рассмотренных каучуков также различны. Все это можно объяснить тем, что у этих полихлоропропенов степени кристалличности, внутримолекулярные взаимодействия и величины релаксирующих сегментов различны. Для неопрена W характерна большая степень кристалличности и низкая эластичность и гибкость [9], что приводит к

смещению дипольно-эластических потерь в область высоких температур и уменьшению величины  $\text{tg } \delta_{\text{мп}}$ .

На рисунке 4 приведены кривые зависимости диэлектрической проницаемости наиритов КР, П и неопрена W от температуры. Из кривых видно, что в стеклообразном состоянии диэлектрическая проницаемость для каждого полимера почти постоянна, а по величине

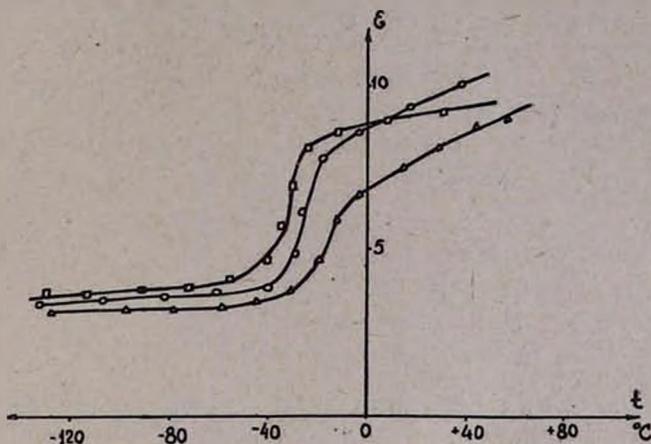


Рис. 4. Зависимость  $\epsilon$  наиритов КР (○), П (□) и неопрена W (△) от температуры при частоте 1 кГц.

они незначительно отличаются друг от друга. Однако, надо заметить, что в стеклообразном состоянии мы имеем не только деформационную поляризацию, но и релаксационную, обусловленную движением боковых полярных заместителей. Начиная с определенной температуры наблюдается рост диэлектрической проницаемости, что свидетельствует о переходе полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. При этом в поляризации участвуют также сегменты макроцепи. По точкам начала роста диэлектрической проницаемости можно определить начало интервала температуры стеклования исследованных каучуков. Они оказались равными: для наирита П ( $-45^\circ$ ), КР ( $-35^\circ$ ) и неопрена W ( $-25^\circ$ ), что удовлетворительно совпадает с данными, измеренными методом деформации.

У всех исследованных каучуков величина  $\text{tg } \delta_m$  д. с. потерь намного больше  $\text{tg } \delta_m$  д. г. потерь. В области положительных температур для всех каучуков имеем экспоненциальный рост диэлектрических потерь, обусловленный сквозной проводимостью, удовлетворяющей [8] соотношению:

$$\text{tg } \delta = \frac{1,8 \cdot 10^{12} \gamma_{\text{скв}}}{\epsilon' \cdot f},$$

где  $\gamma_{\text{скв}}$  — сквозная электропроводность,  $f$  — частота электрического поля.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 14 VIII 1965

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿՆԵՐԻ՝ ՆԱԻՐԻՏՆԵՐԻ  
ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ցու. Կ. Կարալյան և Լ. Գ. Մելիֆոնյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրել ենք քլորապրենային կաուչուկ-  
ների (նաիրիտ КР, П և նեոպրեն W) դիէլեկտրիկային հատկութիւնները  
չբրմաստիճանային լայն միջակայքում ( $-150 \div +50^\circ$ ):

Քլորապրենային կաուչուկներում դիտված են երկու տեսակի դիպոլային  
կորուստներ՝ դիպոլ-ռադիկայային և դիպոլ-էլաստիկ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. П. Михайлов, ЖВХО им. Менделеева, 6, 404 (1961).
2. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Усп. хим., 29, 864 (1960).
3. R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 63, 378 (1941).
4. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, ЖТФ, 26, 1723 (1956).
5. Г. П. Михайлов, Б. М. Файнштейн, ЖТФ, 22, 759 (1952).
6. В. П. Петросян, А. В. Джамбарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 421 (1963).
7. К. Э. Фаттахов, ЖТФ, 22, 313 (1952).
8. Г. И. Сканава, Физика диэлектриков, ГИТЛ, Москва—Ленинград, 1949.
9. Н. Л. Кэнтон, Неопрены, ГНТИ, Москва—Ленинград, 1958.