

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИТРИХЛОРБУТАДИЕНЕ

Ю. К. КАБАЛЯН, А. С. МАРГАРЯН, И. С. БОШНЯКОВ,
Л. Г. МЕЛКОНЯН

В работе показано, что увеличение количества атомов хлора в мономерном звене полидиенов до 3 (политрихлорбутадиен) приводит к возрастанию времен релаксации как дипольно-групповых, так и дипольно-сегментальных процессов. При этом возрастают также все активационные характеристики, что свидетельствует об увеличении как внутри, так и межмолекулярных взаимодействий.

Однако в политрихлорбутадиене дипольно-сегментальная релаксация реализуется при более низкой температуре, чем в поливинилхлориде, вследствие облегчения внутримолекулярных вращений вокруг одинарных связей, смежных с двойными.

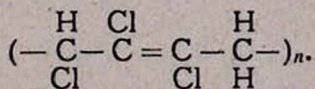
Как известно [1, 2], наличие атома хлора в макромолекуле придает полимеру ряд специфических свойств (масло и бензостойкость, негорючесть, свето и озоностойкость, повышенную адгезию к металлу и т. д.), и это создает возможность синтезировать полимеры с широким диапазоном желаемых свойств.

Изменение химического состава полимера (введение атома хлора) отражается также на молекулярной подвижности макромолекулы.

Молекулярная релаксация в виниловых, а также галоидсодержащих полимерах в настоящее время достаточно хорошо исследована [3], в то время как исследований по диеновым полимерам с атомами хлора в цепи очень незначительно.

В предыдущих наших работах [4, 5] исследование молекулярной релаксации у двух представителей хлорсодержащих полидиенов показало, что увеличение количества хлора с 1 до 2 на мономерное звено приводит к изменению как локальной, так и сегментальной подвижности.

В настоящей работе приводятся результаты исследования молекулярной релаксации следующего представителя хлорсодержащих полидиенов-политрихлорбутадиена (поли-ТХБ)



Экспериментальная часть

Политрихлорбутадиен получали эмульсионной полимеризацией 1, 2, 3-трихлорбутадиена-1, 3 при $+50^\circ\text{C}$ с использованием в качестве регулятора додецилмеркаптана.

Мономер перед полимеризацией перегонялся в вакууме. Основные константы мономера и полимера приведены в табл. 1.

Полученный полимер был дважды переосажден из бензольного раствора метанолом и затем высушен до постоянного веса при $+30^\circ$ и давлении 10^{-2} ат.

Таблица 1

Свойства	1, 2, 3-трихлорбу- тадиен-1, 3	Поли-ТХБ
Плотность — d_4^{20} [г/см ³]	1,40	1,64
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,5260	1,6230
Температура кипения °С при 25 мм рт. ст.	54±0,5	—

В качестве образцов для электрических измерений были использованы пленки диаметром до 70 мм толщиной 200—300 мк, приготовленные на поверхности ртути из бензольного раствора (3—5%). Электроды на поверхности пленок из алюминия или серебра наносились вакуумным распылением на установке типа ТНП-1.

Измерения $\operatorname{tg} \delta$ и емкости образцов проведены при частотах $50 \div 10^7$ гц и температурах $-70 \div 120^\circ\text{C}$. Методика и приборы для измерения описаны в работах [4, 5]. Образцы перед измерением выдерживались при $+30^\circ$ и 10^{-2} мм рт. ст. в течение 2-х недель для полного удаления остатков растворителя (бензола).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1—2 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора потерь $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ поли-ТХБ при различных температурах.

Как видно из рис. 1 и 2, фактор потерь ϵ'' в зависимости от частоты дважды проходит через максимум: при низких температурах — дипольно-групповые потери и при температуре выше $+40^\circ$ — дипольно-

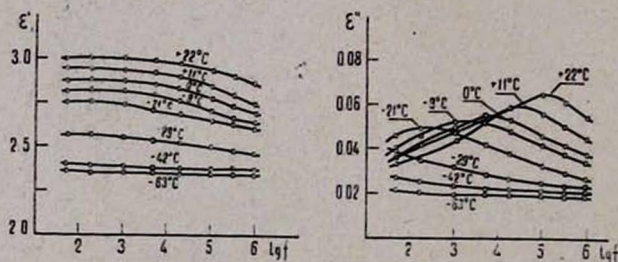


Рис. 1. Зависимости ϵ' и ϵ'' от $\lg f$ поли-ТХБ при различных температурах ниже T_g (низкотемпературная релаксация).

сегментальные потери. При этом с повышением температуры как для дипольно-групповых, так и дипольно-сегментальных потерь наблюдается рост величины $\epsilon''_{\text{МВКС}}$.

Однако следует отметить наличие асимметрии в частотных зависимостях ϵ'' наблюдаемых двух релаксационных процессов. В области дипольно-сегментальных потерь искажение кривой $\epsilon'' = f(\lg f)$ наблюдается как со стороны высоких, так и низких частот. Рост с температурой при низких частотах не сопровождается каким-либо измене-

нием характера частотной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 2). Следовательно, диэлектрические потери данного вида не связаны с процессом установления поляризации и не являются ди-

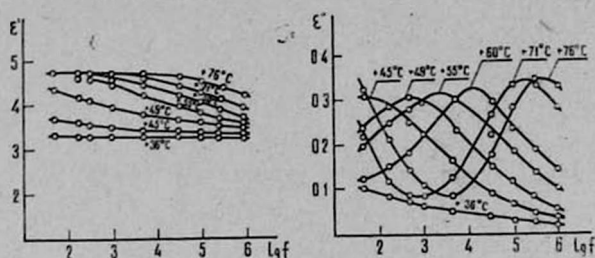


Рис. 2. Зависимость ϵ' и ϵ'' от $\lg f$ поли-ТХБ при различных температурах выше T_g (высокотемпературная релаксация).

польными. Их следует отнести за счет возросшей в этих условиях ионной проводимости.

Асимметрия со стороны высоких частот связана, по всей вероятности, с наличием в поли-ТХБ дипольного движения, время релаксации которого занимает промежуточное значение—меньше, чем для сегментов макромолекулы, но больше, чем для кинетических единиц, ответственных за появление наблюдаемого непосредственно дипольно-группового процесса.

Форма зависимости $\epsilon'' = \varphi(\lg f)$ поли-ТХБ в области дипольно-групповой релаксации (рис. 1) также отклоняется от симметрии со стороны высоких частот. И это искажение формы кривой может рассматриваться как указание на возможное существование движения кинетических группировок третьего типа.

Таким образом, следует предположить, что наблюдаемые на опыте температурно-частотные зависимости ϵ'' дипольно-групповых потерь поли-ТХБ осложнены частичным наложением дипольных потерь, возникающих в связи с движением нескольких видов кинетических групп. Такими группами в поли-ТХБ могут быть наряду с диполем $C-Cl$

также $\begin{array}{c} | \\ CCl \\ || \\ CH_2 \end{array}$ и $\begin{array}{c} | \\ CCl \\ || \\ CClH \end{array}$, которые могут находиться в полимере при по-

лимеризации по 1, 2 и 3, 4 двойным связям.

В рассмотренном температурно-частотном интервале их времена релаксации, вероятно, довольно близки.

Как видно из рис. 1, в поли-ТХБ дипольно-групповые потери наблюдаются при более высоких температурах, чем в полихлоропрене [4] и полидихлорбутadiене [5]. Такое смещение области дипольно-групповой релаксации свидетельствует о том, что увеличение количества атома хлора в мономере приводит к уменьшению локальной подвижности атомных группировок, участвующих в релаксационном процессе за счет увеличения внутримолекулярных взаимодействий из-за образования диполь-дипольных связей.

Область дипольно-сегментальных потерь поли-ТХБ (рис. 2) также смещена по температурной шкале по сравнению с ПХП и поли-ДХБ [4, 5]. Аналогичные данные наблюдаются также при хлорировании полиэтилена [6]. При этом наблюдается также уменьшение величины $\varepsilon_{\max}$, что является результатом эффекта компенсации C—Cl диполей.

Наличие жесткой двойной связи в поли-ТХБ приводит к облегчению внутримолекулярных вращений одинарной связи, смежной с этой двойной связью, вследствие отсутствия атома водорода рядом с атомом углерода в двойной связи. Поэтому, несмотря на наличие в поли-ТХБ 3 атомов хлора на 4 углерода (67,5% хлора), дипольно-сегментальная релаксация реализуется при более низкой температуре, чем в поливинилхлориде (~57% хлора) [7] и хлорированном полиэтилене (~54% хлора) [6].

По данным частотных зависимостей ε' и ε'' (рис. 1 и 2) были построены круговые диаграммы $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$, что в свою очередь дает возможность определить равновесные значения диэлектрической проницаемости в статическом поле и при бесконечно высокой частоте (ε_0 и ε_∞). На основании данных круговых диаграмм, используя формулу Харриса и Олдера при правильном усреднении [8], были рассчитаны эффективные дипольные моменты полярного монозвена в стеклообразном ($\mu \sqrt{g}$) д. г. и высокоэластическом ($\mu \sqrt{g}$) д. с. состояний. На рис. 3 представлены температурные зависимости ($\mu \sqrt{g}$) д. г. и ($\mu \sqrt{g}$) д. с. поли-ТХБ. В стеклообразном состоянии ($\mu \sqrt{g}$) д. г.

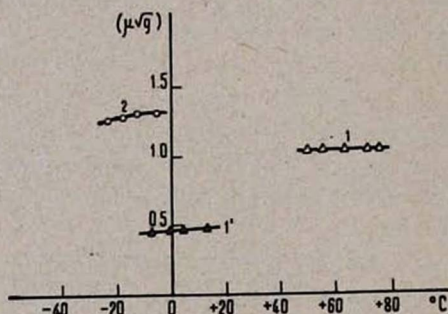


Рис. 2. Температурная зависимость эффективных дипольных моментов поли-ТХБ (1'—дипольно-групповой, 1—дипольно-сегментальный и полихлоропрена (2—дипольно-сегментальный).

равно 0,45 (рис. 3, кривая 1), что соответствует большей корреляции между полярными группами в поли-ТХБ. В высокоэластическом состоянии наблюдается рост величины ($\mu \sqrt{g}$) д. с. (рис. 3, кривая 1), характеризующийся приростом дипольной поляризации за счет подвижности сегментов макромолекул. Величина ($\mu \sqrt{g}$) д. с. поли-ТХБ несколько меньше по сравнению с ПХП (рис. 3, кривая 2), что обуслов-

лено, вероятно, внутримолекулярной компенсацией диполей основной цепи, что согласуется также с данными ε'' .

Параметр корреляции g , определяемый из соотношения $g = \mu_{\text{эф}}^2 / \mu^2$, при использовании в качестве μ_0 величины дипольного момента мономера (2,2D), равен 0,16, что свидетельствует о сильной корреляции между полярными группами в высокоэластическом состоянии. Значение μ рассчитано по Онзагеру [3]. На рис. 4 приведены зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ для дипольно-групповой и дипольно-сегментальной релаксации, построенные согласно температурно-частотным зависимостям ε'' и круговых диаграмм. В области дипольно-групповой релаксации для поли-ТХБ наблюдается прямолинейная зависимость (кривая 2) времени релаксации от температуры, что свидетельствует о независимости энергии активации ΔH д. г. п. от температуры.

Величина ΔH д. г. п. для поли-ТХБ, определенная согласно Эйрингу [9], равна 16 ккал/моль. Такая величина ΔH д. г. п. свидетельствует о том, что в поли-ТХБ, также как и ПВХ [10], в диполь-

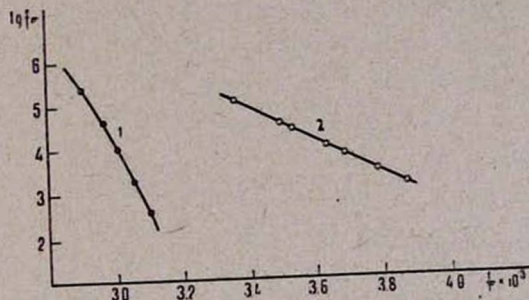


Рис. 4. Зависимость $\lg f_m$ от $\frac{1}{T}$ поли-ТХБ

1—дипольно-сегментальный процесс, 2—дипольно-групповой процесс.

но-групповой релаксации наряду с диполем C—Cl участвуют также прилегающие к нему участки основной полимерной цепи.

Для дипольно-сегментального релаксационного процесса зависимость $\lg f_m - \left(\frac{1}{T}\right)$ не прямолинейна (рис. 4, кривая 1) и наклон ее с повышением температуры уменьшается. Величина энергии активации ΔH д. с. п., рассчитанная при температуре $+55^\circ$ [9], равна 67,4 ккал/моль.

Повышение температуры приводит к уменьшению энергии активации дипольно-сегментальных потерь, которая стремится при высоких температурах к значениям ΔH дипольно-групповых потерь. Аналогичные данные получены также для ряда полярных виниловых полимеров [3, 11], когда при температуре намного выше T_g наблюдается совпадение характеристик процессов дипольно-групповой и дипольно-сегментальной релаксации.

Температура стеклования поли-ТХБ, определенная из зависимости $\lg f_m - \frac{1}{T}$, равна $+37^\circ\text{C}$. Приведенные выше данные дают нам возможность сделать следующие выводы:

1. Увеличение количества атомов хлора в мономерном звене полидиенов с 1 до 3 приводит к возрастанию времен релаксации дипольно-групповых и дипольно-сегментальных потерь. При этом также возрастают все активационные характеристики, что свидетельствует об увеличении как внутримолекулярных, так и межмолекулярных взаимодействий.

2. Несмотря на наличие 3 атомов хлора на 4 углерода в поли-ТХБ, дипольно-сегментальная релаксация реализуется при более низкой температуре, чем в ПВХ. Это обусловлено наличием в поли-ТХБ двойных связей, которые хотя сами и жесткие, но облегчают внутреннее вращение связей вокруг смежных одинарных связей.

3. Оценка эффективного дипольного момента ($\mu \sqrt{g}$) д. с. п. и параметра корреляции g поли-ТХБ показала, что в высокоэластическом состоянии имеет место взаимодействие между $\text{C}-\text{Cl}$ диполями, что сказывается на величинах ε'' , ε' и $\mu \sqrt{g}$.

ВНИИПолимер

Поступила 18 октября 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Кэттон, Неопрены, 1958, Л., ГНТИ.
2. Синтетический каучук, под ред. Г. Уитби, М.—Л., ИЛ, 1958.
3. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Усп. физ. наук, 83, 63 (1964).
4. Ю. К. Кабальян, А. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 571 (1966).
5. Ю. К. Кабальян, А. Г. Мелконян, Уч. запис. Ер ГУ, № 2, 1967.
6. H. Hendus, G. Schell, H. Thurn, K. Wolf, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, 31, 220 (1959).
7. Y. Ishida, *Kolloid.—Z.* 168, 29 (1960).
8. Г. П. Михайлов, А. А. Бурштейн, Усп. физ. наук, 74, 3 (1961).
9. С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ГИИЛ, М., 1948.
10. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875 (1955).
11. А. К. Лобанов, Диссертация, ИВС АН СССР, Л., 1963.

ՊՈԼԻԵՐԻՔԼՈՐՐՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ ՌԵԼԱԿՍԱՏԻՍԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Յու. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Ա. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ի. Ս. ԲՈՇԵՅԱԿՈՎ,
Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Տույց է տրված, որ պոլիդիենային մոնոմերների շղթայում քլորի ատոմների քանակի մեծացումը մինչև երեքը (պոլիերեքլորբուտադիեն) բերում է դիպոլ-խմբային և դիպոլ-սեգմենտային ռելաքսացիայի ժամանակի մեծացման:

Միաժամանակ աճում են նաև ակտիվացիայի բոլոր բնութագրերը որը վկայում է ներմուկության և միջմուկության փոխազդեցության ուժեղացման մասին:

Սակայն պոլիներբրուտադիենի մեջ դիպոլ-սեգմենտային ռելաքսացիան իրագործվում է ավելի ցածր ջերմաստիճանում, քան պոլիվինիլքլորիդի մեջ, որովհետև կրկնակի կապերին կից եղակի կապերի միջմուկության պտույտները հեշտանում են:

STUDY OF MOLECULAR RELAXATION IN POLY-3-CHLORBUTADIENE

Yu. K. KABALIAN, A. S. MARGARIAN, I. S. BOSHNIAKOV
AND L. G. MELKONIAN

The increase of the number of chlorine atoms in a polydiene monomer unit from 1 to 3 (poly-3-chlorbutadiene) is shown to cause increase of time of relaxation in both dipole-group and dipole-segment processes. It is followed by the increase of activation characteristics which indicate an enhancement of intramolecular and intermolecular interactions. However, in poly-3-chlorbutadiene the dipole-segment relaxation is realized at lower temperature than in polyvinyl chloride because of the facilitation of intramolecular rotations of ordinary bonds adjacent to double bonds.