Изв. АН Армянской ССР, Физика 4, 174—179 (1969)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИХЛОРОПРЕНЕ

Ю. К. КАБАЛЯН, Р. А. БАДАЛЯН

В работе исследовано влияние вводимого низкомолекулярного пластификатора (дибутилсебацината) на процессы установления дипольно-сегментальной релаксации в полихлоропрене. Показано, что пластификация полихлоропрена дибутилсебацинатом приводит к уменьшению наивероятнейшего времени релаксации и энергии активации дипольно-сегментального процесса. При этом также происходит уменьшение максимума коэффициента потерь дипольно-сегментального релаксационного процесса. Однако для пластифицированного полихлоропрена наклон кривых $\lg f_{max}=\varphi(1/T)$ превышает наклон соответствующих кривых дипольно-группового релаксационного процесса.

Одновременно показано, что при введении в полихлоропрен до 50% дибутилсебацината система остается однокомпонентной.

Влияние низкомолекулярных пластификаторов на процесс установления дипольно-сегментальной поляризации хорошо изучено на виниловых полимерах [1—3].

Например, установлено [3], что при пластификации полиметилакрилата уменьшаются наивероятнейшее время релаксации и кажущаяся энергия активации как дипольно-сегментального, так и дипольно-группового процессов.

Изменение этих величин при пластификации полимера указывает на важную роль межценного взаимодействия в тепловом движении макромолекул как выше, так и ниже T_g.

Полихлоропрен отличается от виниловых полимеров наличием двойных связей в основной цепи, что накладывает специфические особенности на его свойства. Поэтому представляло интерес изучить влияние низкомолекулярного пластификатора на процессы установления дипольной поляризации в полихлоропрене.

Экспериментальная часть

В настоящей работе был исследован полихлоропрен, полученный эмульсионной полимеризацией хлоропрена при $+40°$ с использованием в качестве регулятора третичного додецилмеркаптана.

В качестве пластификатора был использован дибутилсебацинат (ДБС).

Очищенный полихлоропрен (двухкратное экстрагирование ацетоном и осаждение метанолом) растворяли в бензоле (до 3%) и отливали пленки на поверхности ртути. Пластификатор в необходимом количестве вводили непосредственно в бензольный раствор полихлоропрена.

Готовую пленку толщиною 0,3—0,5 *мм* для полного удаления следов растворителя выдерживали при $+30°$ и давлении 10^{-2} *мм рт. ст.*

в течение 3 дней. Измерение tg δ и ε' выполнено в диапозоне 10^2—10^6 *гц* и интервале температур от —120° до +10°.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для полихлоропрена пластифицированного различным количеством ДБС при частоте 1 *кгц* в области дипольно-сегментальной релаксации. Как видно из рис. 1, увеличение количества пластификатора приводит к смещению максимума тангенса угла диэлектрических потерь в область низких температур за счет увеличения подвижности макромолекул полихлоропрена. Это смещение хорошо видно из рис. 2, на котором пред-

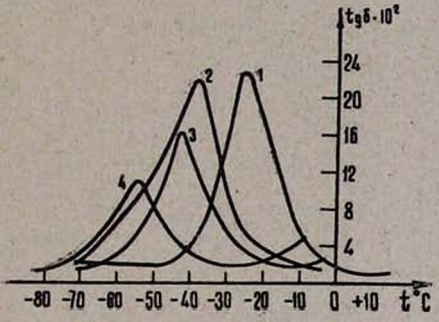

Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для полихлоропрена: 1. Непластифицированный, 2. 19% ДБС 3. 38% ДБС 4. 50% ДБС.

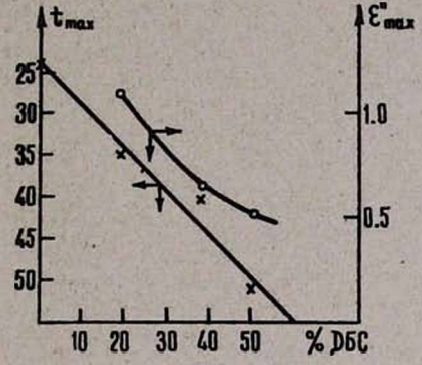

Рис. 2. Зависимость t_{max} и ε''_{max} от количества ДБС, введенного в полихлоропрен ($f=1$ *кгц*).

ставлена зависимость t_{max} — температура, при которой наблюдается ε''_{max}, от количества ДБС, введенного в полихлоропрен. При этом наблюдается линейное уменьшение t_{max} с увеличением количества ДБС в полихлоропрене. Аналогичные данные получены также для систем ПВХ-дифенил [1]. Например, введение в полихлоропрен 50% ДБС приводит к уменьшению t_{max} с —23° до —52°, а для системы ПВХ—дифенил при тех же соотношениях имеем уменьшение от +110° до +22° [1]. На рис. 2 приведена также зависимость $\varepsilon''_{макс}$ при $f=1$ *кгц* для полихлоропрена, пластифицированного дибутилсебацинатом.

Как видно из рис. 1 и 2, при увеличении количества пластификатора в полихлоропрене происходит также уменьшение величин ε''_{max} и tg δ_{max}, что, по всей вероятности, обусловлено эффектом компенсации полярности. Некоторое снижение ε''_{max} наблюдается для системы поливинилхлорид (ПВХ)—дифенил [1], тогда как для системы полиметилакрилат (ПМА)—трикрезилфосфат [3] наблюдается обратная картина—рост tgδ_{max} с увеличением концентрации полярного пластификатора.

Форма кривой зависимости tg δ от температуры (рис. 1) для полихлоропрена остается симметричной при введении ДБС до 50%, тогда как для системы ПМА—дибутилфталат (ДБФ) уже при концентрации ДБФ порядка 20% появляются диэлектрические потери, обусловленные пластификатором и зависимость tg δ от температуры становится несимметричной. Отсюда следует, что при пластификации полихлоропрена ДБС до 50% система остается однокомпонентной, т. е. имеем внутрипачечную пластификацию.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по температурно-частотным зависимостям ε″ дипольно-сегментального процесса исследованных систем. Увеличение подвижности макромолекул при введе-

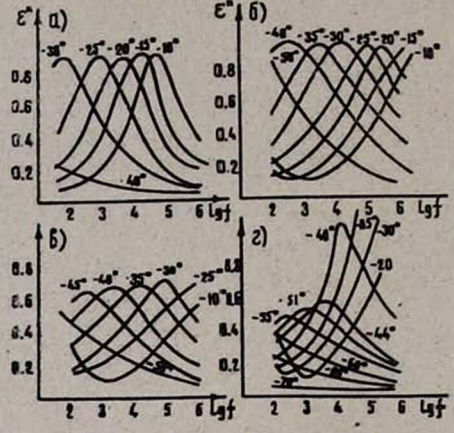

Рис. 3. Зависимость коэффициента диэлектрических потерь (ε″) от логарифма частоты (lg f) для полихлоропрена а) ПХП, б) ПХП+19% ДБС, в) ПХП+38% ДБС, г) ПХП+50% ДБС.

нии в полихлоропрен пластификатора выражается в смещении области максимума ε″ к более низким температурам.

Для полихлоропрена (рис. 3, а) и системы полихропрен—ДБС (вес 19%) (рис. 3, б) наблюдается независимость ε_{max} от температуры, а при введении 38% ДБС и выше (рис. 3, в и г) ε_{max} возрастает с увеличением температуры. Однако рост ε_{max} для системы ПВХ—трикрезилфосфат [2] наблюдается при введении 8% пластификатора, а для системы ПМА—трикрезилфосфат ε_{max} остается постоянным при введении до 40% пластификатора.

По температурно-частотным зависимостям ε′ и ε″, а также по данным круговых диаграмм [4], были рассчитаны температурные зависимости наивероятнейших времен релаксации $\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}}$ изученных систем полихлоропрен-дибутилсебацинат.

Температурные зависимости τ представлены в виде кривых $\lg f_{max} = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 4). Из рис. 4 видно, что для дипольно-сегмен-

тального процесса кривые $\lg f_{max} = \varphi\ (1/T)$ представляются состоящими как бы из двух прямых с весьма узким интервалом температур, в котором происходит изменение их наклона, В табл. 1 приведены значения кажущейся энергии активации Δu дипольно-сегментального процесса в зависимости от содержания ДБС в системе полихлоропрен—ДБС.

Величины Δn рассчитаны по наклону прямолинейных участков зависимостей $\lg f_{max} = \varphi\ (1/T)$ из рис. 4, при этом Δu_1 соответствует

Таблица 1

Система полихлоропрен—ДБС	Δu_1 *ккал/моль*	Δu_2 *ккал/моль*	T_g^* °С
100% ПХП	57	36	—36
ПХП+19% ДБС	46	31	—49
ПХП+50% ДБС	38	24	—62

нижнему участку, а Δu_2—верхнему. Значение кажущейся энергии активации уменьшается для нижнего участка от 57 до 38 $\frac{ккал}{моль}$, а для верхнего от 36 до 24 $\frac{ккал}{моль}$. Аналогичные изменения наблюдаются также при введении в ПВХ трикрезилфосфата до 65%, при этом энергия активации соответственно изменяется от 100 до 32 *ккал/моль* и от 60 до 10 *ккал/моль*. Таким образом, уменьшение Δu и τ при введе-

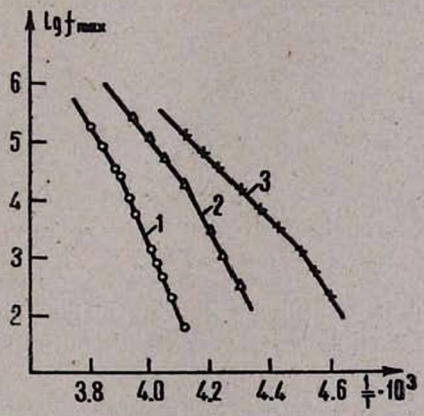

Рис. 4. Зависимость $\lg f_{max}$ от температуры для полихлоропрена 1. ПХП, 2. ПХП+19% ДБС, 3. ПХП+50% ДБС.

нии в полихлоропрен низкомолекулярного пластификатора является характерным для дипольно-сегментального процесса, в котором принимают участие большие участки основной цепи макромолекулы, и обусловлено увеличением сегментальной подвижности макромолекулы.

Одновременно из данных табл. 1 следует, что энергия активации дипольно-сегментального процесса при введении в полихлоропрен пластификатора резко уменьшается. Однако, даже при введении 50% пластификатора в полихлоропрен, энергия активации Δu остается больше энергии активации для дипольно-группового процесса—12 *ккал/моль* [5].

Экстраполяция зависимостей $\lg f_{max} = \varphi\,(1/T)$ к $\lg f_{max} = 0$ дает возможность определить температуру (T_g^*), при которой начинается сегментальная подвижность в полихлоропрене. Как видно из табл. 1, введение в полихлоропрен дибутилсебацината до 50% приводит к снижению температуры диэлектрического стеклования от—36° до—62°.

Проведенные исследования дают возможность сделать следующие выводы:

1. Пластификация полихлоропрена приводит к уменьшению наивероятнейшего времени релаксации и энергии активации дипольно-сегментального процесса.

2. Введение в полихлоропрен до 50% дибутилсебацината приводит к уменьшению максимума коэффициента потерь ε''_{max}.

3. Для пластифицированного полихлоропрена наклон кривых $\lg f_{max} = \varphi\,(1/T)$ превышает наклон соответствующих кривых дипольно-группового процесса.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных
продуктов (ВНИИПОЛИМЕР)

Поступила 4.III.1969

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. П. Михайлов*, Успехи химии, 24, 875 (1955).
2. *Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Миркамилов*, Высокомол. соед. 8, 1351 (1966).
3. *Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов. Д. М. Миркамилов*, Высокомол. соед. 10А, 826 (1968).
4. *R. H. Cole, D. W. Davidson*, J. Chem. Phys., 20, 1389 (1952).
5. *Ю. К. Кабалян*, Диссертация, ЕГУ, Ереван, 1968.

ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ ՌԵԼԱԿՍԱՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԼԱՍՏԻՖԻԿԱՑՐԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆՈՒՄ

Տու. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Ռ. Ա. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրվել է ցածր մոլեկուլյար պլաստիֆիկատորի՝ դիբութիլսեբացինատի ազդեցությունը, պոլիքլորոպրենում հաստատվող դիպոլ-սեգմենտալ ռելակսացիոն պրոցեսի հաստատման վրա։

Ցույց է տրվել, որ պոլիքլորոպրենի դիբութիլսեբացինատով պլաստիֆիկացումը բերում է դիպոլ-սեգմենտալ պրոցեսի ամենահավանական ռելակսացիայի ժամանակի և ակտիվացման էներգիայի նվազմանը։ Ընդ որում տեղի է ունենում նաև դիպոլ-սեգմենտալ ռելակսացիոն պրոցեսի կորուստների գործակցի մաքսիմումի նվազում։ Սակայն պլաստիֆիկացրած պոլիքլո-

բոպրենի համար $\lg f_{max} = \varphi(1/T)$ *կորերի թեքությունը գերազանցում է դիպոլ-խմբային ռելաքսացիոն պրոցեսի համար համապատասխան կորերի թեքությանը։*

Միաժամանակ ցույց է տրվել, որ պոլիքլորոպրենի մեջ մինչև 50% դիբուտիլսեբացինատի պարունակության դեպքում էլ սիստեմը մնում է միկոմպոնենտային։

STUDY OF MOLECULAR RELAXATION IN PLASTICIZED POLYCHLOROPRENE

Yu. K. KABALIAN, R. A. BADALIAN

The effect of a low molecular plasticizer (dibutylsebacate) on the processes of setting up a dipole-segmental relaxation in polychloroprene is reported.

The plasticization of polychloroprene with dibutylsebacate is shown to reduce the most probable time of relaxtion and activation energy of a dipole-segmental process.

The decrease in the maximum losses factor of the dipole-segmental relaxation process is also observed. However, with a plasticized polychloroprene the slope of curves

$$\lg f_{max} = \varphi(1/T)$$

is greater than that of the respective curves of a dipole-group process. It is also shown that on to 50% addition of dibutylsebacate to polychloroprene the system remains single-component.