

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ СТРУКТУРИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Ю. К. КАБАЛЯН, Р. А. БАДАЛЯН, Р. Р. САРКИСЯН

В работе исследовано влияние вводимого низкомолекулярного пластификатора (дибутилсебадината) на процессы установления дипольно-сегментальной релаксации в структурированном полихлоропрене. Показано, что пластификация приводит к уменьшению наименьшего времени релаксации и энергии активации дипольно-сегментального процесса. В отличие от линейного полихлоропрена для структурированного полихлоропрена наличие редкой сетки сказывается на микровязкости при введении большого количества (свыше 20%) полярного пластификатора. Однако при наличии до 50% дибутилсебадината в структурированном полихлоропрене система остается однокомпонентной.

Введение ДСБ в структурированный полихлоропрен выше 50% приводит к уменьшению $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ дипольно-сегментального релаксационного процесса.

Многочисленными работами показано, что на тепловое движение макромолекул, как ниже, так и выше температуры стеклования, большое влияние оказывает межцепное взаимодействие. Структурирование полимеров приводит к резкому изменению различных их физико-механических характеристик. Например, пространственная сетка, образованная как химическими связями, так и физическими узлами различной прочности, оказывает существенное влияние на деформационные свойства полимеров [1]. В работе [2] для линейного полихлоропрена показано, что уменьшение межмолекулярных взаимодействий введением пластификатора приводит к уменьшению как наименьшего времени релаксации, так и энергии активации дипольно-сегментального процесса. При этом между температурой (t_{max}), при которой наблюдается $\text{tg } \delta_{\text{max}}$, и количеством введенного пластификатора (дибутилсебадината) до 50% наблюдается прямолинейная зависимость.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния низкомолекулярного пластификатора на процессы установления дипольно-сегментальной поляризации в структурированном полихлоропрене. Структурированный полихлоропрен с различной плотностью сетки в настоящее время используется для изготовления различных резиновых изделий.

Поэтому эти исследования позволяют судить не только о характере теплового движения, но и дают возможность сделать ряд выводов практического характера относительно повышения морозостойкости полихлоропрена.

Экспериментальная часть

В настоящей работе исследован структурированный полихлоропрен, полученный эмульсионной полимеризацией хлоропрена при $+40^\circ$ при отсутствии регулятора молекулярных цепей. Методика изготовления пленок толщиной 0,3 мм и их пластификация дибутилсебагинатом описана в работе [3].

Густоту пространственной сетки полимера определяли по равновесной степени набухания в бензоле согласно Флори—Ренеру [4] с использованием номограмм Шварца [5]. Для структурированного полихлоропрена расчет характеризующего густоту сетки параметра M_c — среднего молекулярного веса участка макромолекулы, находящегося между соседними узлами пространственной сетки, дал величину 12400.

Методика и приборы для измерения диэлектрических характеристик описаны в работах [6, 7]. Измерение $tg \delta$ и ϵ' выполнено в диапазоне 10^2 — 10^6 μ и интервале температур от -90 до $+25^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждения

На рис. 1 приведена температурная зависимость $tg \delta$ для структурированного полихлоропрена, пластифицированного различным количеством дибутилсебагината.

Как видно из рис. 1, в исходном состоянии в структурированном полихлоропрене в рассмотренном температурном интервале наблюдается дипольно-сегментальная релаксация. Сравнение с линейным полихлоропреном [2] показывает, что наличие поперечных связей между макромолекулами очень незначительно сказывается на области обнаружения дипольно-сегментальной релаксации.

Такой результат свидетельствует о том, что, вероятно, на сегментальную подвижность поперечные связи не оказывают влияния ввиду большого расстояния между ними. Приблизительная оценка [8] кинетического сегмента для полихлоропрена дала величину порядка 4—5 монозвена, молекулярный вес которого составляет 350—400. Следовательно, между поперечными мостиками макромолекул полихлоропрена имеем более 30 кинетических сегментов.

Введение в структурированный полихлоропрен молекул пластификатора приводит к увеличению сегментальной подвижности, вследствие чего максимум тангенса диэлектрических потерь смещается в область низких температур. Как для линейного [2], так и для структурированного полихлоропрена введение дибутилсебагината в количестве до 20% почти не сказывается на величине максимума тангенса диэлектрических потерь, т. е. для таких концентраций пластификатора не наблюдается компенсационного эффекта. Уже выше 20% наличие полярного пластификатора приводит к уменьшению $tg \delta^{\max}$ как для структурированного (рис. 1, кривая 4), так и линейного полихлоропре-

на, т. е. здесь уже имеем эффект компенсации полярности. Идентичные данные наблюдаются также для системы поливинилхлорид—дифенил [9].

В отличие от линейного (рис. 2, кривая 2) для структурированного полихлоропрена (рис. 2, кривая 1) введение дибутилсебацата

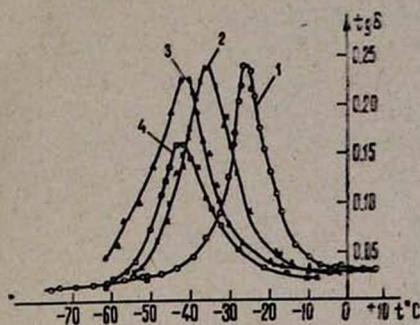


Рис. 1. Температурные зависимости $tg \delta$ для структурированного полихлоропрена (при частоте 1 кГц). 1—ПХП; 2—ПХП+10% ДБС; 3—ПХП+22% ДБС; 4—ПХП+50% ДБС.

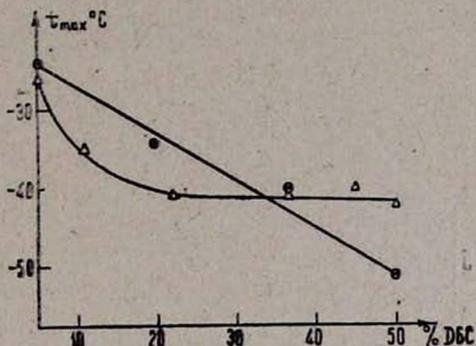


Рис. 2. Зависимости t_{max} полимера от процента вводимого пластификатора. 1—для структурированного полихлоропрена; 2—для линейного полихлоропрена.

выше 20% не приводит к смещению области обнаружения дипольно-сегментальной релаксации в сторону низких температур. Если температура (t_{max}), при которой наблюдается $tg \delta_{max}$ для структурированного полихлоропрена, составляет -26° , то введение до 20% ДБС приводит к ее снижению до -42° . Дальнейшее увеличение концентрации ДБС уже не приводит к снижению t_{max} .

Аналогичные результаты получены также в работе [10] для системы ПВХ—диоктилсебацат в зависимости от молярной концентрации пластификатора. Таким образом, в общем случае микровязкость полимерной системы при пластификации изменяется вследствие ослабления межмолекулярных сил связи, ослабления внутримолекулярного взаимодействия (уменьшения жесткости макромолекулы), и, наконец, на падение микровязкости оказывает влияние чисто геометрический эффект уменьшения пространственных затруднений при взаимном перемещении звеньев полимера, происходящего из-за увеличения среднего расстояния между макромолекулами.

Однако наличие редкой сетки в структурированном полихлоропрене все же сказывается на микровязкости полимерной системы при введении большого количества полярного пластификатора.

На рис. 3 представлены данные по температурно-частотным зависимостям ϵ' и ϵ'' дипольно-сегментального процесса для исследованных систем. Увеличение сегментальной подвижности при введении в структурированный полихлоропрен пластификатора выражается в смещении области максимума ϵ'' к более высоким частотам при постоянной температуре.

Для системы ДБС—полихлоропрен структурированный (рис. 3, б, в) наблюдается независимость ε'' от температуры, тогда как для линейного полихлоропрена эта независимость сохраняется только при введении пластификатора до 20%. Независимость ε''_{\max} от количества пластификатора до 40% наблюдается для системы ПМА—трикрезол-фосфат.

По температурно-частотным зависимостям ε' и ε'' , а также по

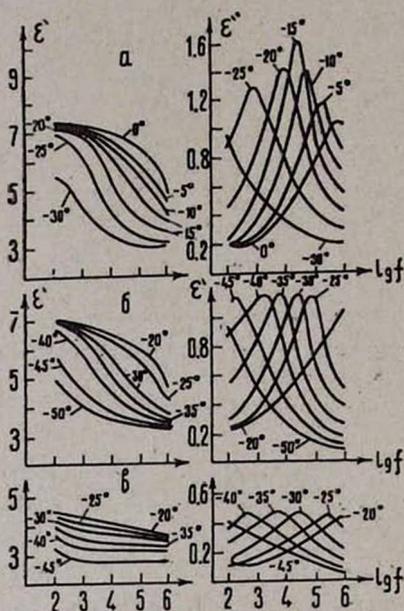


Рис. 3. Зависимость ε' и ε'' от логарифма частоты ($\lg f$) для структурированного полихлоропрена. а. ПХП + 22% ДБС, б. ПХП + 37% ДБС.

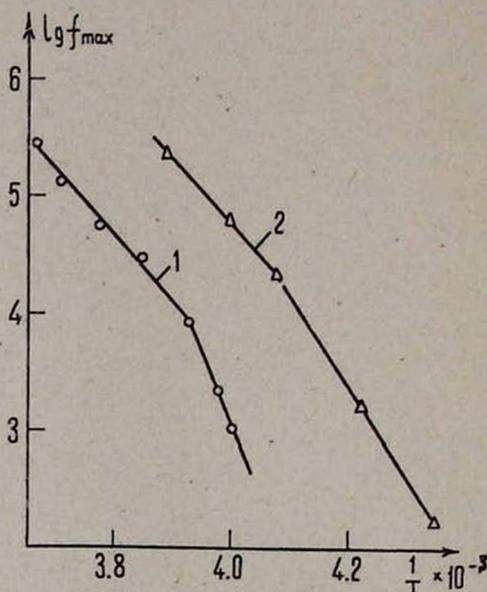


Рис. 4. Зависимость $\lg f_{\max}$ от $1/T$ для структурированного полихлоропрена 1. ПХП, 2. ПХП + 22% ДБС.

данным круговых диаграмм Коула—Девидсона [11] (рис. 5) были рассчитаны температурные зависимости наиболее вероятного времени релаксации $\tau = 1/2\pi f_{\max}$ изученных систем полимер—пластификатор.

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-сегментального процесса кривые $\lg f_{\max} = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ состоят из двух прямых, наклон которых изменяется в весьма узком температурном интервале.

По наклону прямолинейных участков рассчитаны значения кажущихся энергий активации Δu дипольно-сегментального процесса для системы структурированный полихлоропрен—ДБС (см. табл.).

Из данных таблицы видно, что значение кажущейся энергии активации для нижнего участка (Δu_1) при введении в структурированный полихлоропрен 22% дибутилсебадината уменьшается с 55 ккал/моль

Таблица

Полимер	Δu_1 ккал/моль	Δu_2 ккал/моль	$T_g^* \text{ } ^\circ\text{C}$
ПХП структур	55	25	-28
ПХП структур. +22% ДБС	35	25	-45

до 35 ккал/моль, при этом для верхнего участка (Δu_2) она остается постоянной и равной 25 ккал/моль.

Введение пластификатора в структурированный полихлоропрен приводит к уменьшению энергии активации, что характерно для релаксационного процесса, обусловленного движением больших участков основной цепи макромолекулы.

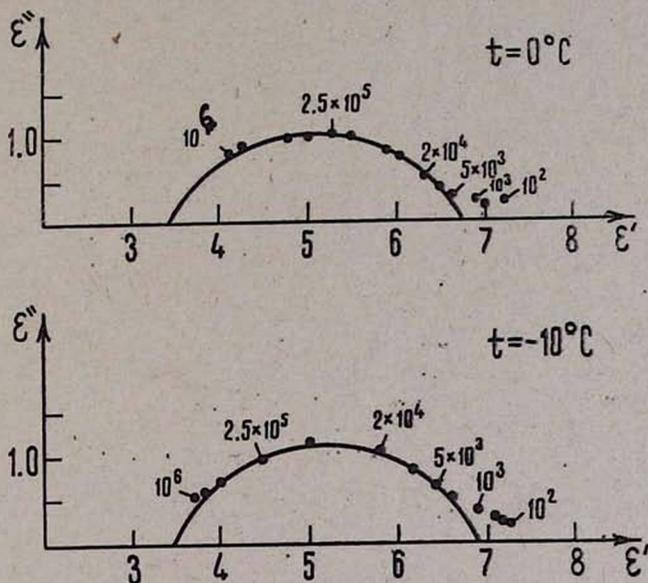


Рис. 5. Зависимость $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ для структурированного полихлоропрена в исходном состоянии при различных температурах.

В отличие от линейного полихлоропрена, где наклон верхнего участка зависимости $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ изменяется при введении пластификатора, для структурированного полихлоропрена этого не наблюдается.

Однако Δu_2 , рассчитанная по этому наклону, больше энергии активации для дипольно-группового процесса (12 ккал/моль) полихлоропрена [8].

Экстраполяция зависимостей $\lg f_{\max} = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ к $\lg f_{\max} = 0$ дает возможность определить температуру (T_g^*), при которой начинается подвижность в структурированном полихлоропрене. Введение в структурированный полихлоропрен 22% дибутилсебацината приводит к снижению температуры диэлектрического стеклования с -28 до -45° (см. табл.).

Проведенные исследования дают возможность сделать следующие выводы:

1. Введение в структурированный полихлоропрен пластификатора ДБС приводит к уменьшению наивероятнейшего времени релаксации и энергии активации дипольно-сегментального релаксационного процесса.

2. Для структурированного полихлоропрена не наблюдается прямолинейной зависимости между температурой, при которой имеем $tg \delta_{max}$, и объемной концентрацией пластификатора.

3. Введение дибутилсебацата в структурированный полихлоропрен выше 20% приводит к снижению $tg \delta_{max}$ дипольно-сегментального релаксационного процесса за счет компенсационного эффекта.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

ВНИИПолимер

Поступила 5.XI.1969,

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вулканизация эластомеров, под ред. Г. Алигера и И. Сьетуна, изд. „Химия“, М., 1967.
2. Ю. К. Кабалаян, Р. А. Бадалян, Изв. АН СССР, Физика, 4, № 3 (1969).
3. Л. Г. Мелконян, Л. С. Айриян, Ю. К. Кабалаян, Каучук и резина, № 6, 27 (1967).
4. P. Flori, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521 (1943).
5. А. Г. Шварц, Каучук и резина, № 7, 31 (1957).
6. Ю. К. Кабалаян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 571 (1966).
7. Ю. К. Кабалаян, Л. Г. Мелконян, Уч. запис. ЕрГУ, № 2, 26 (1967).
8. Ю. К. Кабалаян, Диссертация, ЕГУ, Ереван, 1968.
9. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875 (1955).
10. В. А. Карин, Ю. М. Малинский, ДАН СССР, 73, 967 (1950).
11. R. H. Cole, D. W. Davidson, J. Chem. Phys., 20, 1389 (1952).

ՊԼԱՍՏԻՖԻԿԱՏՈՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏՐՈՒԿՏՈՐԱՅՎԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԱՐ ՇԱՐԺՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Ռ. Ա. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ռ. Ռ. ՍԱՐԳԻՍՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրված է ցածր մոլեկուլյար պլաստիֆիկատորի՝ դիբուտիլսեբացինատի ազդեցությունը ստրուկտուրացված պոլիբրոպրենում դիպոլ-սեզմենտալ ուղակային պրոցեսի հաստատման վրա:

Ցույց է տրված, որ պլաստիֆիկացիան բերում է դիպոլ-սեզմենտալ պրոցեսի ամենահավանական ուղակային ժամանակի և ակտիվացիայի էներգիայի նվազմանը:

Ի տարբերություն դժային պոլիբրոպրենի, ստրուկտուրացված պոլիբրոպրենում նոսր ցանցի գոյությունը, մեծ քանակությամբ բևեռային պլաստիֆիկատորի (12%-ից մեծ) պարունակության դեպքում, ազդում է միկրոմածուցիկության վրա:

Սակայն ստրուկտուրացված պոլիբրոպրենում մինչև 50% դիբուտիլսեբացինատի գոյության դեպքում էլ սխտեմը մնում է միկրոմածուցիկ:

Ստրուկտուրացված պոլիբրոպրենի մեջ դիբուտիլսեբացինատի 20%-ից ավել պարունակությունը բերում է դիպոլ-սեզմենտալ ուղակային պրոցեսի փոքրացմանը:

STUDY OF PLASTICIZER EFFECT ON MOLECULAR MOBILITY OF GROSS-LINKED POLYCHLOROPRENE

Yu. K. KABALIAN, R. A. BADALIAN and R. R. SARKISIAN

The effect of an introduced low molecular plasticiser (dibutylsebacate) on the processes of setting up dipole-segmental relaxation in a cross-linked polychloroprene is studied. The plasticization is shown to reduce the most probable time of relaxation and activation energy of a dipole-segmental process. In contrast to a linear polychloroprene a rare network in a cross-linked one influences microviscosity when large amounts (over 20 %) of a polar plasticizer are introduced. However, when up to 50% of dibutylsebacate is present in a cross-linked polychloroprene the system remains single-component.

The addition of more than 20% of dibutyl-sebacate to a cross-linked polychloroprene causes the decrease in $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ of a dipole-segmental relaxation process.