

МНОЖЕСТВЕННОСТЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИБРОМОПРЕНЕ И ПОЛИХЛОРОПРЕНЕ

Г. Т. ОВАНЕСОВ, З. Г. САРКИСЯН, Ю. К. КАБАЛЯН, Э. С. ВОСКАНЯН

Изучены релаксационные процессы в кристаллизующихся полибромопрене и полихлоропрене. Установлено, что отжиг этих эластомеров приводит к появлению поляризации нового типа. Кроме известных максимумов потерь, обусловленных дипольно-групповыми и дипольно-сегментальными поляризациями, в отоженных образцах наблюдается третий максимум тангенса угла потерь. Появление третьего механизма релаксации может быть обусловлено изменением молекулярной подвижности аморфной части образца, непосредственно связанной с кристаллической.

Для эластомеров известны две области максимума диэлектрических потерь, обусловленные поглощением энергии в дипольно-групповом и дипольно-сегментальном релаксационных процессах [1]. Ранее [2, 3] нами были изучены кинетика и морфология кристаллизации и релаксационные процессы, обусловленные переходом из кристаллической фазы в аморфную полихлоропрена наирита НП. Влияние степени кристалличности на релаксационные свойства и диэлектрические потери было установлено в работе [4]. Изучение диэлектрических потерь при растяжении кристаллизующихся резин проведено Г. П. Михайловым [5].

Цель настоящей работы — изучение влияния надмолекулярных организаций на молекулярную подвижность полибромопрена и полихлоропрена. Эти исследования дают возможность не только установить связь релаксационных свойств с морфологией, но и расширить области использования галогенсодержащих полимеров (резино-техническая и обувная промышленности).

Экспериментальная часть

Изучаемые полибромопрен и полихлоропрен (наирит НП) получены при эмульсионной полимеризации бромопрена и хлоропрена (температура полимеризации $T = 10^\circ\text{C}$) с использованием в качестве регулятора меркаптана. Основной особенностью наирита НП является его высокая регулярность (содержание 1,4-трансформаций — 90%), что и является причиной его хорошей кристаллизруемости. Для полибромопрена также характерна высокая регулярность линейной макромолекулы, а его способность к кристаллизации будет показана ниже.

В работе использовались диэлектрический метод, методы динамических механических потерь [6, 7] и поляризационной микроскопии. Для диэлектрических исследований использовался мост переменного тока типа МЛЕ-1 в области частот $0,5 \div 5$ кГц. Изучение динамических механических свойств производилось на приборе язычкового типа ЯПВ-1. Образцы для

диэлектрических измерений были получены высушиванием из 4% бензольного раствора в кювете из алюминиевой фольги. Затем вырезалась необходимая для измерений пленка с фольгой, которая служила одним из электродов. Второй электрод приклеивался к поверхности расплава сразу после плавления, после чего образец помещался в термостат, где проводилась его изотермическая кристаллизация.

Для динамических механических исследований методика получения образцов описана в [3]. Поляризационно-микроскопические исследования проводились в пленках, полученных высушиванием на стеклянной подложке.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены поляризационная микрофотография и дифракционная картина рассеяния поляризованного света, полученные на полибромопрене. Из рис. 1а видно, что в закристаллизованной пленке полибромопрена наблюдается картина гашения, типичная для сферолитов [8]. Дифракционная картина гашения поляризованного света при скрещенных поляроидах (H_v -поляризация) также подтверждает наличие сферолитной кристаллической структуры в полибромопрене (рис. 1б).

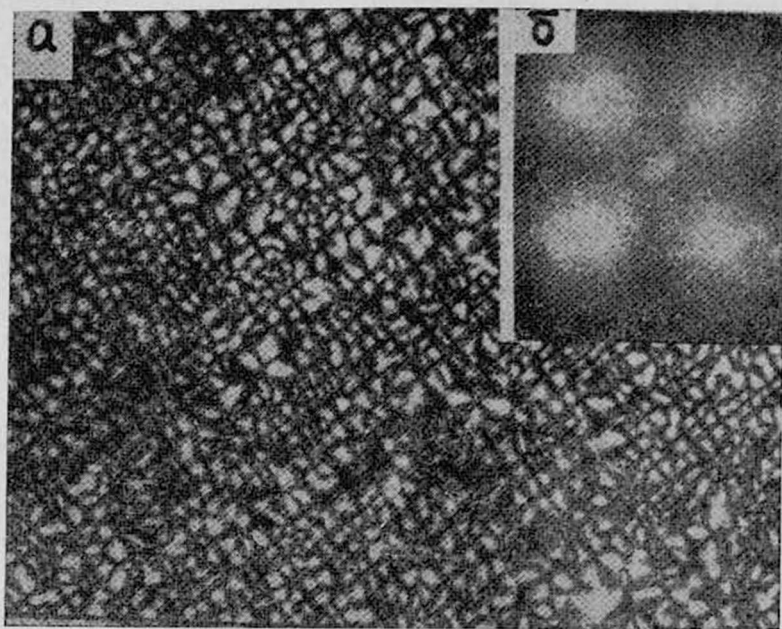


Рис. 1. а—картина гашения поляризованного света в пленке полибромопрена при H_v -поляризации (поляроиды скрещены); б—дифракционная картина малоуглового рассеяния поляризованного света при H_v -поляризации.

Для закристаллизованного из расплава при 18°C и отожженного в течение 40 мин при 46°C полибромопрена температурная зависимость тан-

генса диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta$) и диэлектрической постоянной (ϵ_1) приведена на рис. 2. Из рисунка видно, что у отожденного образца полибромопрена кроме известных [9] двух областей максимума $\operatorname{tg}\delta$, за которые ответственны дипольно-групповая при низких температурах (от -60° до -50°C) и дипольно-сегментальная (от -50° до -10°C) поляризации, наблюдается третий максимум $\operatorname{tg}\delta$ в диапазоне температур от -10° до 10°C . Температурному интервалу нового типа поляризации для полибромопрена соответствует появление максимума на температурной зависимости диэлектрической постоянной (рис. 2).

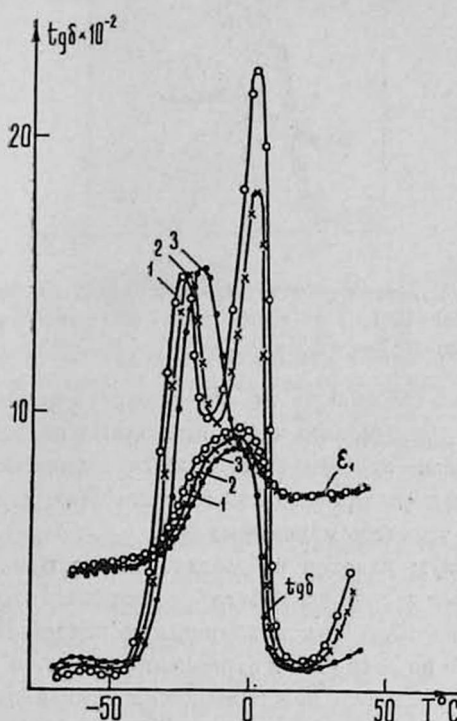


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta$) и диэлектрической постоянной (ϵ_1) от температуры полибромопрена для различных частот: 1— $f=0,7$ кГц, 2— $f=1$ кГц, 3— $f=5$ кГц.

Также, как и для полибромопрена, третий максимум диэлектрических потерь наблюдается для наирита НП, закристаллизованного при $T_{\text{кр}}=8^\circ\text{C}$ и отожденного при $T=32^\circ\text{C}$ в течение 20 мин (рис. 3). Из рисунка видно, что для отоженного полихлоропрена наблюдаются известные [1, 4] максимумы диэлектрических потерь, ответственные за дипольно-групповые и дипольно-сегментальные потери. В области более высоких температур от -10° до 0°C имеется третий максимум диэлектрических потерь, которому соответствует появление максимума на температурной зависимости ϵ_1 . Следует отметить, что для обоих эластомеров максимум потерь нового типа явно выражен для частот от 0,5 до 1 кГц. При этом увеличение частоты приводит к уменьшению интенсивности максимума с незначительным смещением его по температурной оси.

Третий максимум диэлектрических потерь у отожженных эластомеров может быть обусловлен аморфной частью полимера, непосредственно связанной с кристаллической. К такому типу аморфной части могут быть отнесены перегибы макромолекул в кристаллите, складки на поверхности кристаллитов, концы молекул в нем и др. Согласно Гофману [10] отжиг

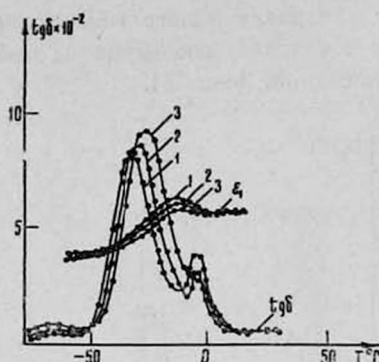


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической постоянной (ϵ) от температуры полихлоропрена для различных частот: 1— $f=0,5$ кГц, 2— $f=1$ кГц, 3— $f=5$ кГц.

полимеров приводит не только к совершенствованию кристаллической структуры, но и к уменьшению числа проходных связей между кристаллитами. Таким образом, в результате отжига изменяется подвижность дефектных областей кристаллической части полимера, что, по-видимому, приводит к появлению третьего максимума $\text{tg}\delta$.

Третий максимум удается наблюдать также при изучении механических релаксационных процессов в полибромопрене. На рис. 4 приведена зависимость $\text{tg}\delta_M$ динамических механических потерь полибромопрена, закристаллизованного из расплава и отожженного при 46°C .

Измерения проводились при повышении температуры от -50° до 0°C (рис. 4, кривые 1 и 3) и охлаждении от 0° до -50°C (кривые 2 и 4). Из рисунка видно, что на зависимости $\text{tg}\delta_M$ от температуры также, как и для диэлектрических потерь, имеются максимумы потерь, ответственные за дипольно-групповые и дипольно-сегментальные процессы. Третий максимум $\text{tg}\delta_M$ наблюдается при более высоких температурах. На рис. 4, кривые 1 и 4, максимумы $\text{tg}\delta_M$ как для образца, закристаллизованного из расплава, так и для образца, отожженного при 46°C , смещены в область низких температур относительно максимумов диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). Это объясняется тем, что измерение механических потерь проводилось при низких частотах от 100 до 10 Гц. Наличие третьего максимума $\text{tg}\delta_M$ для закристаллизованного из расплава и отожженного образца подтверждает его природу как релаксационного процесса, связанного с дефектными областями кристаллической фазы в эластомере.

Из рис. 4 видно, что максимумы потерь, когда измерения проводились с понижением температуры, смещены в область низких температур по срав-

нению с образцами, для которых измерения проводились при подогреве. Такое поведение динамических механических потерь объясняется тем, что с изменением температуры в системе не успевает установиться квазиравновесное состояние. Перед измерением образец выдерживался при каждой данной температуре 2—3 мин, но этого времени, по-видимому, недостаточно для установления равновесия в системе.

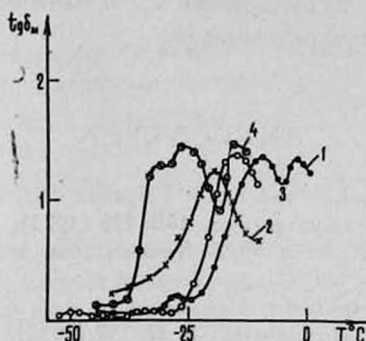


Рис. 4. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры полибромопрена: 1 и 2—образец закристаллизован из расплава при 20°C; 3 и 4—образец закристаллизован из расплава при 20°C и отожжен при 46°C в течение 40 мин. Измерения проводились при повышении (кривые 1 и 3) и понижении (кривые 2 и 4) температуры.

На рис. 4, кривая 1, наблюдается максимум потерь $\text{tg} \delta_m$ при низких температурах, ответственный за дипольно-групповую поляризацию. Когда измерения проводятся при понижении температуры (рис. 4, кривая 2), максимума потерь, ответственного за дипольно-групповую поляризацию, наблюдать не удастся. Это, по-видимому, происходит за счет наложения максимумов $\text{tg} \delta_m$, ответственных за дипольно-групповую и дипольно-сегментальную подвижности. Такое распределение релаксационных процессов можно представить, если положение максимума, ответственного за дипольно-групповую поляризацию из-за различия в скоростях при охлаждении и подогреве, на температурной оси смещается незначительно. При этом наложение двух релаксационных процессов происходит за счет смещения максимума, ответственного за дипольно-сегментальную подвижность, в область низких температур (рис. 4, кривая 2). Такого типа наложение двух релаксационных процессов более четко наблюдается для образца, отожженного при 46°C (рис. 4, кривая 4).

Из микроскопических исследований получено, что после отжига интенсивность проходящего света при наблюдении картины гашения (H_v -поляризация) уменьшается. Такое изменение интенсивности является следствием уменьшения степени кристалличности за счет частичного плавления поверхности кристаллитов. Увеличение подвижности частей молекул, один или оба конца которых закреплены в кристаллитах, приводит к появлению нового максимума потерь при диэлектрических измерениях.

Полученные результаты позволяют рассматривать частично закристаллизованный полимер (основываясь на модели Фишера [11]) как трехфазную систему. В такой системе основной вклад в релаксационные процессы вносят аморфные молекулы, обладающие термодинамическими свойствами переохлажденного расплава, и аморфные участки цепей, один или оба конца которых закреплены в кристаллитах. Третьей фазой является кристаллическая часть полимерной системы.

Авторы выражают благодарность С. Я. Френкелю и В. Г. Баранову за обсуждение полученных результатов.

ВНИИПолимер

Поступила 30.IV.1976

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Matsuo et al. Kolloid Z. und Z. für Polymere, 201, 89 (1965).
2. Г. Т. Ованесов и др. Высокомолек. соед., 15Б, 436 (1973).
3. Г. Т. Ованесов, Д. А. Нерсисян, Ю. К. Кабалаян. Изв. АН АрмССР, Физика, 8, 297 (1973).
4. Ю. К. Кабалаян, Р. В. Багдасарян, А. Г. Мелконян. Арм. хим. журнал, 19, 909 (1966).
5. Г. П. Михайлов, Б. М. Файнштейн. ЖТФ, 22, 759 (1952).
6. Ю. П. Зеленов, Г. М. Бартенев, Г. К. Демишев. Заводская лаборатория, 7, 868 (1963).
7. A. W. Nalle. J. Appl. Phys., 19, 753 (1948).
8. Г. Т. Ованесов, Ю. К. Кабалаян. Изв. АН АрмССР, Физика, 7, 64 (1972).
9. В. П. Петросян, Ш. Т. Егурджян. Высокомолек. соед., 9А, 2464 (1967).
10. Р. Бойер. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, Изд. Мир, М., 1968, стр. 193.
11. Э. А. Розовин. Сб. Физическая химия полимеров за рубежом. Изд. Мир, М., 1970, стр. 9.

ՌԵԼԱՎԱՏԱՅԻՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ԲԱԶՄԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔՐԻՍՏԱԼԻԶԱԿՈՂ ՊՈԼԻԲՐՈՄՊՐԵՆՆԵՐ ԵՎ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՐԵՆՆԵՐ

Գ. Թ. ՕՎԱՆԵՍՈՎ, Զ. Հ. ՍԱՐԴՍՅԱՆ, Յու. Կ. ԿԱԲԱԼԱՅԱՆ, Է. Ս. ՎՍԿԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ռելաքսացիոն պրոցեսները բյուրեղացվող պոլիբրոմոպրենում և պոլիքլորոպրենում: Պարզված է, որ այդ էլաստոմերների ջերմափափկացումը բերում է բեկոացման որ տիպի ծագմանը: Բացի դիէլեկտրիկ կորուստների հայտնի մաքսիմումներից, պայմանավորված դիպոլայնմային և դիպոլայնեզմանային բեկոացմամբ, ջերմափափկացված նմուշներում դիտվում է կորուստների անկյան տանգենտի երրորդ մաքսիմում: Ռելաքսացիայի երրորդ մեխանիզմի հանդես դալը կարող է պայմանավորված լինել նմուշի բյուրեղային մասի հետ անմիջականորեն կապված ամորֆ մասի մոլեկուլյար շարժունակության փոփոխմամբ:

THE MULTIPLICITY OF RELAXATION PROCESSES IN CRYSTALLIZABLE POLYBROMOPRENE AND POLYCHLOROPRENE

G. T. OVANESOV, S. H. SARKISYAN, Yu. K. KABALYAN, E. S. VOSKANYAN

The processes of crystallization in polybromoprenes and polychloroprenes have been studied. The annealing of these elastomers are shown to bring to the formation of a new type polarization. In addition to the known maxima of losses, which depend on dipol-group and dipol-segmental polarizations in the annealed samples the third maximum of loss angle tangent is observed.