

УДК 541.60

## ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ РЕЛАКСАЦИИ АМОРФНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ПЕРЕХОДА ТИПА ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ

Г. Т. ОВАНЕСОВ

ВНИИПолимер (НПО «Наирит»)

(Поступила в редакцию 20 мая 1982 г.)

На основе механизма диэлектрических потерь закристаллизованных галогенсодержащих эластомеров изучается поведение аморфной составляющей. Направленным изменением параметров кристаллизации и отжига устанавливаются закономерности изменения релаксационных свойств. Представления Бойера о фазовом переходе поведения типа жидкость—жидкость или  $T_{II}$ -переходе позволяют предположить, что изменение механизма релаксации при кристаллизации эластомеров происходит в результате разделения по свойствам двух типов жидкостей, включающих части макромолекул аморфных областей межкристаллитного слоя и аморфных макромолекул, не связанных с кристаллической фазой. В процессе отжига закристаллизованных эластомеров осуществляется разделение жидкостных свойств различного типа аморфных частей макромолекул межкристаллитного слоя.

Формирование надмолекулярной кристаллической структуры галогенсодержащих эластомеров сопровождается разделением аморфной фазы полимера на составляющие [1—3]. Закристаллизованный эластомер включает аморфную часть, которая не связана с кристаллической, и аморфные части макромолекул, не вошедшие в кристаллиты [1—4]. Образованию кристаллической фазы полимера сопутствует формирование межкристаллитного слоя, включающего макромолекулы, один или оба конца которых закреплены в кристаллитах.

Свойства аморфной части полимера зависят от подвижности кинетических элементов макромолекул и состояния системы [2—6]. Параметры релаксационных процессов связаны с характерными особенностями жидкостных свойств частичнокристаллического полимера [7, 9]. Наиболее широкий спектр релаксационных свойств макромолекул аморфной части полярных эластомеров получают в частичнокристаллическом состоянии [5, 7, 10, 11].

Целью настоящей работы является исследование влияния кристаллизации галогенсодержащих эластомеров на жидкостные свойства аморфной составляющей полимера. В качестве объектов выбраны хлоропреновые каучуки наириты РНП, КРНТ, НТН и полибромопрен.

Галогенсодержащие эластомеры получали эмульсионной полимеризацией при 10°С, что обеспечивало высокую регулярность структуры и кри-

стализуемость. В качестве регулятора полимеризации наирита РНП и полибромопрена использовался меркаптан, наирита КРНТ — меркаптан и сера, а наирита НТН — сера. Степень модификации полихлоропрена серой, распределенной между мономерными звеньями, варьировалась соотношением меркаптана и серы в составе регулятора полимеризации.

Пленки для изучения параметров диэлектрической релаксации, полученные выпариванием из 4% бензольного раствора каучука, помещались между обкладками конденсатора. Диэлектрические свойства полимеров исследовались мостами переменного тока типа МЛЕ-1 и Тесла БМ-271 в интервале частот  $0,5 \div 1500$  кГц, а механические потери — на приборе язычкового типа марки ЯПВ-2.

Аморфизацию пленок галогенсодержащих эластомеров производили при  $80^\circ\text{C}$  в течение 40 мин, а отжиг — в интервале температур кристаллизации и плавления. Большой индукционный период кристаллизации галогенсодержащих эластомеров позволил провести исследования релаксационных свойств в аморфном состоянии.

Переход полимера в частичнокристаллическое состояние сопровождается образованием межкристаллитного слоя [2, 3]. При кристаллизации происходит разделение в системе на два типа аморфных фаз: межкристаллитный слой и аморфные макромолекулы, не связанные с кристаллитами.

В пределах межкристаллитного слоя подвижность макромолекулы ограничивается закреплением одного или двух ее концов. Отличие подвижности частей макромолекул межкристаллитного слоя от аморфной матрицы, которая непосредственно не связана с кристаллической фазой, предполагает проявление свойств жидкостей с различными значениями температуры стеклования.

В таблице приведены температуры релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, полученные экстраполяцией линейных зависимостей логарифма частоты максимума  $\text{tg } \delta$  диэлектриче-

Таблица

Параметры диэлектрической релаксации хлоропреновых каучуков

Марка каучука	Наирит РНП		Наирит КРНТ		Наирит НТН			
	аморфн.	закрист.	аморфн.	закрист.	аморфн.	закрист.	после отжига при $40^\circ\text{C}$ за 40 мин.	после отжига при $30^\circ\text{C}$ за 5 мин.
состояние								
Кажущаяся энергия активации в ккал/моль	51,6	36,7	45,8	53	58,8	59,2	45,1	41,2
$T_{ст}^\circ\text{C}$	-38,8	-45,2	-41,5	-38,3	-37,3	-33,8	-45,2	-43,6

ских потерь от температуры (К), при которой наблюдается максимум при измерении на частоте  $f_{\text{макс}}$ , и кажущиеся энергии активации дипольно-сегментального релаксационного процесса аморфных, закристаллизованных и после отжига наиритов РНП, КРНТ и НТН.

Из таблицы следует, что температура релаксационного перехода стеклования наиритов КРНТ и НТН при кристаллизации повышается.

Температура стеклования наирита РНП при кристаллизации понижается. Отжиг наирита НТН приводит к понижению температуры стеклования. Кажущаяся энергия активации дипольно-сегментального релаксационного процесса изменяется симбатно с температурой стеклования.

Понижение температуры релаксационного перехода стеклования при кристаллизации возможно при уменьшении плотности энергии когезии в пределах межкристаллитного слоя по сравнению с аморфной матрицей. Статистическое состояние аморфных частей макромолекул, не вошедших в кристаллиты, отличается от аморфных макромолекул незакристаллизованного полимера [2, 3, 10]. Меньшая плотность энергии когезии в межкристаллитном слое может быть обусловлена большими величинами свободного объема из-за отличий статистического состояния макромолекул, закрепленных в кристаллитах, по сравнению с аморфным полимером. Соответственно, при кристаллизации подвижность кинетических элементов аморфных частей макромолекул в межкристаллитном слое увеличивается, что приводит к понижению температуры стеклования.

Температура стеклования в таблице изменяется в зависимости от соотношения вкладов в релаксационный переход кинетических элементов частей макромолекул межкристаллитного слоя и аморфных макромолекул или свойств отличающихся друг от друга жидкостей. При этом процесс кристаллизации сопровождается переходом от одного типа жидкости (аморфный полимер) к другому (межкристаллитный слой), который может быть охарактеризован как фазовый переход поведения типа  $T_{II}$  жидкость—жидкость [8, 9].

Кристаллизация галогенсодержащих эластомеров приводит к уменьшению интенсивности  $\lg \delta$  диэлектрических потерь в результате исключения части кинетических элементов, распределенных в пределах кристаллической фазы, из процесса релаксации [7, 11].

Однако значительное увеличение внутреннего трения после отжига в межкристаллитных областях может приводить к аномальному росту интенсивности  $\lg \delta$  диэлектрических потерь закристаллизованного эластомера и проявлению спектра релаксационных процессов, каждый из которых связан с поляризацией определенного типа частей макромолекул (регулярных складок, нерегулярных складок, проходных макромолекул, концов цепей и др.).

На рис. 1 интенсивность  $\lg \delta$  диэлектрических потерь наирита РНП (кривая 4) после отжига при  $30^\circ\text{C}$  в течение 5 мин значительно превосходит интенсивность для аморфного эластомера (кривая 1), что противоречит известным результатам [7, 11], указывающим на меньшие интенсивности диэлектрических потерь закристаллизованных полимеров по сравнению с аморфными.

В наирите НТН (рис. 1) после отжига при  $40^\circ\text{C}$  в течение 40 мин интенсивность  $\lg \delta$  диэлектрических потерь (кривая 5) больше, чем для аморфного полимера (кривая 2), и наблюдаются два максимума  $\lg \delta$  диэлектрических потерь (кривая 5) в области температур основного релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Для полибромопрена после отжига при  $30^\circ\text{C}$  в течение 40 мин (рис. 1, кривая 6) интенсивность  $\lg \delta$  диэлектрических потерь также превосходит полученную в аморфном состоянии (кривая 3).

На рис. 2 видно, что отжиг закристаллизованных хлоропреновых каучуков и полибромопрена приводит к дублетности максимума  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь в области температур релаксационного перехода стеклования. Множественность релаксационных процессов после отжига закристаллизованных эластомеров следует из триплетности максимумов

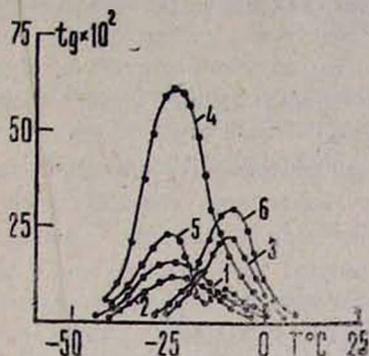


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь от температуры при частоте 1 кГц аморфных: 1 — наирита РНП, 2 — наирита НТН и 3 — полибромопрена; закристаллизованных и отожженных: 4 — наирита РНП ( $T_{\text{кр}} = -4^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{отж}} = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{отж}} = 5$  мин), 5 — наирита НТН ( $T_{\text{кр}} = 20^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{отж}} = 40^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{отж}} = 40$  мин), 6 — полибромопрена ( $T_{\text{кр}} = 20^\circ\text{C}$ , ( $T_{\text{отж}} = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{отж}} = 40$  мин).



Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь от температуры закристаллизованных при  $20^\circ\text{C}$  и отожженных: 1 — наирита РНП ( $T_{\text{отж}} = 34^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{отж}} = 40$  мин) при частоте 1 кГц; 2 — наирита НТН ( $T_{\text{отж}} = 40^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{отж}} = 5$  мин) при частоте 5 кГц; 3 — полибромопрена ( $T_{\text{отж}} = 50^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{отж}} = 40$  мин) при частоте 1 кГц.

на рис. 3а (кривые 4 и 5) частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости и двух спадов частотной зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости (рис. 3б, кривые 1 и 2) для наирита НТН и мультиплетности  $\text{tg } \delta$  механических потерь на рис. 4 для полибромопрена после отжига ( $\alpha$ -максимум связан с дипольно-сегментальной релаксацией,  $\beta$  — дипольно-групповой релаксацией,  $\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ - и  $\alpha_3$ -максимумы — с релаксацией кинетических элементов различного типа структур в межкристаллитном слое).

Отжиг закристаллизованных галогенсодержащих эластомеров может приводить к изменению температуры релаксационного перехода стеклования (см. таблицу), повышению интенсивности релаксационных потерь (рис. 1) и проявлению дополнительных релаксационных процессов (рис. 3 и 4).

При кристаллизации разделение аморфной части полимера на две составляющие, включающие межкристаллитный слой и аморфную матрицу, приводит к изменению температуры стеклования (см. таблицу). Перераспределение соотношения и размеров частей макромолекул межкристаллитного слоя при отжиге в результате дополнительной кристаллизации приводит к ограничению числа возможных конформаций для различного

типа структурных элементов и увеличению внутреннего трения, что соответствует росту интенсивности диэлектрических потерь после отжига на рис. 1. Разделение по релаксационным свойствам различного типа структурных элементов межкристаллитного слоя после отжига приводит к проявлению дополнительных максимумов потерь на рис. 3 и 4.

Распределение по типам структур частей макромолекул межкристаллитного слоя в зависимости от способа закрепления в кристаллитах определяет различие релаксационных и

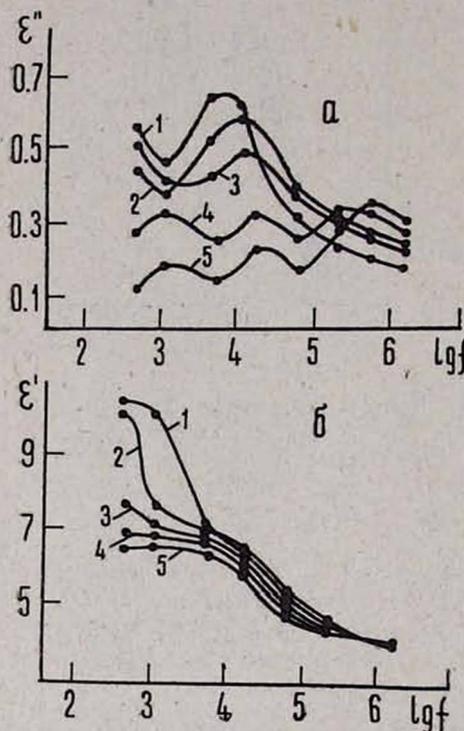


Рис. 3.

Рис. 3. Частотная зависимость мнимой (а) и вещественной (б) частей диэлектрической проницаемости при температурах: 1 —  $-20^{\circ}\text{C}$ , 2 —  $-15^{\circ}\text{C}$ , 3 —  $-10^{\circ}\text{C}$ , 4 —  $-5^{\circ}\text{C}$ , 5 —  $0^{\circ}\text{C}$ .

Рис. 4. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta_m$  механических потерь полибромопрена, закристаллизованного при  $T_{\text{кр}} = 24^{\circ}\text{C}$ , после отжига ( $T_{\text{отж}} = 44^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{отж}} = 40$  мин).

соответственно жидкостных свойств каждого из типов структуры и мультиплетность кривых релаксационных потерь.

Кристаллизация галогенсодержащих эластомеров приводит к фазовому переходу поведения  $T_{11}$  жидкость—жидкость, заключающегося в разделении аморфной фазы на две, включающие межкристаллитный слой и аморфные макромолекулы, не связанные с кристаллической фазой.

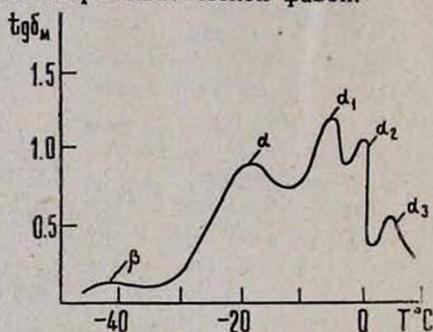


Рис. 4.

При отжиге закристаллизованных эластомеров  $T_{11}$ -переход поведения жидкость—жидкость характеризуется разделением жидкостных свойств по типам структуры частей макромолекул межкристаллитного слоя, что подтверждается аномальным возрастанием интенсивности диэлектрических потерь и мультиплетностью максимумов потерь, связанной с различием температур стеклования разного типа структур в закристаллизованной полимерной системе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wunderlich B. Polymer, 5, 125 (1964).
2. Fischer E. W. В кн. «Физическая химия полимеров за рубежом». Под ред. проф. З. А. Роговина и А. Я. Малкина, Изд. Мир, 1970, стр. 9.

3. Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Баранов В. Г. *Высокомолекулярное соед.*, 19А, 1460 (1977).
4. Ованесов Г. Т. и др. *Высокомолекулярное соед.*, 20Б, 487 (1978).
5. Михайлов Г. П., Сажин Б. И. *Высокомолекулярное соед.*, 1, 9 (1959).
6. Михайлов Г. П., Борисова Т. И. *ЖТФ*, 28, 132 (1958).
7. Бекичев В. И., Баргенов Г. М. *Высокомолекулярное соед.*, 12А, 1240 (1970).
8. Лобанов А. М., Френкель С. Я. *Высокомолекулярное соед.*, 22А, 1045 (1980).
9. Voger R. F. *J. Polymer Engin. and Science*, 19, 732 (1979).
10. Ованесов Г. Т. и др. *Изв. АН АрмССР, Физика*, 12, 223 (1977).
11. Саркисян Э. Г., Мовсисян К. А., Ованесов Г. Т. *Изв. АН АрмССР, Физика*, 16, 282 (1981).

ՎԵՐՄՈՒԿԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄՈՐՖ ՄԱՍ  
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈՒԷՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՌԵԼԱԿԱՑԻՈՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՎՐԱ  
ՀԵՂՈՒԿ-ՀԵՂՈՒԿ ԱՆՑՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐԻ ԴԵՊՔՈՒՄ

Գ. Թ. ՕՎԱՆԵՍՈՎ

Բյուրեղացված հալոգենային էլաստոմերների ռելաքսացիոն հատկությունների սպեկտրալ անալիզի միջոցով ուսումնասիրված է ամորֆ մասի վարքի առանձնահատկությունները: Ցույց է տրված, որ ռելաքսացիոն պրոցեսից ապակեման վիճակի անցման պրոցեսի պարամետրերը կախված են վերամոլեկուլային կառուցվածքից: Էլաստոմերների բյուրեղացման և շեկափափկացման պարամետրերի փոփոխությունը բացահայտում է ապակեցման ջերմաստիճանի կախվածությունը, ռելաքսացիոն կորուստի ինտենսիվությունը, ռելաքսացիոն պրոցեսների սպեկտրի առանձնահատկությունները կախված ռելաքսացիոն պրոցեսում ամորֆ մակրո մոլեկուլների և մրջյունի շերտերի ամորֆ մասերի մոլեկուլների ներդրման հարաբերությունից:

## THE EFFECT OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE ON RELAXATION PARAMETERS OF AMORPHOUS CONSTITUENT OF POLYCHLOROPRENES IN "LIQUID-LIQUID" TRANSITION TEMPERATURE RANGE

G. T. OVANESOV

The behaviour of amorphous constituent has been studied using relaxation spectra of crystallized halogen-containing elastomers. The features of glass transition relaxation were shown to depend on the supermolecular structure. In the process of annealing of crystallized elastomers the separation of liquid properties of different type structures of intercrystalline layer took place.