

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ ПОЛИБРОМОПРЕНА

КА.МОВСИСЯН, Р.Л.ВАРТАНЯН, Г.Т.ОВАНЕСОВ

Горисский филиал Армянского государственного
инженерного университета

(Поступила в редакцию 20 декабря 1994г.)

Исследование влияния морфологии на диэлектрическую релаксацию в полибромопрене (ПБ) позволило охарактеризовать влияние отжига на кристаллическую структуру эластомера. Отжигом ПБ выделен процесс релаксации, обусловленный дефектами кристаллов в виде частей макромолекул в межкристаллитном граничном слое. Наличие максимума потерь выше температуры стеклования приводит к изменению интенсивностей релаксационных процессов за счет взаимодействия чисто аморфных молекул и аморфных частей макромолекул межкристаллитного граничного слоя.

Кристаллизация полимеров приводит к возникновению разнообразных форм надмолекулярной структуры. Согласно современным представлениям основным элементом структуры являются кристаллы с регулярно сложенными цепями [1]. Структура изотермически закристаллизованных полимеров меняется в зависимости от условий термической обработки – отжига. Отжиг закристаллизованного образца приводит к усовершенствованию уже существующих кристаллитов [1,2]. При переупаковке молекул одновременно изменяется и доля аморфного компонента, связанного с кристаллитами [1]. Характер зависимости $\text{tg}\delta$ диэлектрических потерь от температуры определяется морфологией закристаллизованного полимера [3]. Каждой из морфологических модификаций соответствует определенный сектор $\text{tg}\delta$ диэлектрических потерь.

Полибромопрен является галогеносодержащим полидиеном, при кристаллизации которого образуется сферолитная структура [4]. Комплекс физико-механических показателей дает возможность использовать

полибромопрен в различных клеевых композициях. В связи с этим исследование связи морфологии с диэлектрической релаксацией имеет также практическое значение для расширения областей целевого использования полибромопрена.

Изучаемый полибромопрен получен при эмульсионной полимеризации бромопрена (температура $t=10^{\circ}\text{C}$) с использованием в качестве регулятора меркаптана. Образцы для определения температурной зависимости $\text{tg}\delta$ диэлектрических потерь получали высушиванием бензольного раствора (4%) на алюминиевой фольге, которая использовалась в качестве одного из электродов. Второй электрод приклеивался после отжига. Измерения проводились с помощью моста переменного тока типа МЛЕ-1.

Для измерений использовались образцы, изотермически закристаллизованные при температуре $T_{кр.}=20^{\circ}\text{C}$ со степенью кристалличности $\varphi=25\%$ и отожженные в течение 40 мин при различных температурах (30° , 36° , 40° и 44°C). Малая скорость кристаллизации полибромопрена [4] позволила исследовать также зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры расплава полимера, полученного при 80°C в течение 40 мин. Измерения проводились сразу после отжига и плавления при постоянной частоте $f=500$ гц.

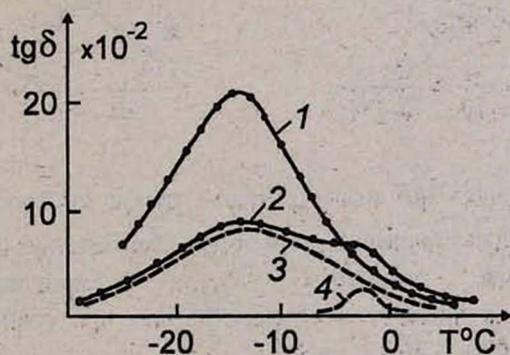


Рис.1. Зависимость $\text{tg}\delta$ диэлектрических потерь от температуры полибромопрена: 1—аморфный образец; 2—закристаллизованный при $T_{кр.}=20^{\circ}\text{C}$; 3 — α -релаксационный процесс; 4 — α_1 -релаксационный процесс.

Как известно [3], α -релаксационный процесс обусловлен "размораживанием" сегментального движения макромолекул. На рис.1 (кривые 1,2) приведены температурные зависимости диэлектрических потерь в α -релаксационной области для аморфного и закристаллизованного при $+20^{\circ}\text{C}$ образцов. Эти кривые отличаются как по форме, так и по интенсивности максимумов. У закристаллизованного образца кривая потерь имеет выраженное плечо, что свидетельствует о сложном характере α -релаксационного процесса при наличии кристаллической структуры. На рис. 2 (а,б,в,г.) приведены зависимости $\text{tg}\delta$ от температуры для отожженных образцов. Из рисунка видно, что релаксационные максимумы имеют дублетный характер.

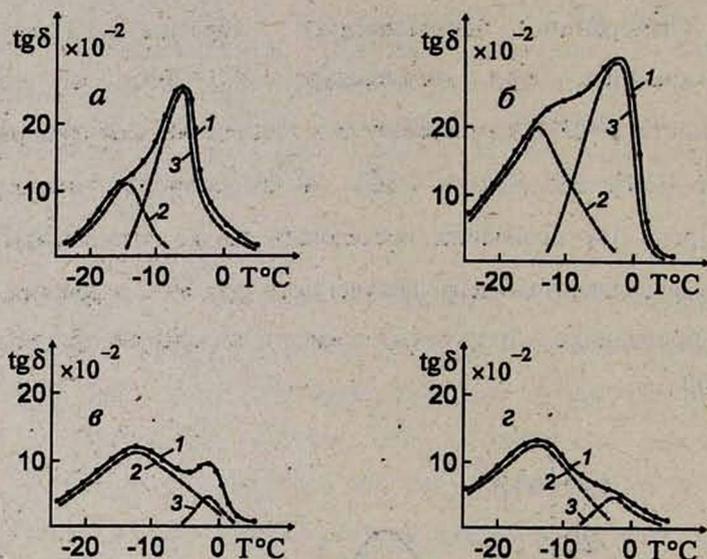


Рис.2. Зависимость $\text{tg}\delta$ диэлектрических потерь от температуры: 1 – экспериментальная кривая; 2 и 3 – потери, соответствующие α - и α_1 -релаксационным процессам. Отжиг закристаллизованного полибромопрена проведен в течение 40 мин при температуре: а – 30°C ; б – 36°C ; в – 40°C ; г – 44°C .

Асимметричная форма кривых $\text{tg}\delta=f(T)$ и расширение температурной области релаксационного процесса сравнительно с рис.1 (кривые 1 и 2) позволяют провести разделение каждого максимума на два самостоятельных – α и α_1 .

Как видно из рис.1 (кривые 1 и 2), в закристаллизованном образце наличие надмолекулярных организаций приводит к снижению значения $\text{tg}\delta_{\text{макс}}$ и расширению температурной области обнаружения релаксационного процесса. При разделении наблюдаемого процесса на два видно, что первый максимум совпадает по температурной области с максимумом чисто аморфного образца, а второй смещен в область высоких температур. Такой результат свидетельствует о том, что первый максимум (α -релаксация) обусловлен сегментальной подвижностью в аморфной части полимера, а второй (α_1), соответствующий большим временам релаксации, по-видимому, связан с процессами поляризации в дефектных граничных слоях кристаллов [4]. При сравнении рис.2 а,б и рис.1 (кривая 1) видно, что интенсивность α - и α_1 -релаксационных процессов соответственно равна и больше, чем у аморфного образца. В отожженном образце часть макромолекул, находящаяся в кристаллической фазе, не участвует в процессе релаксации [5,6], и поэтому интенсивность α -релаксационного процесса (рис.2б) должна быть меньше интенсивности аморфного образца (рис.1, кривая 1). Возрастание интенсивности диэлектрических потерь в отожженном образце (рис.2,б) по сравнению с аморфным и закристаллизованным образцами (рис.1, кривые 1 и 2), по-видимому, связано с тем, что на наблюдаемые релаксационные процессы оказывает влияние взаимодействие между макромолекулами чисто аморфной части и аморфной части, связанной с кристаллитами.

В то же время исследование изменения интенсивностей максимумов α и α_1 в зависимости от температуры отжига показало, что с повышением температуры отжига меняется интенсивность максимумов α и α_1 , что может быть обусловлено перераспределением подвижностей сегментов макромолекул различного типа в аморфных частях полимера и изменением характера их взаимодействия. При $T_{\text{отж}}$, незначительно превышающих $T_{\text{кр.}}$, изменяется подвижность макромолекул аморфных частей дефектного граничного слоя кристаллов. Вблизи $T_{\text{отж}}=36^\circ\text{C}$ возрастает до максимума сегментальная подвижность как чисто аморфной части, так и граничной с кристаллитами части полимера. Дальнейшее увеличение $T_{\text{отж}}$ приводит к уменьшению $\text{tg}\delta_{\text{макс}}$ в обоих типах

релаксации. Полученные результаты позволяют предположить, что отжиг полибромопрена при малом перегреве в основном оказывает влияние на структуру дефектного граничного слоя. При дальнейшем увеличении $T_{отж.}$ структурные изменения в дефектном граничном слое приводят к изменению структуры аморфной части полимера [7]. Притом, для малых степеней перегрева отжиг приводит к сужению релаксационного перехода, связанного с изменением распределения времен релаксации аморфной части полимера, и слабо изменяет распределение времен релаксации в дефектном граничном слое кристаллов. При последующем увеличении температуры отжига распределение времен α -релаксации возрастает. Можно ожидать, что сужение распределения времен релаксации для малых степеней перегрева вызвано тем, что для закристаллизованного образца в распределение времен релаксации α -процесса вносят свой вклад и части макромолекул дефектного граничного слоя. При отжиге для малых степеней перегрева изменение распределения времен релаксации аморфной части полимера соответствует возрастанию подвижности частей макромолекул дефектного граничного слоя кристаллитов. Расширение распределения времен релаксации аморфной части полимера с увеличением температуры от $T_{отж.}=30^{\circ}\text{C}$ до $T_{отж.}=36^{\circ}\text{C}$ приводит к максимальному возрастанию распределения времен α_1 -релаксации.

Изменение сегментальной подвижности α - и α_1 -релаксационных процессов сопровождается, для малых степеней перегрева, уменьшением времени релаксации частей макромолекул дефектного граничного слоя кристаллитов и не влияет на подвижность аморфной составляющей полимера. При увеличении $T_{отж.}$ изменение времени релаксации в частях макромолекул дефектного слоя происходит с большей скоростью, чем в аморфной составляющей полимера.

ВЫВОДЫ

1. Получено, что для полибромопрена изменение морфологии (отжигом) оказывает влияние на диэлектрические потери при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

2. Форма зависимости диэлектрических потерь позволяет произвести разделение релаксационного процесса на два, один из которых ответственен за поляризацию в чисто аморфной части полимера (α -

релаксация), и второй – в частях макромолекул межкристаллитного граничного слоя (α_1 -релаксация).

3. Наблюдается перераспределение параметров релаксационных процессов с изменением температуры отжига и взаимосвязь поляризаций чисто аморфной части полимера и межкристаллитного граничного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.Л.Джейл. Полимерные монокристаллы. Ленинград, Химия, 1968.
2. Г.Н.Церетели, И.В.Сочава, Л.Бука, Вестник ЛГУ, №6, 67 (1975).
3. Р.Бойер. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., Мир, 1966.
4. З.Г.Саркисян, Г.Т.Ованесов, Ю.К.Кабалян, Высокомолек. соед., 7Б, 648 (1977).
5. Г.П.Михайлов, Б.М.Вайнштейн. ЖТФ, 22, 759 (1952).
6. Ю.К.Кабалян, Р.В.Багдасарян, Л.Г.Мелконян. Арм. химический журнал, 19, 909 (1966).
7. К.А.Мовсисян, Г.Т.Ованесов, К.А.Гаспарян. Ученые записки Ереванского гос. университета, серия Естественные науки, №2, 140 (1980).

INVESTIGATION OF THE ANNEALING EFFECT ON DIELECTRIC RELAXATION OF POLYBROMOPRENE

K.A.MOVSIYAN, R.L.VARDANIAN, and G.T.OVANESOV

The present research permits to evaluate the influence of annealing on elastomer crystalline structure. In the result of annealing of polybromoprene a process is initiated conditioned by defects of crystalline part of macromolecules in the intercrystalline boundary layer. The presence of maximum dielectric losses in region above the temperature of vitrification brings to the change of intensity of relaxation process, which is conditioned by interaction of molecules of the pure amorphous and intercrystalline layer parts.

ՁԵՐՄԱՍԵՇԱԿՍԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻԲՐՈՍՊՐԵՆԻ
ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՌԵԼԱԶՄԱՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Կ.Հ.ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Ռ.Լ.ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Գ.Տ.ՕՎԱՆԵՍՈՎ

Պոլիբրոմոպրենի մոլֆոլոգիայի ազդեցության ուսումնասիրումը նրա դիէլեկտրիկական ռելաքսացիայի վրա թույլ է տալիս բնութագրելու ջերմամշակման ներգործությունը էլաստոմերների բյուրեղական կառուցվածքի վրա: