

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА ОТ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Ю. К. КАБАЛЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Приводятся результаты исследования зависимости диэлектрических свойств хлоропренового каучука от молекулярно-весового распределения при среднем $\bar{M}_v = (250 \div 270) \cdot 10^3$.

Диэлектрическая проницаемость и коэффициент потерь хлоропренового каучука увеличиваются с расширением молекулярно-весового распределения. При этом увеличиваются также эффективный дипольный момент и коэффициент корреляции.

Известно [1, 2], что средний молекулярный вес и молекулярно-весовое распределение (МВР) сильно влияют на свойства эластомеров.

Хорошие технологические свойства натрий-бутадиенового каучука обусловлены высоким средним молекулярным весом и относительно узким МВР [3]. Было показано [4], что молекулярный вес и МВР являются доминирующими факторами в определении технологических параметров натурального каучука и GR—S. Так, например предел прочности на разрыв в вулканизатах GR—S возрастает при увеличении молекулярного веса до предельного значения при среднем молекулярном весе около 400000. Более однородная структура и узкое МВР неопрена W по сравнению с другими типами неопренов и GR—S приводит к некоторому улучшению технологических параметров и к увеличению скорости кристаллизации [2].

Относительно зависимости диэлектрических свойств каучуков от молекулярного веса и его распределения в литературе нет данных. В связи с этим нами исследована зависимость диэлектрических свойств хлоропренового каучука от молекулярно-весового распределения.

Экспериментальная часть

В работе использовались образцы хлоропренового каучука — наирит-П. Эмульсионная полимеризация проводилась таким образом, чтобы получаемый полихлоропрен, при среднем молекулярном весе 260000, имел различное молекулярно-весовое распределение. На рисунке 1 приведено молекулярно-весовое распределение хлоропреновых каучуков, полученных при различных глубинах конверсии (20, 40, 75 и 95%).

Технология приготовления пленок из бензольных растворов каучука и методика измерения диэлектрических характеристик описаны в работе [5].

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 приведены зависимости ϵ' и ϵ'' хлоропреновых каучуков, с различным молекулярно-весовым распределением, от

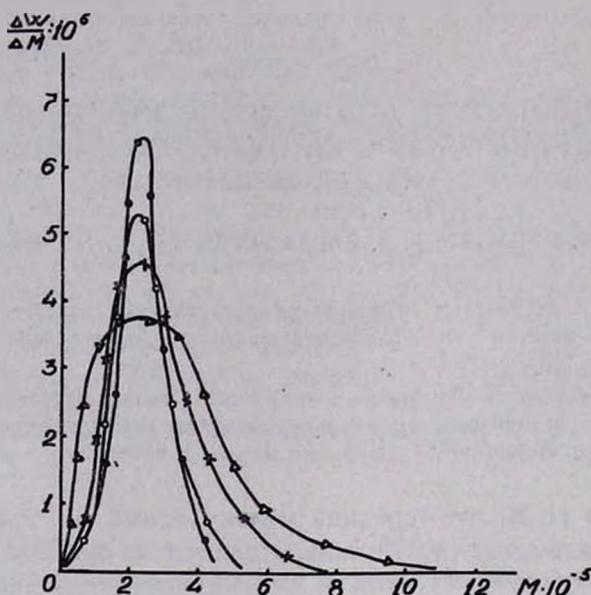


Рис. 1. Молекулярно-весовое распределение хлоропренового каучука, полученного при различных глубинах конверсии ● — 20%; ○ — 40%; X — 75%; △ — 95%.

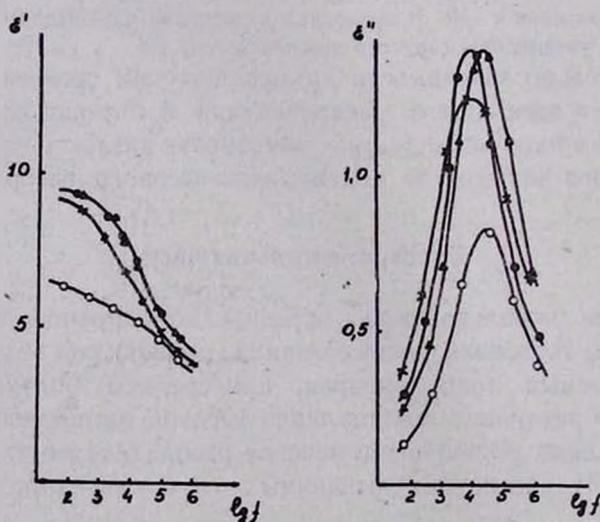


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента потерь ϵ'' хлоропренового каучука от частоты при температуре -15° . ○ — 20%; X — 40%; △ — 75%; ● — 95% конверсии.

частоты при температуре -15° . Как видно из рисунка, расширение МВР хлоропреновых каучуков приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и коэффициента потерь.

Одновременно повышение температуры приводит к смещению максимума дипольно-сегментальных потерь в сторону высоких частот. После 75% конверсии коэффициент диэлектрических потерь ϵ'' хлоропреновых каучуков становится постоянной величиной, равной 1,4 (рис. 3).

Для рассмотренных каучуков „кажущаяся“ величина энергии активации ($\Delta H_{дсп.}$) [6], являющаяся температурным коэффициентом времен релаксации дипольно-сегментальных процессов, вычислена по наклону прямых $\lg f_m - \frac{1}{T}$ (рис. 4 и таблица 1).

Исследование эффективных дипольных моментов полимеров дает возможность судить о молекулярном взаимодействии в полимере.

Для рассмотренных хлоропреновых каучуков в высокоэластическом состоянии рассчитаны эффективные дипольные моменты и параметры корреляции (g) по формуле:

$$\frac{3KT}{4\pi N_A} \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + 1)}{\epsilon(n^2 + 2)} V_M = \mu^2 g = \mu_{эф.}^2$$

Выбор этой формулы обусловлен тем, что в данном случае для рассматриваемых хлоропреновых каучуков важно лишь установить относительное изменение эффективного дипольного момента в зависимости от МВР. Равновесные значения диэлектрической проницаемости (ϵ) определены из температурной зависимости ϵ' [7]. Дипольный момент в конденсированной фазе рассчитывался по формуле Онзагера [8]; значение μ_0 взято из нашей работы [9].

В таблице 2 приведены рассчитанные значения $\mu_{эф.}$ и g для хлоропреновых каучуков с различным молекулярно-весовым распределением.

Сопоставление эффективных дипольных моментов хлоропреновых каучуков (табл. 2) показывает, что увеличение полидисперсности по молекулярному весу приводит к уменьшению как внутримолекулярных взаимодействий, так и заторможенности вращения звеньев.

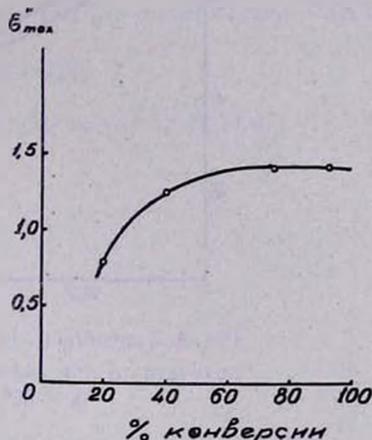


Рис. 3. Зависимость максимума коэффициента потерь хлоропренового каучука от глубины превращения.

Таблица 1

Полимер	$\Delta H_{дсп.}$ ккал/моль
Поллхлоропрен — 20%	35
40%	40
75%	42
95%	36

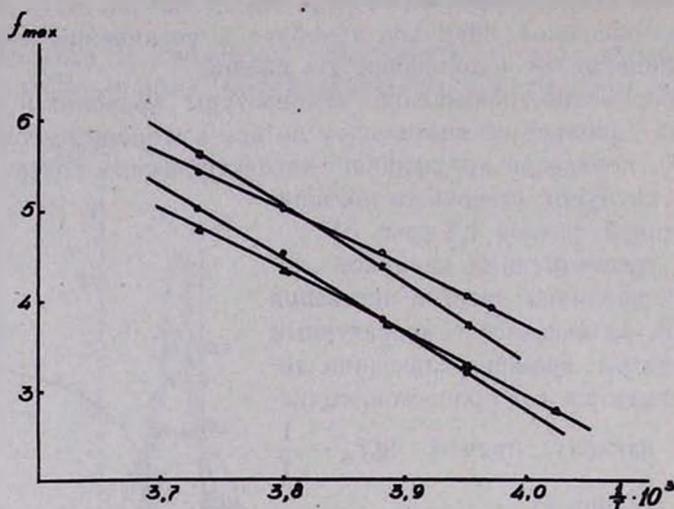


Рис. 4. Зависимость $\lg f_m$ от $1/T$ для хлоропренового каучука, полученного при различных глубинах превращения. \circ —20%; \times —40%; \bullet —75%; \triangle —95%.

Таблица 2

Полимер	t °C	ϵ	$\mu_{\text{эф}}$	g	
Полихлоропрен	—20%	+30	5,7	1,40	0,44
	40%	+35	6,3	1,46	0,48
	75%	+40	7,0	1,63	0,56
	95%	+40	7,9	1,73	0,62

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 27 VII 1966

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱԽՈՒՄԸ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՌԱՅԻՆ ԲԱՇԽՈՒՄԻՑ

ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Բ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են չորս տարբեր մոլեկուլա-կշռային բաշխումով քլորապրենային կաուչուկի նմուշների դիելեկտրիկական հատկությունները: Նմուշների միջին $\bar{M}_n = 260000$: Քլորապրենային կաուչուկի մոլեկուլա-կշռային բաշխման կորի լաինացումը հանգեցնում է դիելեկտրիկական թափանցելիության և կորուստների գործակցի մեծացման: Այս դեպքում մեծանում են նաև էֆեկտիվ դիպոլային մոմենտը և կորելյացիայի գործակիցը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *B. L. Jonson*, Ind. Eng. Chem., 40, 351 (1948).
2. *W. E. Mochel, J. B. Nickols*, Ind. Eng. Chem., 43, 154 (1951).
3. *K. C. Eberly, B. L. Jonson*, J. Pol. Sci., 3, 390 (1948).
4. *P. H. Hermans*, J. Pol. Sci., 4, 135 (1948).
5. *Ю. К. Кабалян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 19, 571 (1966).
6. *С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг*, Теория абсолютных скоростей реакции. ГИИЛ. Москва, 1948 г.
7. *Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн*, ЖТФ, 29, 192 (1959).
8. *L. Onsager*, J. Amer. Chem. Soc., 58, 486 (1936).
9. *Ю. К. Кабалян, Л. Г. Мелконян*, Изв. АН АрмССР, Физика, 2, 75 (1967).