

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том АІХ

№ 1

1967

УДК 678.01:53+678.763

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ  
ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА НА ПРОЯВЛЕНИЕ  
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ

*В. Н. Петросян, Ш. Т. Егуртджян*

Рентгеноструктурными и электронномикроскопическими исследованиями показано, что в хлоропреновом каучуке существуют области, в которых наблюдается кристаллическая упорядоченность расположения макромолекул [1—3]. В этих работах изучена кинетика роста кристаллов в полихлоропрене при различных температурно-временных условиях, а также ориентация кристаллов в каучуке при растяжении.

Исследованиями структуры хлоропренового каучука [4] показано, что в полихлоропрене могут существовать и большие области кристалличности, размеры которых возрастают с понижением температуры полимеризации и растяжением образца. Указанные структурные изменения могут влиять на молекулярную подвижность хлоропреновых каучуков.

В настоящей работе ставится задача выяснения взаимосвязи между структурными особенностями полихлоропрена с его молекулярной подвижностью методом диэлектрических потерь. Для решения этой задачи были изучены электрические свойства растянутого до 250% каучука, синтезированного при 10°, каучуков, приготовленных при 0, 30 и 60°, а также каучука, синтезированного при 40° и выдержанного при комнатных условиях в затемненном месте в течение 1,5 года. О методах приготовления образцов и измерения диэлектрических параметров сообщалось в предыдущей работе.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение**

При исследовании подвижности молекул в полихлоропрене в нашей работе показано, что в нем наблюдаются два вида молекулярной релаксации: один из них связан с подвижностью в малых объемах, а другой — в больших. При нагревании образца наблюдается постепенное преобладание действия первого механизма релаксационного процесса поляризации диполей, откуда и можно было вывести заключение о преобладающем влиянии внутримолекулярных сил на высокоэластические свойства каучуков. Указанная работа соответствовала выводам работ Михайлова по исследованию молекулярной подвижности в высокомолекулярных соединениях. В этих работах изучалось также действие кристаллизации полимеров на диэлектрические потери [5]: кристаллизация всегда сопровождается уменьшением  $\text{tg } \delta$ , где  $\delta$  — угол диэлектрических потерь. Подобные же результаты были получены для растянутых полимеров [6]. В работе [7] показано, что полихлоропрен при лежании заметно изменяет свои свойства в первые 16 час., затем такое изменение свойств происходит го-

раздо медленнее. Существенным в этих работах является то, что структурные изменения полимеров оказывают слабое действие на дипольно-радикальный процесс установления поляризации и заметное действие на установление дипольно-сегментального процесса. Для выяснения этого вопроса применительно к полихлоропрену были изучены температурно-частотные зависимости диэлектрических параметров растянутого полихлоропрена.

На рис. 1 приводятся данные по измерению диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и  $\operatorname{tg} \delta$ , а на рис. 2 круговые диаграммы зависимости  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$  для исследованного образца каучука. По этим кривым можно отметить,

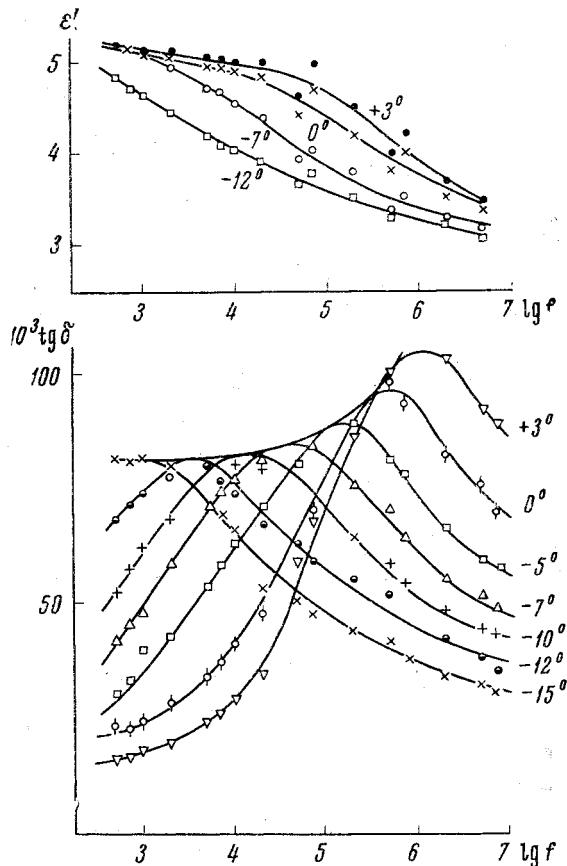


Рис. 1. Кривые частотной зависимости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  растянутого каучука при различных температурах

что в растянутом каучуке наблюдаются те же закономерности поведения молекулярной подвижности, что и для нерастянутого каучука. Различием является лишь то, что весь температурный интервал процессов в случае растянутого каучука смещается в область высоких температур. Это наглядно видно на рис. 3, на котором приводятся кривые зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $1/T$ ,  $^{\circ}\text{K}$  для дипольно-радикального (кривая 1) и дипольно-сегментального (кривая 2) процессов для растянутого (кривые 1 и 2) и нерастянутого (кривые 1' и 2') каучуков.

Одной из возможных причин почти параллельного смещения кривых, изображенных на рис. 3, может быть изменение энтропии активации. Если полагать на основании теории абсолютных скоростей реакций, что энергия активации определяется изменением свободной энергии активации  $\Delta F =$

$= \Delta U - T\Delta S$ , то по смещению кривых рис. 3 можно найти  $\Delta S$ . При этом полагается, что растяжение не приводит к изменению внутренней энергии системы. Последнее определяется вычислением фактора корреляции  $g$  по теории Фрелиха для обоих процессов по данным рис. 2. Результаты этих вычислений приводятся на рис. 4 для дипольно-радикальной (кривые 1 и 1') и дипольно-сегментальной поляризации (кривые 2 и 2') растянутого (кривые 1 и 2) и нерастянутого (кривые 1' и 2') каучуков. Как видно из рис. 4, растяжение почти не изменяет корреляции диполей в больших объемах. Следовательно, смещение кривых рис. 3 для дипольно-сегментальной поляризации можно отнести за счет изменения энтропии активации.

Из рис. 4 также видно, что растяжение образца может привести к изменению внутримолекулярных сил, особенно в области низких температур. Изменение эластичности каучуков при растяжении можно было бы отнести за счет изменения внутримолекулярного взаимодействия диполей.

По приведенным экспериментальным данным можно сделать вывод, что изменения дипольно-сегментального релаксационного процесса поляризации при растяжении каучука обусловлены выведением системы из своего более вероятного состояния. При этом растяжение не приводит к заметному изменению общего числа неодн-

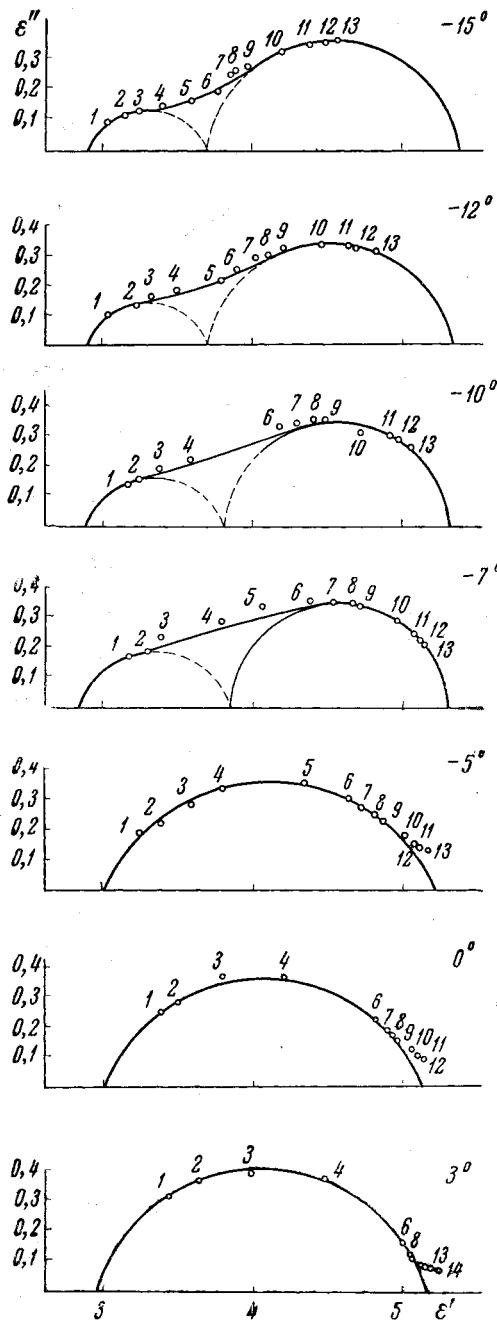


Рис. 2

Рис. 2. Круговые диаграммы зависимости  $\varepsilon''$  от  $\varepsilon'$  для растянутого каучука:  
 1 —  $5 \cdot 10^6$ , 2 —  $2 \cdot 10^6$ , 3 —  $5 \cdot 10^5$ , 4 —  $2 \cdot 10^5$ , 5 —  $7 \cdot 10^4$ , 6 —  $2 \cdot 10^4$ , 7 —  $10^4$ , 8 —  $7 \cdot 10^3$ , 9 —  $5 \cdot 10^3$ ,  
 10 —  $2 \cdot 10^3$ , 11 —  $10^3$ , 12 —  $7 \cdot 10^2$ , 13 —  $5 \cdot 10^2$ , 14 —  $2 \cdot 10^2$ .

Рис. 3. Кривые зависимости  $\lg f_m$  от  $1/T, ^\circ\text{K}$  для растянутого (1 и 2) и нерастянутого (1' и 2') каучуков:

1 и 1' — дипольно-радикальный механизм потерь, 2 и 2' — дипольно-сегментальный

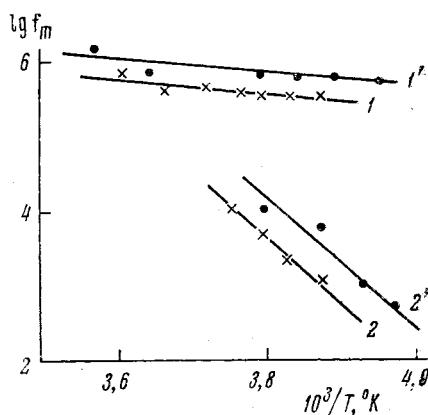


Рис. 3

родностей структуры каучука. Расчет по формуле Бетхера параметра  $\alpha$ , характеризующего общий дипольно-релаксационный спектр, введенный Фуссом и Криквидом, показал, что  $\alpha$  для обоих процессов не меняется с растяжением каучука, что можно видеть из рис. 5.

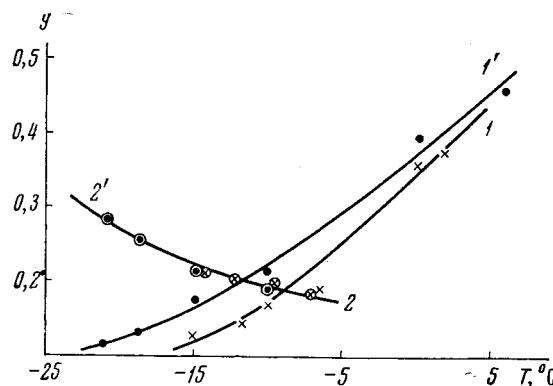


Рис. 4. Кривые зависимости фактора корреляции  $g$  от температуры для растянутого (1 и 2) и нерастянутого (1' и 2') каучуков

Пояснение кривых, см. рис. 3

В работе [3] изучалось изменение структуры хлоропренового каучука при растяжении. По фотографиям, полученным авторами на электронном микроскопе, видно, что растяжение не способствует образованию новых кристаллитных областей. Оно лишь приводит к лучшей упорядоченности в расположении макромолекулярных цепей в областях с заметной кристаллизацией.

Иначе говоря, слои каучука, прилегающие к этим областям, оказываются вовлечеными в образование кристаллитов. По-видимому, этим объясняется изменение фактора дисперсии  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ , которое можно проследить по рис. 6. Здесь кривая 1 относится к растянутому каучуку, а кривая 2 — к нерастянутому.

В литературе по диэлектрическим свойствам полимеров имеется много данных о том, что кристаллизация всегда приводит к уменьшению угла диэлектрических потерь. Исследованные нами хлоропреновые каучуки были синтезированы при 0, 30 и 60°. Образцы, полученные при низкой температуре (0°), были жесткими и непрозрачными, тогда как остальные образцы были эластичными и прозрачными. По-видимому, это различие свойств одного и того же полимера, полученного при различных температурах полимеризации, объясняется большей степенью кристалличности первых образцов по сравнению с остальными. Это также было установлено рентгенографически.

На рис. 7 приводятся зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  от  $\lg f$  при 0° для каучуков, синтезированных при 0, 30 и 60°. По рисунку видно уменьшение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  с уменьшением температуры полимеризации.

На рис. 8 приводятся кривые зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  от  $\lg f$  при различных температурах для свежего образца (сплошные линии) и выдержанного

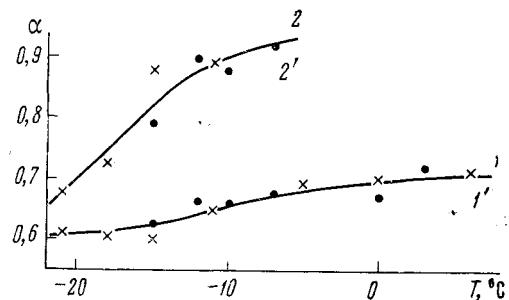


Рис. 5. Кривые зависимости фактора  $\alpha$  от температуры для каучуков

Пояснение кривых, см. рис. 3

в течение 1,5 года (пунктирные линии). Рентгенографическое исследование этого образца не показало заметных следов кристаллов. Уменьшение  $\text{tg } \delta_m$  каучука после длительного хранения его при комнатной темпера-

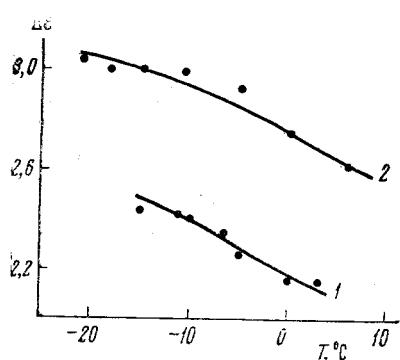


Рис. 6

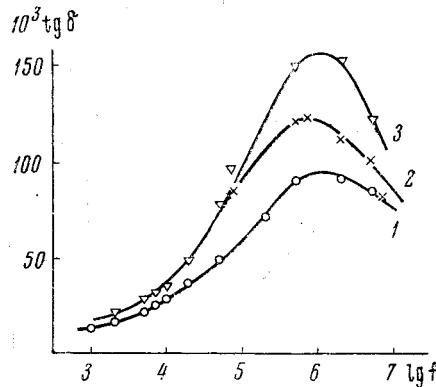


Рис. 7

Рис. 6. Кривые зависимости  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$  от температуры для растянутого (1) и нерастянутого (2) каучуков

Рис. 7. Кривые зависимости  $\text{tg } \delta$  от  $\lg f$  при  $0^\circ$  для хлоропренового каучука, синтезированного при  $0^\circ$  (1),  $30^\circ$  (2) и  $60^\circ$  (3)

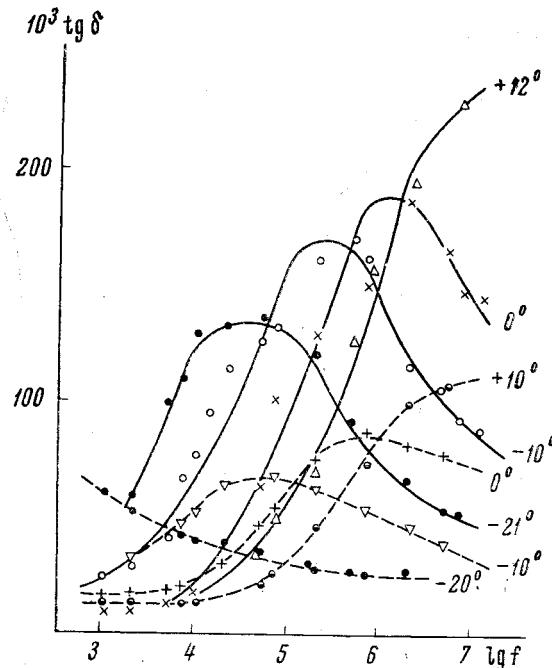


Рис. 8. Кривые зависимости  $\text{tg } \delta$  от  $\lg f$  при различных температурах для свежего (сплошные линии) и выдержанного в течение 1,5 года (пунктирные линии) каучуков. Образец синтезирован при  $40^\circ$

туре объясняется возникновением естественной вулканизации, т. е. спи-  
ванием макромолекулярных цепей между собой.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить бла-  
годарность Г. П. Михайлову за ценные советы и замечания, сделанные  
им при ознакомлении с работой.

## Выводы

1. В растянутом хлоропреновом каучуке проявляются те же виды потерь, что и в нерастянутом, область температур их проявления смещается к высоким температурам.
2. Кристаллизация образца способствует уменьшению  $\operatorname{tg} \delta_m$  при различных температурных и частотных условиях.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
4 XI 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Горелик, П. М. Горбунов, М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., 6, 321, 1964.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 6, 1022, 1964.
3. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 906, 1964.
4. Н. М. Кокарян, Ю. А. Ралян, П. А. Безирганин, Докл. АН АрмССР, 4, 216, 1965.
5. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Успехи химии, 29, 864, 1960.
6. Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 21, 1395, 1951.
7. Г. П. Михайлов, Б. М. Файнштейн, Ж. техн. физ., 22, 759, 1952.

## THE EFFECT OF STRUCTURAL CHANGES IN CHLOROPRENE RUBBER ON THE MOLECULAR MOTION

*V. P. Petrosyan, Sh. T. Egurtjan*

### Summary

It have been studied the effect of drawing and crystallization on two kinds of polarization relaxation in chloroprene rubber for the samples elongated to 250% and crystallized to the different degree of crystallinity synthesized at 0, 30, 60°C and also for the rubber stored during 1.5 years. Elongation brings about increase of the temperature of dipole relaxation polarization, does not change the spectrum of dipoles distribution on relaxation times and decreases dispersion factor  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ . The last observation is related to the fact that elongation enhances the degree of order of macromolecules in crystalline regions and involves into crystallization the neibouring layers. The crystallization of the samples results in decrease of  $\operatorname{tg} \delta_m$  where  $\delta_m$  is the angle of the maximum losses.