

УДК 678.01:53+678.763

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В ХЛОРОПРЕНОВОМ КАУЧУКЕ**

В. П. Петросян, Ш. Т. Егуртджян

Исследования структуры хлоропренового каучука [1—3] показали, что в нем после постепенного образования зародышевых центров начинается рост надмолекулярных структур, называемых сферолитами. В указанных работах изучена скорость образования сферолитов. Их возникновение имеет существенное влияние на подвижность молекул.

Выявление природы подвижности молекул осуществляется методом диэлектрических потерь. Исследования диэлектрических свойств ряда полимеров привели к мысли [4, 5] о том, что участие молекул в установлении поляризации полимеров протекает двумя путями. Подвижность молекул, связанная с перебросами диполей из одного положения равновесия в другое при первом механизме диэлектрических потерь, локализована внутри малого объема. Другой вид поляризации связан с подвижностью определенной группы молекул. Их ориентация при наличии поля осуществляется одновременными перебросами нескольких диполей. Возмущение, возникающее в каком-либо месте макромолекулы, распространяется по цепи на несколько звеньев, поэтому установление этого вида поляризации определяется подвижностью молекул, сосредоточенной в больших объемах. Более тщательное изучение природы диэлектрической поляризации, проведенное Михайловым и сотрудниками, показало, что в области высоких температур происходит переход молекулярной подвижности в больших объемах к подвижности молекул в малых объемах.

Нагревание полимера приводит к увеличению числа центров возмущения. В определенной области температур оно возрастает настолько, что возмущение не успевает распространяться вдоль цепи. Тогда движение молекул оказывается сосредоточенным только в малом объеме. Таким образом, получается, что на высокоэластическое состояние вещества преимущественное влияние оказывает внутримолекулярное взаимодействие.

Отсюда вытекает, что вид релаксационного процесса полимера невозможно связать с его состоянием, так как каждый из них может наблюдаться в любом состоянии полимера.

Принятое название дипольно-радикального механизма диэлектрических потерь отвечает природе процессов, возникающих в малых объемах. Релаксационные процессы, протекающие в больших объемах, называют дипольно-сегментальными, отражающими кооперативность установления поляризации в больших объемах.

Было бы важно установить проявление молекулярной подвижности в хлоропреновом каучуке, полярная группа которого (атом хлора) непо-

средственно связана с макромолекулярной цепью, а также и связь особенностей обеих форм диэлектрических потерь со структурными преобразованиями, возникающими в аморфной части каучука. Попытка разрешения такой задачи приводится в настоящей работе.

Методика измерения и приготовления образцов

Хлоропреновый каучук был получен в Лаборатории синтеза полимеров НИИ полимеров из чистых материалов. Из него готовили раствор в бензоле, который наливали на поверхность ртути. Пленку получали при постепенном испарении растворителя в слабом вакууме. Затем образец длительное время содержали в условиях форвакуума для полного удаления растворителя. Из тонкой алюминиевой фольги готовили диски, которые приклеивали к нему вазелиновым маслом. Образец помещали в ячейку, из которой был удален воздух.

Измерение диэлектрической проницаемости (ϵ') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) производилось на частотах от $5 \cdot 10^2$ до $7 \cdot 10^6$ Гц при помощи моста переменного тока и куметра «Tesla».

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приводятся кривые зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ от частоты при различных температурах для каучука, синтезированного при 10° . По этим кривым видно, что в хлоропреновом каучуке наблюдается релаксационный процесс поляризации. Кривые $\operatorname{tg} \delta = \varphi(\lg f)$, где f — частота поля, содержат один максимум. Исследование температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ в интервале температур от -192° до комнатной и выше при частотах $2 \cdot 10^6$ и $5 \cdot 10^6$ Гц показали, что $\operatorname{tg} \delta$ в области низких температур плавно изменяется с повышением температуры и принимает одно максимальное значение во всей температурной области исследования каучука.

По кривым рис. 1 видно, что $\operatorname{tg} \delta_m$ возрастает с увеличением температуры. Причиной такого изменения $\operatorname{tg} \delta_m$ может быть изменение спектра распределения диполей по временам релаксации. Для выяснения этого вопроса были построены круговые диаграммы зависимости ϵ'' от ϵ' , приведенные на рис. 2.

Расположение точек на диаграмме указывает на возможность существования двух процессов, причем изменение температуры приводит к ослаблению одного из них. Величина ϵ''_m при разделении обоих процессов уменьшается при изменении температуры для одного и увеличивается для другого процесса. При температурах выше -5° наблюдается только один процесс.

По данным этих диаграмм были составлены кривые зависимости $\lg f_m$ (где f_m — частота, при которой ϵ'' данного механизма потерь приобретает максимальное значение) от $1/T$, $^\circ\text{К}$, представленные на рис. 3 (кривые 1 и 2).

Полученные результаты согласуются с данными работы [6], в которой приводятся кривые зависимости ϵ'' от $\lg f$ для полихлоропрена при различных температурах. В ней показано, что в полихлоропреновом каучуке наблюдаются два рода релаксационных процессов, вызывающих потери энергии поля и ее превращение в тепловую энергию.

Первый процесс наблюдается в области от $-82,5$ до -47° , а второй в области от -36 до -15° . Причем параметры ϵ' , ϵ'' и $\operatorname{tg} \delta$ для первого рода потерь меняются в пределах: величина ϵ' от 2,75 до 2,91, а ϵ'' от 0,03 до 0,048 и $\operatorname{tg} \delta$ от 0,010 до 0,016 при температуре -47° . Измерение такой разности параметров требует особо тщательной методики измерения этих параметров, и зачастую возникновение этой разности величин параметров, характеризующих данный образец, можно было бы отнести за счет ошибки эксперимента, особенно при измерении их частотной зависимости. Тем не менее полученные авторами работы [6] данные имеют закономерный ход и позволяют считать, что в полихлорпрене возможно проявление дипольно-радикального релаксационного процесса поляриза-

ции. Для сравнения на рис. 3 приводятся кривые $\lg f_m$ от $1/T$, °К, заимствованные из работы [6] (кривые 1' и 2'). По этому рисунку видно, что кривые почти параллельно смещены друг относительно друга. Первый процесс происходит с энергией активации, равной 6,8, а второй — 35 ккал/моль.

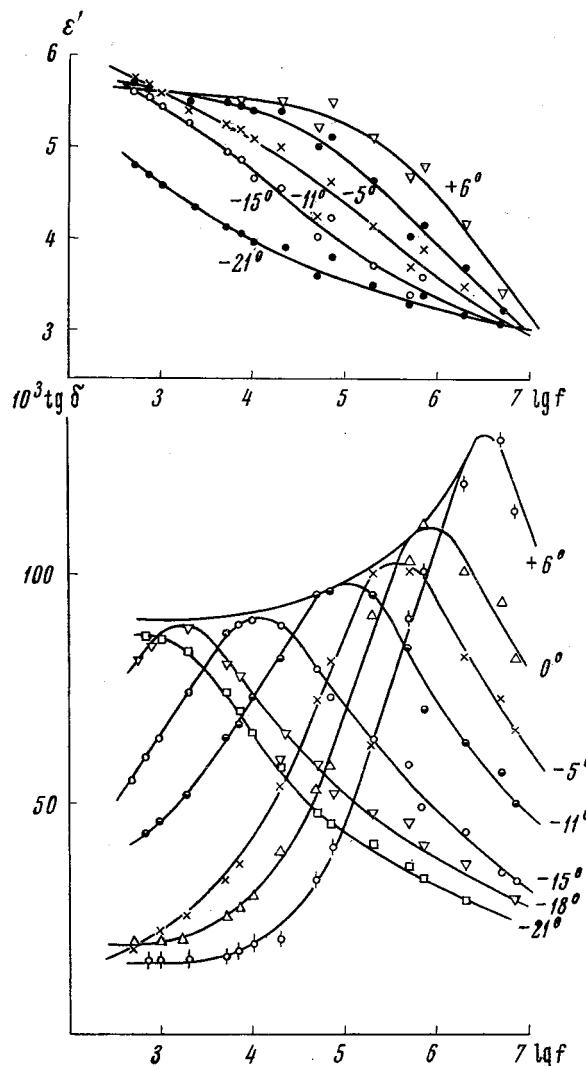


Рис. 1. Кривые зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ хлоропренового каучука, полученного при температуре полимеризации 10° , от $\lg f$ при различных температурах

Методом круговых диаграмм можно проследить за постепенным «вырождением» дипольно-сегментальных релаксационных процессов. В работах Михайлова [4, 5] показано, что в области высоких температур в полимерах преобладающим процессом дипольной релаксации является процесс, связанный с молекулярной подвижностью в малых объемах. Поэтому на высокоэластические свойства полимеров преимущественное влияние имеет внутримолекулярное взаимодействие. По изменению круговых диаграмм, приведенных на рис. 2, можно полагать, что аналогичная картина наблюдается и для полихлоропрена. Естественно, что молекулярная подвижность в малых объемах связана с подвижностью макромолекулярной цепи, но она распространяется на весьма ограниченное число звеньев.

Нагревание увеличивает кинетическую гибкость макромолекулы в целом, так как ослабевают молекулярные силы. В определенной температурной области гибкость макромолекулы возрастает настолько, что единственным фактором, препятствующим молекулярному движению цепи, становится внутримолекулярное взаимодействие.

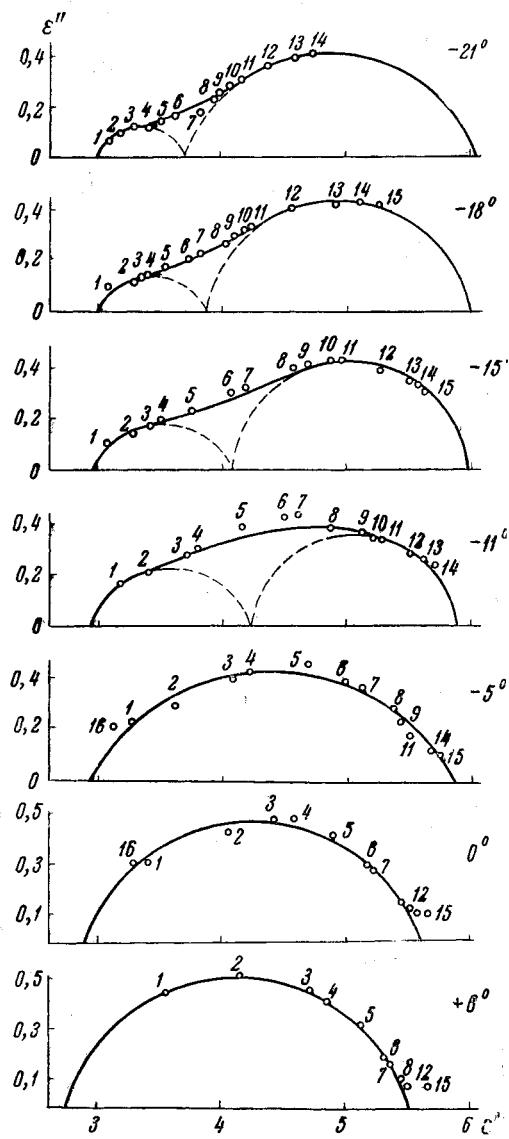


Рис. 2. Кривые зависимости ϵ'' от ϵ' для исследованного образца хлоропренового каучука:

1 — $5 \cdot 10^6$, 2 — $2 \cdot 10^6$, 3 — $7 \cdot 10^5$, 4 — $5 \cdot 10^5$, 5 — $2 \cdot 10^5$,
6 — $7 \cdot 10^4$, 7 — $5 \cdot 10^4$, 8 — $2 \cdot 10^4$, 9 — 10^4 , 10 — $7 \cdot 10^3$,
11 — $5 \cdot 10^3$, 12 — $2 \cdot 10^3$, 13 — 10^3 , 14 — $7 \cdot 10^2$, 15 — $5 \cdot 10^2$,
16 — $7 \cdot 10^1$

лей. По рис. 4 видно, что нагревание образца приводит к общему сужению спектра распределения диполей по временам релаксации, в особенности для дипольно-сегментального процесса (кривая 2). Возможно, этим объясняется общее возрастание $\lg \delta_m$ с температурой для хлоропренового каучука.

Для оценки сил близкодействия вычисляли фактор корреляции g для исследованного образца хлоропренового каучука при различных темпера-

На рис. 4 приводятся кривые зависимости a [7], характеризующие спектр распределения диполей в полимере. Величина этого параметра определялась по теории Бетхера [8]:

$$a = \frac{1 - \beta}{\sqrt{2} \cos \frac{(1 - \beta)\pi}{4}},$$

где $\beta = \gamma(2/\pi)$, а γ — угол между прямой, соединяющей конец дуги с центром окружности кривой диаграммы с осью абсцисс. Выражение для a после некоторых преобразований примет вид:

$$a = \frac{1 - \frac{2\gamma}{\pi}}{\cos \frac{\gamma}{2} + \sin \frac{\gamma}{2}}$$

Увеличение a покажет сужение спектра времен релаксации дипо-

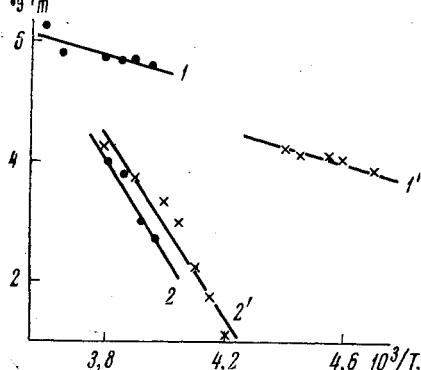


Рис. 3. Кривые зависимости $\lg \delta_m$ от $1/T$, $^{\circ}\text{К}$ для исследованного образца каучука (кривые 1 и 2) и подобные кривые по работе [6] (1' и 2')

турах. Расчет производили по формуле Фрелиха [9], а собственный дипольный момент μ_0 определяли методом разбавленных растворов. Величина μ_0 хлоропрена оказалась равной $1,42 D$. Плотность растворов и каучука измеряли методом гидростатического взвешивания. На рис. 5 приводятся вычисленные по данным рис. 2 значения фактора корреляции, соответствующие дипольно-радикальному и дипольно-сегментальному механизмам (кривые 1 и 2 соответственно). Как видно по этому графику, в

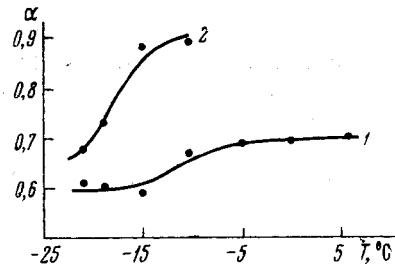


Рис. 4

Рис. 4. Кривые зависимости параметра α от температуры

Пояснения кривых см. в тексте

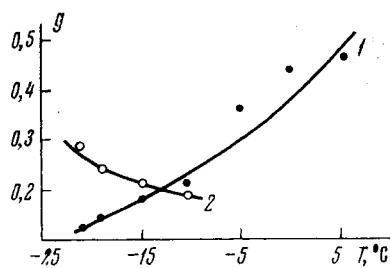


Рис. 5

Рис. 5. Кривые зависимости фактора корреляции g от температуры

Пояснения кривых см. в тексте

области низких температур сильно выражено молекулярное близкодействие в малых объемах. Нагревание образца приводит к постепенному ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия. Некоторое понижение значений фактора корреляции, соответствующего дипольно-сегментальной поляризации при нагревании образца, связано с уменьшением вклада этого вида поляризации на статическую диэлектрическую проницаемость по причине его «вырождения».

Таким образом, по полученным экспериментальным данным можно отметить, что проявление дипольно-релаксационных процессов в полихлоропрене таково, что в области высоких температур преимущественным является выражение дипольно-радикального процесса поляризации. Это не означает исчезновения молекулярной подвижности сегментов, что возможно при полном устранении сил межмолекулярного взаимодействия. Такие силы продолжают действовать, и только их действием поддерживается конденсированное состояние системы. Кинетическая гибкость макромолекулы возрастает настолько, что элементарные акты тепловой ориентации структурных элементов хлоропренового каучука оказываются сосредоточенными внутри малых объемов. В области высоких температур образец становится более однородным, что приводит к сужению спектра распределения диполей вокруг одного времени релаксации и к увеличению $tg \delta_m$ диэлектрических потерь.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Г. П. Михайлову за внимание к работе и ряд ценных замечаний, сделанных им при ознакомлении с работой.

Выводы

- Изучено поведение хлоропренового каучука в различных температурно-частотных условиях. Показано, что в этом виде каучука наблюдаются два механизма релаксации диполей. Один из них связан с молекулярной подвижностью в больших объемах (дипольно-сегментальный процесс), а другой — с молекулярной подвижностью в малых объемах (дипольно-радикальный процесс).

2. Показано, что при нагревании происходит постепенное «вырождение» дипольно-сегментальной поляризации. Ослабляется ее влияние на возникновение диэлектрических потерь при переменном электрическом поле. Поэтому можно считать, что высокоэластическое состояние каучуков в основном определяется действием внутримолекулярных сил.

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. Шапопникова, Высокомолек. соед., 6, 1022, 1964.
3. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 906, 1964.
4. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физика твердого тела, 5, 1917, 1963.
5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
6. М. Matsuo, Y. Ishida, K. Yamafuji, M. Takayanagi, F. Irie, Kolloid-Z., 201, 90, 1965.
7. J. Kirkwood, R. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941; J. Chem. Phys., 9, 329, 1941.
8. C. J. Bottcher, Theory of electric polarisation, N. Y., 1952.
9. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд. иностр. лит., 1960.

STUDY OF MOLECULAR MOTION IN CHLOROPRENE RUBBER

V. P. Petrosyan, Sh. T. Egurtjyan

Summary

In order to study the molecular motion in big volumes and the mechanism of dipole-radical loses the dielectric parameters of chloroprene rubber have been studied at temperatures from -60°C to the room temperature and frequencies $5 \times 10^2 - 7 \times 10^6$ z. The molecular motion at higher temperatures is determined by thermal rows of dipoles in small volumes. Basing on the data obtained it may be concluded that highly elastic rubber properties are mainly effected by intramolecular interaction.