

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 11

УДК 678.76:678.01:53

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИБРОМОПРЕНЕ

*В. П. Петросян, Ш. Т. Егуртджян*

Исследование молекулярной подвижности, проводимое для полимеров, полярная группа которых непосредственно связана с макромолекулярной цепью, например, полихлоропреном [1], показало наличие в них двух механизмов релаксации. Как и для других полимеров [2], оба вида поляризации могут слиться в один. Повышение температуры приводит к возрастанию молекулярной подвижности в полимерах до такой степени, что она оказывается сосредоточенной внутри малых объемов. По-видимому, можно считать состояние полимеров выше температуры «вырождения» дипольно-сегментальной поляризации равновесным, поскольку действие межмолекулярных связей при этом становится слабее внутримолекулярных.

Задача этой работы сравнить формы проявления молекулярной подвижности в полибромопрене\* и полихлоропрене для установления влияния полярности мономерного звена макромолекулы на температурный интервал переходного состояния.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Образцы приготавляли методом написания пленки из растворов каучука в бензоле на поверхность предварительно очищенной ртути. Пленки помещали в слабый вакуум до полного удаления растворителя. Электродами служили круглые пластины, приготовленные из алюминиевой фольги, которые приклеивали к образцам при помощи вазелинового масла.

Диэлектрические параметры измеряли при помощи моста переменного тока типа моста Шеринга, но рассчитанного на высокие частоты, и куметра типа «Tesla».

На рис. 1 приведены кривые зависимости действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей диэлектрической проницаемости полибромопрена от  $\lg f$ , где  $f$  — частота внешнего электрического поля, при различных температурах. Эти кривые имеют обычный вид, получаемый при исследовании соответствующих параметров для полимеров. По кривым  $\epsilon''(\lg f)$  можно заметить наличие в полибромопрене двух релаксационных процессов поляризации. Их максимумы смешиваются в область высоких частот при повышении температуры. При низких температурах на этих кривых наблюдается изгиб, превращающийся в отчетливо выраженный максимум при повышении температуры. Кроме того, с повышением температуры величина  $\epsilon''$  возрастает, что не наблюдается для области низких температур. Полученные данные позволяют предполагать наличие в полибромопрене двух возможных механизмов диэлектрической релаксации.

\* Полибромопрен был получен в лаборатории синтеза полимеров НИИ полимеров, руководимой И. С. Башняковым, которому авторы выражают свою глубокую благодарность.

Для обнаружения этих механизмов были построены круговые диаграммы зависимостей  $\epsilon''(\epsilon')$  при различных температурах [3], представленные на рис. 2. По этим диаграммам видно, что в измеряемой области частот (от  $5 \cdot 10^2$  до  $5 \cdot 10^6$  Гц) при  $-5^\circ$  в основном проявляется дипольно-радикальная поляризация полибромопрена. Можно было ожидать, что в области низких температур при этих частотах проявляется только указанный вид поляризации, а соответствующие точки расположаются на дуге окружности. В таком случае в левой части диаграммы можно получить точную дугу окружности. Однако с понижением температуры величина  $\epsilon_m''$  для этого вида диэлектрических потерь уменьшается настолько, что измерения угла диэлектрических потерь затруднялись ошибкой эксперимента. При этом интервал  $\epsilon'$  для дипольно-радикальной поляризации сосредоточивается в пределах близких к  $\epsilon_\infty$ . Дипольно-сегментальная поляризация в области низких температур вносит вклад в остальную часть диэлектрической проницаемости и должна наблюдаться при частотах ниже  $10^2$  Гц. С понижением температуры дипольно-релаксационный спектр времен релаксации должен сместиться в область больших времен.

В полимерах, полярная группа атомов которых связана с ответвлениями макромолекулярной цепи, молекулярная подвижность, локализованная в малых объемах, проявляется самостоятельно, независимо от подвижности самой цепи. Поэтому, в таких полимерах дипольно-радикальная поляризация проявляется независимо от жесткости цепи и может наблюдаться и в стеклообразном состоянии полимеров.

Полибромопрен относится к полимерам, полярная группа которых непосредственно связана с цепью, поэтому проявление молекулярной подвижности, локализованной в малых объемах, возможно лишь при соответствующей гибкости цепи. С понижением температуры возникают условия, когда всякий акт внутреннего вращения звеньев непременно создает возмущения в цепи, распространяющиеся на большие расстояния. Это видно по тому, что ширина фактора дисперсии для этого вида потерь, т. е.  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$  с понижением температуры в пределе становится равным нулю (см. рис. 2).

По дуговым диаграммам можно получить кривые зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $1/T_K^0$  для соответствующих механизмов поляризации исследованного полимера. Такие кривые для полибромопрена приведены на рис. 3 (кривые 1 и 2) и для сравнения приведены кривые аналогичной зависимости для полихлоропрена (кривые 1' и 2'). По этим кривым видно, что в полибромопрене проявляются те же виды молекулярной подвижности, что и в полихлоропрене. Энергия активации для дипольно-радикальной поляризации у полибромопрена равна 8 ккал/моль, а полихлоропрена — 7 ккал/моль. Соответствующие этим полимерам энергии активации дипольно-сегментальной поляризации равны 25 и 35 ккал/моль.

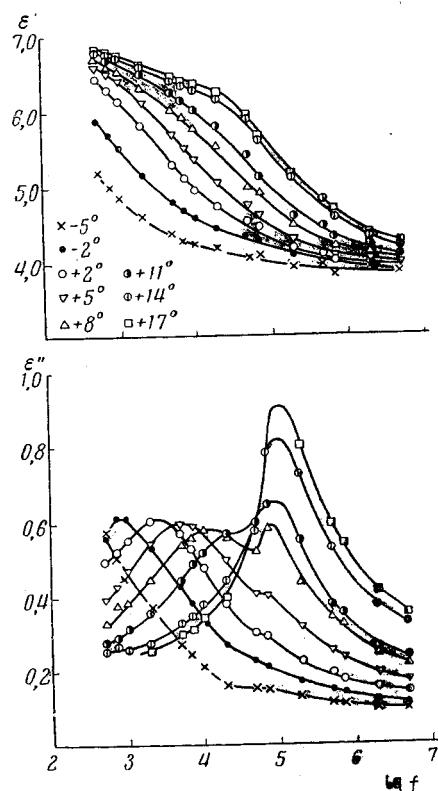


Рис. 1. Кривые зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от  $\lg f$  при различных температурах

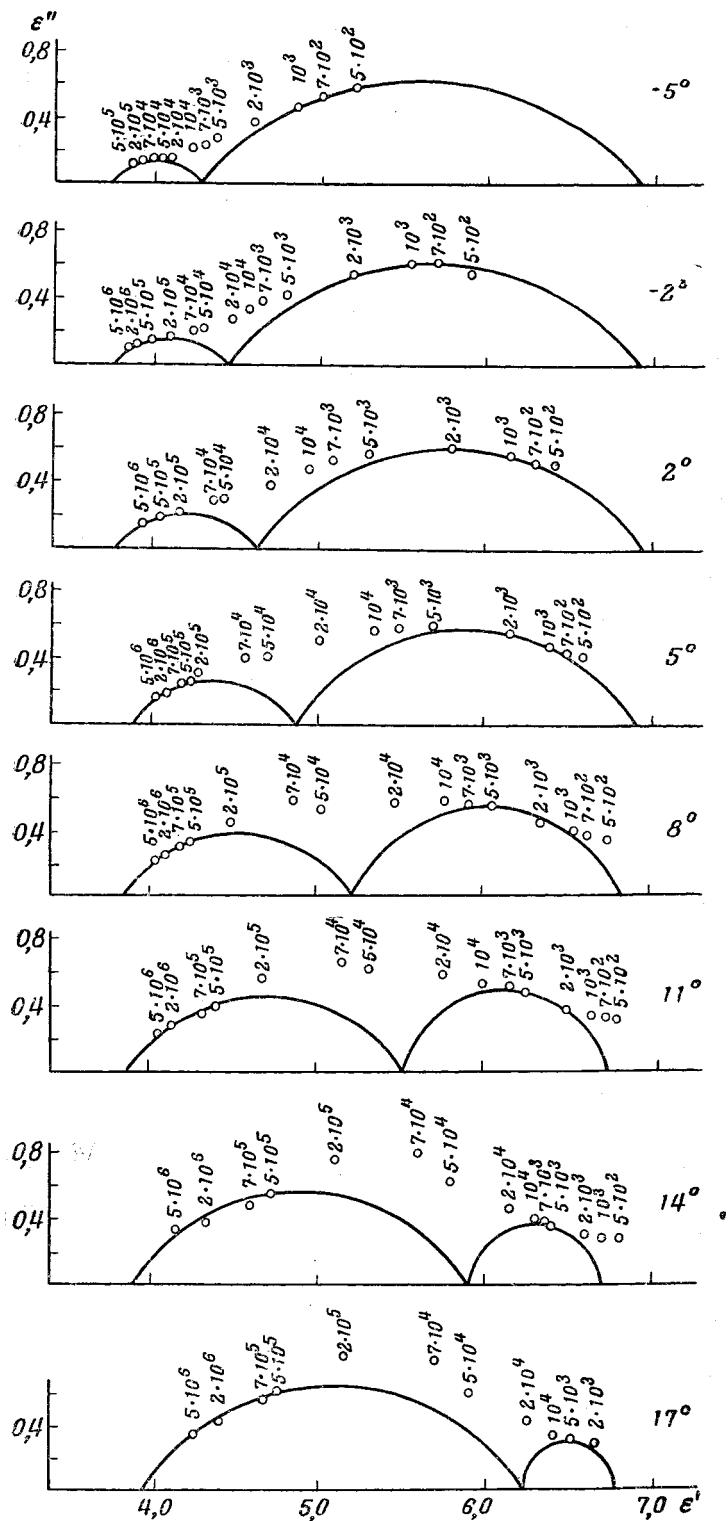


Рис. 2. Дуговые диаграммы зависимости  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$  для полибромопреня при различных температурах

Данные для энергии активации дипольно-радикальной поляризации обоих указанных полимеров могут быть интерпретированы повышенным внутримолекулярным взаимодействием у полибромопрена по сравнению с полихлоропреном из-за увеличенной полярности мономерного звена полибромопрена. Дипольный момент бромопрена по данным работы [4] равен  $1,76D$ , а хлоропрена —  $1,42D$ .

Энергии активации дипольно-сегментальной поляризации трудно дать определенный физический смысл. С некоторой степенью точности можно было бы сказать, на наш взгляд, что энергия активации дипольно-сегментальной поляризации определяется скоростью отклонения состояния вещества от его равновесного состояния при изменении температуры.

Большая скорость приближения полихлоропрена к его равновесному состоянию при нагревании образца объясняется слабостью его межмолекулярных связей. Состояние полимера, при котором происходит «вырождение» дипольно-сегментальной поляризации, можно, по-видимому, принять как равновесное, так как молекулярная подвижность в них при этих условиях, так же как и в жидкостях, оказывается средоточенной в малых объемах. Такое «вырождение» молекулярной подвижности в больших объемах у полибромопрена происходит при более высоких температурах. Это может быть объяснено стерическими факторами (так как у брома атомный радиус больше, чем у хлора), а также более сильным межмолекулярным взаимодействием, возникающим в полибромопрене.

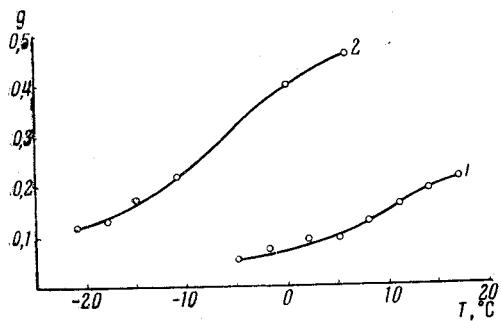


Рис. 4. Кривые зависимости фактора корреляции  $g$  для полибромопрена (1) и полихлоропрена (2), соответствующего дипольно-радикальной поляризации

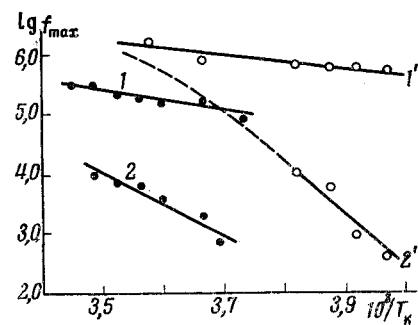


Рис. 3. Кривые зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $1/T$ ,  $^{\circ}\text{K}$ , для полибромопрена (1 и 2) и полихлоропрена (1' и 2'): 1 — 1' — относятся к дипольно-радикальной поляризации; 2 — 2' — к дипольно-сегментальной

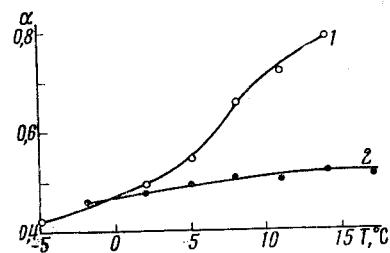


Рис. 5. Кривые зависимости параметра  $\alpha$  от  $T$ ,  $^{\circ}\text{C}$ , для дипольно-сегментальной (1) и для дипольно-радикальной (2) поляризации полибромопрена

На рис. 4 приводятся кривые фактора корреляции  $g(T)$  для дипольно-радикальной поляризации полибромопрена (кривая 1) и полихлоропрена (кривая 2). В этом случае фактор корреляции  $g$  показывает молекулярное взаимодействие полимеров на близком расстоянии. Расчет фактора корреляции производился по теории Фрелиха [5].

По данным рис. 4 видно, что внутримолекулярное взаимодействие диполей в полибромопрене сильнее выражено, чем в полихлоропрене. При повышении температуры в обоих случаях фактор  $g$  возрастает, что является

результатом температурного влияния на ослабление дипольного взаимодействия молекул. Заниженные значения фактора  $g$  для исследованных полимеров по сравнению с остальными полимерами объясняются как следствие повышенной полярности мономерных звеньев каучуков, а так же слабостью проявления дипольно-радикальной поляризации при исследованной области температур.

Как видно по рис. 1, абсолютная величина  $\varepsilon_m''$  возрастает с повышением температуры. Каждый из обоих видов механизмов диэлектрической поляризации каучуков при переменном поле вносит свой вклад в величину  $\varepsilon_m''$ . При постепенном «вырождении» одного из них весь дипольно-релаксационный спектр суживается.

На рис. 5 приводятся кривые зависимости параметра  $\alpha$  распределения времен релаксации диполей для полибромопрена по Фуоссу и рассчитанный по теории Бётхера [6] от температуры. Рост кривых с повышением температуры указывает на сужение дипольно-релаксационного спектра, так как вещество по своим релаксационным свойствам становится более однородным.

В заключение авторы выражают свою глубокую признательность проф. Г. П. Михайлову, с которым обсуждались результаты этой работы и память о котором бесконечно будет жить в их сознании.

### Выводы

1. В полибромопрене, так же как и в полихлоропрене наблюдаются два механизма дипольно-релаксационных процессов поляризации: дипольно-радикальный и дипольно-сегментальный. При повышении температуры действие первого механизма становится гораздо сильнее второго.

2. Температура «вырождения» дипольно-сегментальной поляризации у полибромопрена гораздо выше, чем у полихлоропрена. Это объясняется повышенным действием межмолекулярных сил у полибромопрена.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
23 XII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Matsuo, Y. Ishida, K. Yamafuji, M. Takayanagi, F. Irie, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **201**, 89, 1965.
2. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, **81**, 63, 1964.
3. D. W. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484, 1951.
4. C. S. Ronay, A. N. Bourus, *Canad. J. Chem.*, **33**, 1633, 1955.
5. Г. Фелих, Теория диэлектриков. Изд-во иностр. лит., 1960.
6. C. J. Böttcher, *Theory of electric Polarisation*, N. Y., 1952.

### STUDY OF MOLECULAR MOTION IN POLYBROMOPRENE

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

#### Summary

In order to study effect of monomer unit polarity on molecular motion in rubbers dielectric parameters of polybromoprene have been compared with ones of polychloroprene. In both polymers dipole-radical and dipole-segmental polarization take place. The latter «Degenerating» at higher temperatures. Curves  $\lg f_{\max} = \phi(1/T, {}^{\circ}\text{K})$  for polybromoprene have more gentle slope than for polychloroprene due to stronger intermolecular interaction in polybromoprene ( $\mu$  bromoprene — 1,76 D, chloroprene — 1,42 D). Polybromoprene comes to its equilibrium state at higher temperatures than polychloroprene.