

жания тиосемикарбазидных групп), %: N 29,74; содержание тиосемикарбазидных групп в полимере составляло 86–88 %.

Полученный полимер представлял собой светло-коричневый порошок, нерастворимый в органических растворителях, но набухающий в ДМФ и ДМСО. При термическом анализе разложение полимера обнаруживается при температуре выше 250°; в кипящем растворе соляной кислоты он постепенно гидролизуется (выделяется сероводород). 2,4-Дитиосемикарбазид полистирола при нагревании реагирует с альдегидами и кетонами и может представлять интерес как полимерный реагент.

Кишиневский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
11 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Барба, А. М. Шур, Авт. свид., 229479, 1968.
2. И. С. Шмидт, П. М. Кочергин, Авт. свид., 169503, 1965.
3. Е. П. Генриков, В. А. Вильшанский, А. И. Юрженко, Авт. свид. 168440, 1965.
4. Н. А. Барба, Я. Е. Гуцу, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 109, 1974.

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ НА СПЕКТР РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИБРОМОПРЕНЕ

*Ованесов Г. Т., Саркисян З. Г., Кабалян Ю. Е.,
Баранов В. Г.*

В процесс кристаллизации полимеров значительный вклад вносит изменение конформационной энтропии системы при вовлечении части макромолекулярной цепи в кристалл [1–3]. Уменьшение энтропии системы при переходе из аморфного состояния в кристаллическое определяется стремлением системы к равновесию. Существование хаотически свернутых макромолекул в аморфном состоянии приводит к образованию единичных структурных элементов (кристаллитов). Складывание макромолекул в кристаллите [4] не позволяет осуществить полностью переход полимера в кристаллическую фазу. Неотъемлемой частью закристаллизованного полимера являются дефекты надмолекулярных организаций (НМО). Особенностью гибкоцепных полимеров (каучуков) является их малая степень кристалличности. Аморфная фаза таких систем включает дефекты НМО и молекулы, не способные к кристаллизации [5, 6].

Кинетические свойства полимерных систем в переменном внешнем поле сил позволяют выделить вклад различного типа структурных элементов в процесс релаксации и охарактеризовать вид НМО [7].

Цель настоящей работы заключается в изучении спектра механических релаксационных процессов в зависимости от вида надмолекулярной кристаллической структуры полибромопрена.

В связи с возможностью использования в промышленности полибромопрена в качестве основы kleев изучение влияния вида НМО на спектр релаксационных процессов позволяет установить связь между надмолекулярной кристаллической структурой и механическими свойствами kleевого шва.

Изучаемый бромопреновый каучук получали при эмульсионной полимеризации бромопрена (температура полимеризации 10°) с использованием в качестве регулятора меркаптана. Высокая регулярность молекулы

полибромопрена определяет его место в ряду каучуков, имеющих степень кристалличности порядка 25 %. Используемые в работе динамический, механический и диэлектрический методы позволяют установить связь между структурой и свойствами полимеров [8]. Методика подготовки эксперимента и образцов описаны ранее в [9]. Механические испытания проводили на приборе язычкового типа ЯПВ-2 [10], а диэлектрические — с помощью моста переменного тока типа МЛЕ-1. Диэлектрические измерения проводили на частоте 250 Гц. Механические свойства пленок полибромопрена, закристаллизованного из раствора при 24°, исследовали после отжига при 44° в течение 40 мин.

Кристаллизация полибромопрена в статических условиях приводит к образованию совершенных плотноупакованных сферолитов [11]. Микроскопическое исследование сферолитов с помощью кварцевой пластиинки первого порядка показало, что в образце растут отрицательные сферолиты. Отжиг пленок полибромопрена приводит к уменьшению интенсивности пропускания проходящего поляризованного света при наблюдении картины гашения.

Для отожженного образца на температурной зависимости динамических механических потерь $\tan \delta_m$ на рис. 1 (кривая 1) наблюдается ряд областей релаксации, которым соответствуют максимумы $\tan \delta_m$. Спектр такого типа релаксационных процессов существенно зависит от предыстории образца [7]. Основное влияние на вид релаксационного спектра оказывают исходная структура и режим отжига образцов.

На рис. 1 (кривая 3) приведена зависимость диэлектрических потерь полибромопрена, закристаллизованного из раствора. На температурной зависимости диэлектрических потерь наблюдаются максимумы, ответственные за дипольно-групповые β и дипольно-сегментальные α релаксационные потери [12, 13]. Известно [12], что β -релаксационный процесс связан с подвижностью отдельных участков макромолекул, размеры которых намного меньше сегментов полимерной цепи, а α -процесс обусловлен размежеванием сегментальной подвижности в аморфной части каучука. На кривой 1 рис. 1 температурная зависимость $\tan \delta_m$ для β - и α -релаксационных процессов незначительно смещена по сравнению с кривой 3, что в основном связано как с различием частот внешнего поля, так и размерами релаксирующих элементов при диэлектрических и механических измерениях. На рис. 1 температурной области α -релаксационного процесса (кривая 1) соответствует резкое изменение модуля упругости (кривая 2). Характер изменения модуля упругости также подтверждает, что α -релаксационный процесс связан с размежеванием сегментальных движений в полибромопрене и обусловлен переходом полимерной системы из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Фишер [6] представляет закристаллизованный полимер как трехфазную систему, состоящую из кристаллической части, аморфной и участков цепей, концы которых закреплены в кристаллите. На рис. 2 приведена схема возможного расположения некристаллических участков цепей в дефектных поверхностных слоях между двумя кристаллитами (тип 1) [6]. Подвижности кинетических элементов участков цепей в кристаллической и аморфной частях и в граничном слое, включающем части молекул, один или оба конца которых закреплены в кристаллитах, могут существенно отличаться друг от друга. На рис. 1 (кривая 1) выше температуры стеклования (α -релаксационный процесс) наблюдаются также максимумы, которые можно отнести к подвижности в кристаллической части λ и частях молекул, концы которых закреплены в кристаллитах α_1 и α_2 . Наличие двух максимумов потерь (α_1 и α_2) позволяет предположить разделение кинетических свойств частей молекул, концы которых закреплены в кристаллатах. Согласно приведенной на рис. 2 модели [6], можно ожидать различие подвижности в изгибающихся складках (тип 2) по сравнению с петельчатыми складками (тип 4), проходными цепями (тип 3) и частя-

ми молекул, один конец которых закреплен в кристаллите (тип 5). Согласно модели (рис. 2), длина регулярной складки значительно меньше длины проходных цепей, нерегулярных складок и концов молекул. Число возможных конформаций, которое может иметь система, будет наименьшим при малых длинах цепи с закрепленными концами. Поэтому ограничение, накладываемое на систему при закреплении концов молекулы, более существенно проявляется для регулярной складки, и подвижность кинетических элементов в ней значительно меньше, чем в частях молекул, со-

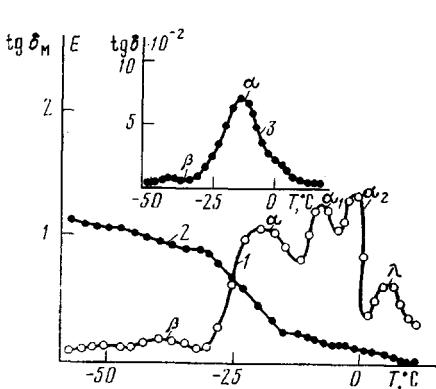


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость релаксационных потерь от температуры: 1 — изменение с температурой механических потерь, 2 — модуля упругости, 3 — диэлектрических потерь

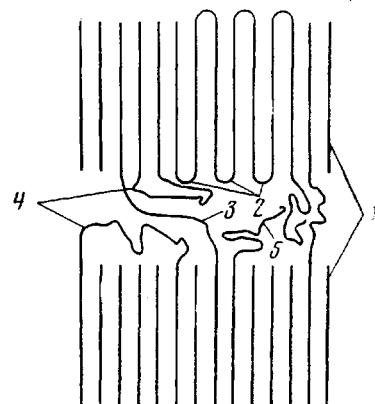


Рис. 2

Рис. 2. Схематическое изображение возможного расположения некристаллических участков цепей в дефектных поверхностных слоях между двумя кристаллитами; типы 1—5 — см. в тексте

ставляющих проходные цепи, нерегулярные складки и концы цепей в граничном слое (рис. 2). Такое различие подвижностей позволяет предположить, что α_2 -релаксационный процесс с большим временем релаксации связан с подвижностью в сгибах регулярной складки (тип 2), а α_1 -релаксационный процесс с меньшим временем релаксации — с проходными цепями (тип 3) петельчатыми складками (тип 4) и концами цепей (тип 5).

Изменение кинетических свойств структурных элементов после отжига полибромопрена следует также из поляризационно-микроскопических исследований. Понижение интенсивности проходящего света после отжига обусловлено изменением степени кристалличности. Такое изменение кристалличности является следствием увеличения размеров граничного слоя на поверхности кристаллита. С изменением размеров граничного слоя меняются и кинетические свойства дефектов кристаллической структуры. Перераспределение подвижностей структурных элементов после отжига, обусловленное изменением морфологических элементов НМО, позволило получить наиболее полный спектр механических релаксационных процессов в полибромопрене.

Авторы выражают благодарность С. Я. Френкелю за обсуждение полученных результатов.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных
продуктов

Поступила в редакцию
18 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
 2. В. Г. Баранов, Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян, Ю. К. Кабалян, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 217, 119, 1974.
 3. Г. Т. Ованесов, Ю. К. Кабалян, К. А. Гаспарян, В. Г. Баранов, Изв. АН АрмССР, Физика, 10, 128, 1975.
 4. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
 5. Е. Н. Andrews, Р. Џ. Owen, А. Singh, Proc. Roy. Soc., A324, 79, 1971.
 6. Физическая химия полимеров за рубежом, под ред. З. А. Роговина и А. Я. Малкина, «Мир», 1970, стр. 9.
 7. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. А. Я. Малкина, «Мир», 1968.
 8. А. В. Nalle, J. Appl. Phys., 19, 753, 1938.
 9. Г. Т. Ованесов, Д. А. Нерсесян, Ю. К. Кабалян, Изв. АН АрмССР, Физика, 8, 297, 1973.
 10. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Демишин, Заводск. лаб., 29, 868, 1963.
 11. З. Г. Саркисян, Г. Т. Ованесов, Ю. К. Кабалян, Высокомолек. соед., Б19, 648, 1977.
 12. В. П. Петросян, Ш. Т. Егурджян, Высокомолек. соед., А9, 2464, 1967.
 13. M. Maisuo, I. Isida, K. Jamafaji, M. Takayanagi, F. Irie, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 201, 89, 1965.
-

УДК 541.64.539.3

ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА АДГЕЗИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ

Воронин И. В., Лаврентьев В. В.

Одной из наиболее простых молекулярно-кинетических моделей является двухуровневая модель [1–3]. В применении к адгезионным явлениям эта модель, несмотря на простоту, качественно верно вскрывает механизм образования и разрушения адгезионных связей. В этом случае предполагается, что для кинетических единиц полимера в граничном с поверхностью субстрата слое имеются два состояния: 1 – кинетические единицы связаны с себе подобными (либо свободны), число связей n_1 на единицу поверхности полимера; 2 – кинетические единицы связаны с активными центрами поверхности субстрата, число связей n_2 на единицу поверхности субстрата. При этом

$$n_1 + n_2 = n_0 = \text{const} \quad (1)$$

Скорость изменения числа связей n_2 равна

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 v_2 + n_1 v_1,$$

где v_1 , v_2 – частоты образования и разрушения связей кинетических единиц полимера с активными центрами поверхности субстрата соответственно. В общем случае $v_i = v_{0i} \cdot \exp[-U_i/kT]$, где v_{0i} – постоянная; T – температура, °К; U_i – энергия активации процесса; k – постоянная Больцмана. В условиях равновесия $dn_2/dt = 0$ и

$$n_2 = \frac{n_0}{1 + v_2/v_1}$$

Для характеристики прочностных свойств адгезионных соединений в реальных условиях применяют не число связей, а такие технологические