

УДК 541.64:539.2

МНОЖЕСТВЕННОСТЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ РЕКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Ованесов Г. Т.

Кристаллизация полихлоропрена приводит к повышению T_c , а отжиг понижает ее. Энергия активации релаксационного процесса изменяется симбатно с T_c . Сера, распределенная между мономерными звеньями наирита, приводит к проявлению дополнительных релаксационных процессов в области температуры основного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Интенсивность максимума диэлектрических потерь закристаллизованного наирита после отжига превосходит интенсивность, полученную для аморфного эластомера.

Рекристаллизация полимерной системы отжигом позволяет осуществить направленное изменение структуры дефектного межкристаллитного слоя регулированием температурно-временных параметров [1, 2]. В частично-кристаллических полимерах, степень кристалличности которых достигает 20–25 %, влияние отжига проявляется не только в увеличении размеров кристаллитов [3], но и в изменении подвижности частей макромолекул межкристаллитных областей [4]. В полихлоропрене известны [5, 6] два релаксационных процесса, обусловленные дипольно-групповой и дипольно-сегментальной подвижностью. В частично-кристаллических эластомерах подвижность кинетических элементов частей макромолекул, один или оба конца которых закреплены, отличается от подвижности чисто аморфной части [4, 5].

Результаты исследования релаксационных переходов в полихлоропрене (ПХП) представляются в предположении, что кристаллиты аналогично твердым частицам наполнителя гомогенно распределены в аморфной полимерной матрице и макромолекулы с одним или двумя закрепленными концами, распределенные в дефектном межкристаллитном слое, по свойствам близки к распределенным в граничном слое твердое тело — полимер.

Цель работы — исследование влияния на релаксационные свойства изменения подвижности частей макромолекул дефектного межкристаллитного слоя рекристаллизованного ПХП.

Исследовали ПХП, модифицированный серой. Атомы серы распределены между мономерными звеньями ПХП. Исследования релаксационных свойств проводили диэлектрическим методом мостами переменного тока типа МЛЕ-1 и Тесла-271. Измерения производили при частотах электрического поля 0,5, 1, 5, 10, 47,2, 150, 472 и 1500 кГц. Пленки получали выпариванием из 4%-ного бензольного раствора ПХП в кюветах из алюминиевой фольги. Дно кюветы с пленкой на поверхности вырезали в виде круга. Плоский конденсатор с ПХП в качестве диэлектрика составляли приклевыванием второго электрода вазелиновым маслом к открытой поверхности ПХП-пленки. Полимер перед измерением диэлектрических параметров кристаллизовали при 293 К в течение 2 сут и рекристаллизовали отжигом при 323 К в течение 40 мин. Аморфную пленку получали плавлением кристаллической фазы при 353 К в течение 40 мин.

На температурной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 1, а) аморфного ПХП при высоких частотах внешнего электрического поля наблюдается дополнительный максимум выше температуры максимума, ответственного за основной релаксационный переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Дублетность кривых на температурной зависимости фактора диэлектрических потерь, по-видимому, связана с различием подвижностей кинетических элементов, включающих серу, распределенную между мономерными звеньями, и без нее.

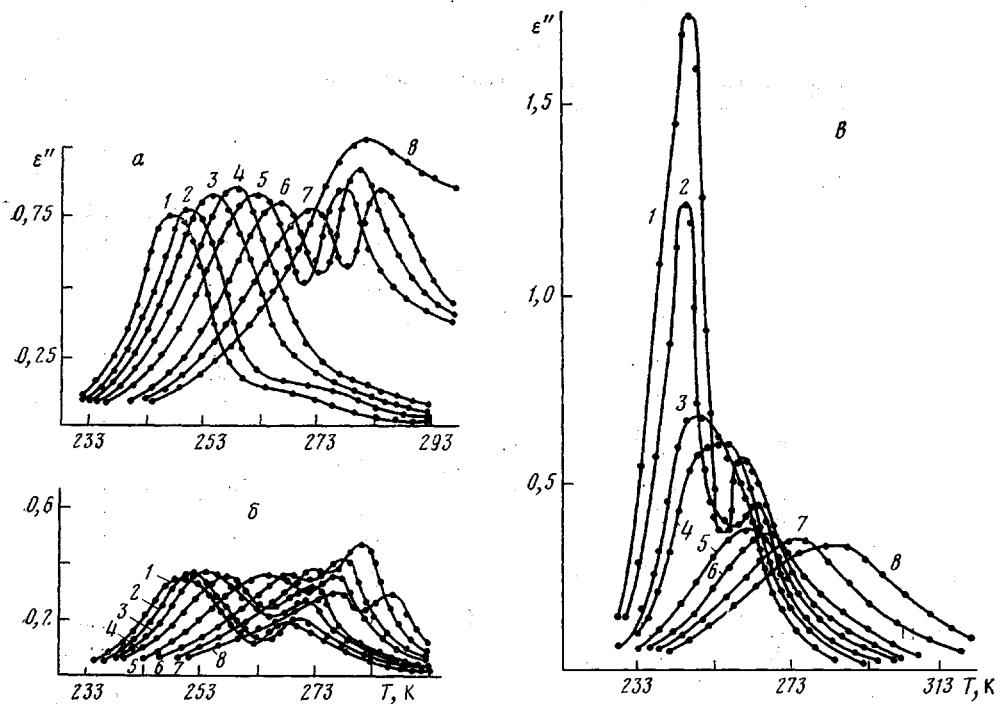


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости аморфного (а), закристаллизованного (б) и после отжига ПХП (в) при частотах 0,5 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 47,2 (5), 150 (6), 472 (7) и 1500 кГц (8)

Для закристаллизованного ПХП на рис. 1, б дублетность максимума получена во всей области частот внешнего электрического поля. Проявление дополнительного максимума диэлектрической проницаемости в закристаллизованном эластомере при низких частотах связано с релаксацией кинетических элементов частей макромолекул дефектного межкристаллитного слоя, подвижность которых ограничена закреплением концов в кристаллитах и серой, распределенной между мономерными звенями.

Направленным изменением структуры дефектного межкристаллитного слоя отжигом получена температурная зависимость диэлектрической проницаемости (рис. 1, в). При этом дублетность максимума наблюдается только при низких частотах 0,5 и 1 кГц, а интенсивность основного максимума превосходит полученную для аморфного ПХП.

Значительное возрастание интенсивности потерь на рис. 1, в (кривые 1 и 2), возможно, связано с возрастанием подвижности кинетических элементов частей макромолекул дефектного межкристаллитного слоя в результате уменьшения когезионных взаимодействий после отжига.

Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь отожженного ПХП и диэлектрической постоянной ϵ' в температурном интервале основного релаксационного перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (рис. 2) позволяет получить информацию о возможных механизмах релаксации в частично-кристаллическом эластомере. Для ПХП на частотной зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' (рис. 2, кривые 4 и 5) при 268 и 273 К впервые получено по три максимума, характеризующих различающиеся релаксационные процессы. Высокочастотный максимум соответствует дипольно-групповой поляризации, а максимумы при меньших частотах — дипольно-сегментальным процессам [6, 7].

В закристаллизованном ПХП после отжига на зависимости диэлектрической постоянной от частоты (рис. 2, б, кривые 1 и 2) наблюдаются два спада в области основного релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. В табл. 1 приведены параметры

Таблица 1

Параметры релаксационных процессов в рекристаллизованном ПХП

Механизм релаксации	T, K	ϵ_0	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$	$\tau_0 \cdot 10^4$	α
Дипольно-групповой	253	4,0	4,65	0,65	3,8	0,62
	258	4,1	4,8	0,7	3,5	0,6
	263	3,75	4,8	1,05	2,7	0,45
	268	4,7	4,95	1,25	0,63	0,43
	273	3,55	4,65	1,3	0,25	0,425
Дипольно-сегментальный I	253	8,6	4,6	4,0	7,2	0,55
	258	7,65	4,8	2,85	6,3	0,58
	263	6,75	4,75	2,0	3,5	0,55
	268	5,85	4,9	0,95	2,2	0,47
	273	5,45	4,65	0,8	0,2	0,43
II	253	10,17	8,6	1,57	156	0,29
	258	9,7	7,65	2,05	110	0,36
	263	8,1	6,75	1,35	72	0,33
	268	6,65	5,85	0,8	35	0,37
	273	6,2	5,45	0,75	5	0,45
III	268	7,45	6,65	0,8	40	0,23
	273	6,6	6,2	0,4	13	0,44

Таблица 2

Параметры релаксационных процессов для основного (О) и дополнительного (Д) переходов

Состояние ПХП	Тип максимума	E		T, K	
		ДС *	ДГ **	ДС	ДГ
Аморфный	О	59,2	32,1	234,7	223,7
	Д	49,5	—	251,0	—
Закристаллизованный	О	68,8	23,5	239,0	210,5
	Д	76,5	53,6	267,0	248
После отжига при 313 K в течение 40 мин	О	45,1	23,7	227,8	210,4

* ДГ — дипольно-групповой.

** ДС — дипольно-сегментальный.

дипольно-группового и трех дипольно-сегментальных процессов в ПХП, рассчитанные методом Коула — Дэвидсона [8] согласно результатам, представленным на рис. 2.

Из табл. 1 видно, что ширина фактора дисперсии $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ для рассматриваемых релаксационных процессов отличается незначительно. Для дипольно-группового процесса с возрастанием температуры $\Delta\epsilon$ увеличивается, а для дипольно-сегментальных убывает. Дипольно-сегментальная релаксация I соответствует процессам поляризации чисто аморфной части полимерной матрицы. Наименьшие значения параметра α , обратно пропорциональные ширине спектра распределения времен релаксации [9], получены для дипольно-сегментальных II и III релаксационных процессов (табл. 1), ответственных за поляризацию кинетических элементов различного типа частей макромолекул дефектного межкристаллического слоя.

На рис. 3 приведены зависимости логарифма частоты максимума $\text{tg } \delta$ диэлектрических потерь от обратной температуры, при которой наблюдается максимум при изменении на частоте f_{\max} . Видно, что в области температур высокоэластического состояния происходит изменение угла наклона линейной зависимости $\lg f_{\max} - 1/T$. Значения кажущейся энергии активации E и температуры стеклования T_c , рассчитанные аппроксимацией линейных зависимостей (рис. 3) на частоту 1 Гц, приведены в табл. 2.

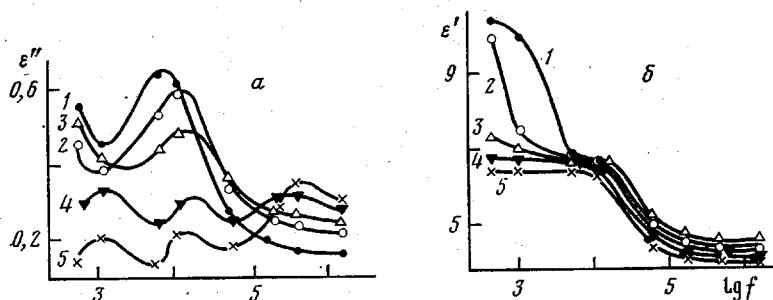


Рис. 2

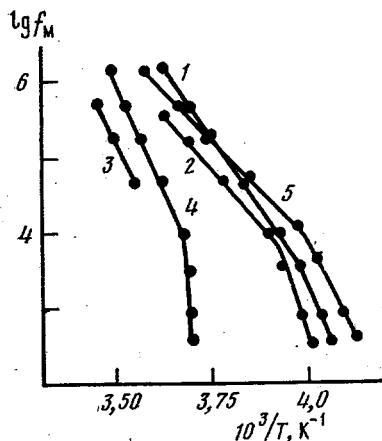


Рис. 3

Из табл. 2 видно, что кристаллизация ПХП приводит к повышению T_c , обусловленной дипольно-сегментальной релаксацией, при сравнении с аморфным эластомером, а отжиг понижает ее. Температура дополнительного релаксационного перехода значительно превосходит температуру основного процесса стеклования. Энергии активации релаксационных процессов изменяются симбатично с T_c .

Изменение T_c и энергетических характеристик, по-видимому, зависит от соотношения вкладов в релаксационный процесс кинетических элементов аморфных макромолекул и аморфных частей макромолекул дефектного межкристаллитного слоя. Согласно этому предположению, уменьшение подвижности частей макромолекул дефектного межкристаллитного слоя закреплением на поверхности твердого тела (кристаллита или наполнителя) приводит к повышению вышеуказанных параметров, а уменьшение когезионных взаимодействий с увеличением свободного объема при отжиге обеспечивает увеличение подвижности кинетических элементов в пределах межкристаллитного слоя и соответственно понижает температуру стеклования.

Множественность процессов релаксации, обусловленная различием подвижностей различного типа частей макромолекул дефектного межкристаллитного слоя, подобна получаемой для системы полимер — твердое тело [9]. Это связано с тем, что адсорбирование макромолекул на поверхности твердого тела приводит к образованию физических или химических связей и граничного слоя, имеющего сходство по структуре и влиянию на свойства системы с межкристаллитными областями.

Наиболее полно изменение параметров релаксационных процессов может быть рассмотрено с использованием представлений о существовании перехода T_u , развиваемых Бойером. При этом предполагается, что отжиг закристаллизованного эластомера приводит к появлению различий в жидкостных свойствах аморфной составляющей эластомера, не связанной с

Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрической постоянной (б) при 253 (1), 258 (2), 263 (3), 268 (4) и 273 К (5)

Рис. 3. Температурные зависимости для основного (1, 2) и дополнительного (3, 4) релаксационных переходов в аморфном (1, 3) и закристаллизованном (2, 4) образцах ПХП, а также в ПХП после отжига (5)

кристаллической фазой, аморфных частей макромолекул межкристаллитного слоя и различного типа частей макромолекул, распределенных в пределах межкристаллитного слоя.

Большую интенсивность максимума диэлектрической непроницаемости на рис. 2 по сравнению с аморфным ПХП предположительно можно представить как результат перехода в межкристаллитном слое от одного типа сегментной жидкости к другой с увеличенной подвижностью, а появление дополнительного максимума на температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрических потерь закристаллизованного эластомера (рис. 1) выше температуры стеклования и на частотной зависимости фактора диэлектрических потерь (рис. 2, a), возможно, обусловлены переходом части аморфной полимерной системы к нового типа сегментной жидкости с ограниченной подвижностью.

Изменение угла наклона линейной зависимости $\lg f_{\max} - 1/T$ на рис. 3 и Δe (табл. 1) в высокомодулем состоянии, согласно представлениям, развивающимся в работе [10], связано с переходом T_u при потере системой кооперативности в переориентации кинетических единиц, определяющей дипольно-сегментальный характер релаксации, и активацией дипольно-группового релаксационного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Г. П., Файнштейн Б. М. Ж. техн. физики, 1952, т. 22, вып. 5, с. 759.
2. Евсеев А. К., Панов Ю. Н., Кренев В. В., Баранов В. Г., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 4, с. 310.
3. Гулямов Н. Н., Бухина М. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 198.
4. Ованесов Г. Т., Саркисян З. Г., Кабалян Ю. К., Восканян Э. С. Изв. АН АрмССР. Физика, 1977, № 12, с. 223.
5. Ованесов Г. Т., Саркисян З. Г., Кабалян Ю. К., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 487.
6. Mutsuo M., Yshida I., Yamafuji K., Takayanagi M., Yrie F. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1965, B, 201, № 1, S. 89.
7. Петросян В. П., Егурджян Ш. Т. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2464.
8. Cole R. H., Davidson D. W. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, № 5, p. 1389.
9. Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Курс физики полимеров/Под ред. Френкеля С. Я. Л.: Химия, 1976, с. 99.
10. Лобанов А. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1045.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных продуктов

Поступила в редакцию
26.III.1982

MULTIPLICITY OF RELAXATIONAL PROCESSES OF RECRYSTALLIZED POLYCHLOROPRENE

Ovanesov G. T.

Summary

Crystallization of polychloroprene nairite NTN results in increasing of T_g , while annealing decreases it. The activation energy of the relaxation process is changed symmetrically with T_g . Sulfur distributed among polychloroprene monomer units results in appearance of additive relaxational processes in the region of main transition from glassy into rubber-like state. The intensity of the maximum of dielectric loss of crystallized polymer after annealing exceeds the intensity obtained for amorphous elastomer.