

УДК 541.64:539.199

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА  
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ**

*Машурян А. М., Гаспарян К. А., Ованесов Г. Т.*

Изучена молекулярная релаксация полихлоропрена в интервале температур плавления. Плавлению кристаллической структуры соответствуют максимумы диэлектрических потерь и проницаемости. Изменение параметров диэлектрической релаксации связано с различием жидкостных свойств частей макромолекул межкристаллического слоя, закрепленных в кристаллитах, макромолекул аморфных областей и аморфного эластомера.

Механизм фазовых переходов в физической кинетике предполагает изменение кооперативности тепловой молекулярной подвижности в полимерных системах при переходах типа жидкость — жидкость [1, 2]. В аморфно-кристаллических полимерах при отжиге удается обнаружить фазовый переход типа жидкость — жидкость, приводящий к проявлению подвижности различного типа частей макромолекул межкристаллитного слоя и макромолекул аморфных областей [3, 4]. Наиболее полную информацию о надмолекулярной структуре получают исследованием кристаллизации и плавления [5, 6].

Цель данной работы — исследование влияния аморфной составляющей закристаллизованного полихлоропрена (ПХП) на релаксационные свойства в интервале температур плавления.

Изучали ПХП меркаптанового регулирования, который получали эмульсионной полимеризацией хлоропрена при 283 К. Диэлектрические измерения производили мостом переменного тока типа Е8-3 при частоте 1 кГц. Скорость подогрева при исследовании процесса плавления составляла 2 град/мин. Изучали релаксационные свойства закристаллизованных пленок ПХП со степенью кристалличности  $\alpha=20\%$ , полученных выпариванием из 4%-ного бензольного раствора. Кристаллизовали ПХП при 300 К в течение 2 сут, а аморфизацию проводили при 353 К в течение 40 мин.

Плавление кристаллической структуры полимеров происходит в конечном интервале температур и связано с распределением кристаллитов по размерам и особенностями структуры межкристаллитного слоя [5–8]. Для ПХП температурный интервал плавления кристаллической фазы совпадает с температурами перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее.

На рис. 1 приведены зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  диэлектрических потерь ПХП, закристаллизованного из раствора (кривая 1) и аморфного (кривая 3) в интервале температур плавления. В интервале плавления кристаллической фазы наблюдается максимум  $\operatorname{tg} \delta$  диэлектрических потерь (рис. 1, кривая 1). При температурах выше 310 К, возрастание  $\operatorname{tg} \delta$  диэлектрических потерь обусловлено проявлением кооперативности теплового молекулярного движения. Исключение конформационных ограничений, накладываемых на части макромолекул межкристаллитного слоя, в процессе плавления приводит к уменьшению  $\operatorname{tg} \delta$  диэлектрических потерь (рис. 1, кривая 1) при температурах выше 333 К до величины, соответствующей аморфному полимеру при 350 К на кривой 3.

Для закристаллизованного ПХП (рис. 1, кривая 1) рост  $\operatorname{tg} \delta$  диэлектрических потерь происходит при меньших температурах (310–333 К), чем для аморфного (кривая 3). Подвижность частей макромолекул меж-

криSTALLитного слоя ограничена закреплением в кристаллах, что предопределяет проявление кооперативности молекулярных движений и рост  $\tan \delta$  диэлектрических потерь при более низких температурах по сравнению с аморфным эластомером.

На температурной зависимости  $\tan \delta$  диэлектрических потерь закристаллизованного из расплава ПХП (рис. 1, кривая 2) также наблюдается максимум в интервале температур плавления.

Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от температуры в интервале плавления показана на рис. 2. Видно, что уменьшение содержания кристаллической фазы и соответственно плотности системы приводит к

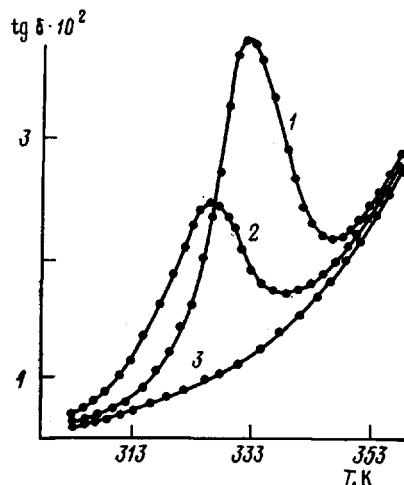


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрических потерь ПХП, закристаллизованного из раствора (1) и расплава (2), а также аморфного образца (3)

Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ПХП, закристаллизованного из раствора (1) и расплава (2)

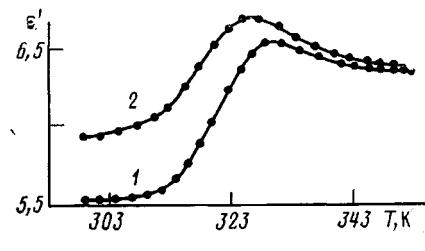


Рис. 2

возрастанию диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  до максимального значения. Исключение конформационных ограничений на части макромолекул межкристаллитного слоя при температурах выше максимального значения  $\epsilon'$  приводит к изменению характеристик кооперативного теплового молекулярного движения и уменьшению диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ . Уменьшение диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при температурах выше 328 K, по-видимому, связано также с переходом системы из высокоЭластического состояния в вязкотекучее. Температура максимума  $\tan \delta$  диэлектрических потерь превосходит полученную для диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , что позволяет предположить определяющее влияние при его проявлении регулярных складок межкристаллитного слоя [3], содержание которых наибольшее для совершенных кристаллитов с наиболее высокой температурой плавления.

Исследование механизма диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости ПХП показало, что в температурном интервале плавления кристаллической фазы эти параметры имеют максимальное значение. Максимум  $\tan \delta$  диэлектрических потерь связан с отличием подвижности частей макромолекул межкристаллитного слоя и макромолекул аморфных областей. Конформационные ограничения частей макромолекул межкристаллитного слоя в результате закрепления одного или двух концов в кристаллитах способствуют проявлению кооперативности теплового движения и возрастанию  $\tan \delta$  диэлектрических потерь при меньших температурах, чем для аморфного ПХП. Плавление кристаллитов с менее совершенной структурой в интервале температур возрастания  $\tan \delta$  диэлектрических потерь соответствует росту диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ . В конечной стадии плавления кристаллической фазы исключение конформационных ограничений, накладываемых закреплением макромолекул в кристаллитах, уменьшает  $\tan \delta$  диэлектрических потерь до значений, соответствующих аморфному ПХП, и диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'$  в результате изменения характеристик теплового молекулярного движения.

Изменение характеристик молекулярной релаксации в аморфно-кристаллическом ПХП в интервале температур плавления обусловлено соотношением подвижности частей макромолекул межкристаллитного слоя и макромолекул аморфных областей [4] или особенностями проявления их жидкостных свойств.

На температуру, при которой наблюдается возрастание  $\tan \delta$  диэлектрических потерь, оказывают влияние конформационные ограничения частей макромолекул межкристаллитного слоя. Зависимость от характеристик кооперативности тепловой молекулярной подвижности температуры начала возрастания  $\tan \delta$  диэлектрических потерь следует из сравнения механизмов потерь аморфной составляющей закристаллизованного и аморфного эластомеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Boyer R. F. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 10, p. 732.
2. Лобанов А. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1045.
3. Физическая химия полимеров за рубежом/Под ред. Роговина З. А., Малкина А. Я. М.: Мир, 1970, с. 9.
4. Ованесов Г. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1708.
5. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966.
6. Бородовский В. А., Гаспaryan K. A., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1460.
7. Годбовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.
8. Беляев О. Ф., Кунижев Б. Н., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 271.

Армянский филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского института  
реактивов и особо чистых  
химических веществ

Поступила в редакцию  
21.XII.1983

#### MOLECULAR RELAXATION OF POLYCHLOROPRENE IN THE RANGE OF MELTING POINTS

*Mashuryan A. M., Gasparyan K. A., Ovanesov G. T.*

#### Summary

The influence of amorphous part of crystallized polychloroprene on its relaxational properties in the range of melting points has been studied.