

УДК 539.2:541.68:678.012.4

К. А. МОВСИСЯН, А. В. ДЖАНБАРЯНЦ, Х. С. КИРАКОСЯН

## СТРУКТУРА ПОЛИХЛОРОПРЕНА И ВЛИЯНИЕ ЕЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА МНОЖЕСТВЕН- НОСТЬ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ

Совокупностью независимых методов исследованы уровни структурной организации галогенсодержащих эластомеров, различающихся методами регулирования роста макроцепей при синтезе. Методами ИКС, ЯМР, РСА, ЭМА, светорассеяния установлены различия в структуре, показано изменение параметров кристаллической структуры в процессе самокристаллизации, методами калориметрии и динамической механической релаксометрии выявлено влияние кристаллической составляющей на множественность процессов молекулярной подвижности.

Объектами исследования служили промышленные и опытно-промышленные образцы наиритов меркаптанового (РНП), серного (НТН) и комбинированного (КРНТ) регулирования.

Методом ЯМР установлены различия в содержании углеродородных групп (табл.1) и структурном расположении серы: в наирите КРНТ, содержащем 2÷4 атома S на 100 мономерных единиц, сера расположена внутримолекулярно; наирит НТН, 4÷6 атомов серы на 100 мономерных единиц, характеризуется в большей степени пространственным расположением, о чем свидетельствует совокупность изменений сигналов от протонов групп  $-S-CH_2-R$  (на  $\delta=2,71$  м.д.), протонов  $CH_2$ -групп во фрагментах  $-CH_2-SH$  и др. Образец РНП характеризуется отсутствием серы.

Методом ИКС и рентгеноструктурного анализа установлено, что в процессе самопроизвольной кристаллизации происходит увеличение степени кристалличности K, эффективных размеров кристаллитов и усиление дефектности орторомбической элементарной ячейки (табл.2) полихлоропрена, проведение дополнительной кристаллизации в процессе отжига при  $40^\circ C$  в течение 45 мин практически выравнивает наириты КРНТ и НТН по степени кристалличности, однако наличие пространственной серы предотвращает образование крупных кристаллов. Кристаллиты КРНТ имеют промежуточные эффективные размеры и характеризуются более равномерным распределением, что подтверждают результаты электронномикроскопических исследований.

Изменения в кристаллической составляющей наиритов и специфика молекулярного движения четко проявляются на температурных зависимостях удельной теплоемкости, представленных на рис.1. Как

Таблица 1

Содержание углеводородных групп в исследуемых образцах (в %)

Марка	-CH <sub>3</sub>	-SH	-S-CH <sub>2</sub> -R	-CH <sub>2</sub> -SH	-CH <sub>2</sub> -	-CClH	R <sub>2</sub> C=CHR	-CH=CH <sub>2</sub>	Содержание серы на 100 мономерн. ед.
КРНТ	2,6	26,4	22,0	11,0	4,0	3,6	-	15,4	2-4
НТН	2,9	27,2	18,7	14,4	6,8	6,8	7,6	16,2	4-6

видим, при увеличении степени кристалличности путем докристаллизации отжигом на кривых С - Т резко возрастает и несколько смещается вправо по температурной шкале интенсивность пика, ответственного за плавление основных микрокристаллитов с температурой плавления T=310-313K. В то же время появляются несовершенные микрокристаллиты с T=298K и увеличивается доля микрокристаллитов больших размеров с температурой плавления 358K и 378K. Повышение температуры плавления основных кристаллитов после отжига показывает, что образованию и росту дополнительных кристаллитов предшествуют совершенствование основных кристаллитов и их дальнейший рост.

Таблица 2.

Параметры кристаллической структуры полихлоропренов (ПХП)

Марка ПХП	Характеристика образца	Степень кристалличности, К. %	Эффективный размер кристаллитов, L, Å	Параметры элементарной ячейки, Å		
				a	b	c
РНП	свежая пленка (сразу после прессования)	14	86,0	8,89	8,15	4,79
РНП КРНТ НТН	через 60ч выдержки при комнатной температуре	20	110,0	8,89	8,15	4,79
РНП	через 30 суток выдержки при комнатной температуре	32	151,2	8,94	8,14	4,79
КРНТ НТН	дополнительная кристаллизация при 40°С в течение 45 мин.	30	105,0	8,89	8,15	4,79
		30	75,0	8,89	8,15	4,79
РНП	дополнительная кристаллизация при 40°С в течение 45 мин.	24	115,0	8,89	8,18	4,79

С ростом степени кристалличности область стеклования более расширяется и смещается вправо по температурной шкале. Область стеклования, несомненно, представляет сложную гамму процессов сегментальной подвижности. Дополнительная кристаллизация вызывает появление на зависимостях  $C_p - T$  пиков, ответственных за плавление дефектных микрокристаллических зон  $T=298K$ , и сдвиг вправо зоны плавления основных кристаллических структур.

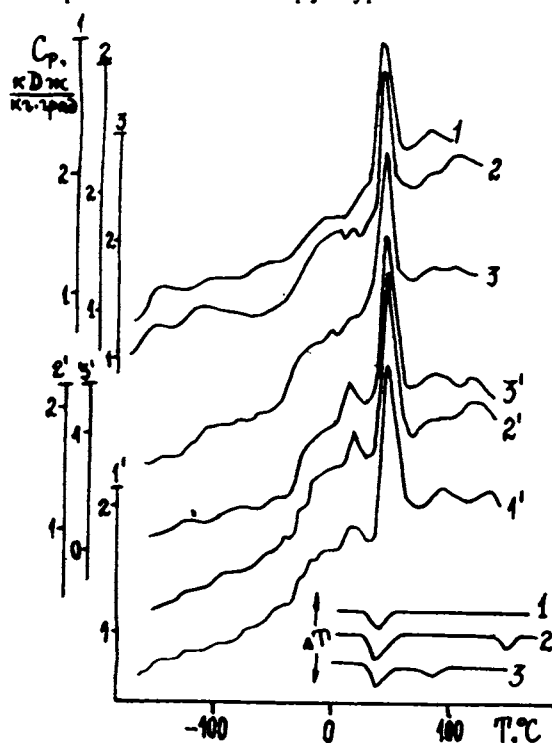


Рис.1. Зависимость удельной теплоемкости  $c_p$  от температуры для аморфнокристаллических полихлоропренов НТН(1), КРН(2) и РНП(3) после 60ч выдержки при  $T=290K$  и подвергнутых отжигу при  $313K$  (1' - 3') в течение 40 мин. Кривые получены при сканировании температуры со скоростью 3 град/мин. Внизу - ДТА- кривые неотожженных образцов ПХП.

Богатство уровней структурной организации кристаллизующихся полимеров вызывает множественность релаксационных переходов. На рис.2 представлены температурные зависимости модуля упругости  $E'$  модуля потерь  $E''$  и тангенса угла механических потерь аморфнокристаллического наирита марки РНД, закристаллизованного из расплава при  $293K$ . Спектры механических потерь были сняты по прошествии 60 ч с момента получения, т.е. времени, достаточного для формирования стабильной кристаллической фазы. Аналогичная картина внутренних потерь, полученная методом свободных колебаний, представлена на рис.3, где показано изменение логарифмического декремента затухания при изменении температуры системы. Там же для сопоставления приведены спектры внутренних потерь полихлоропренов КРНТ и НТН. Сопоставление представленных данных с температурным ходом удельной теплоемкости системы, а также рассчитанные энергетические параметры отдельных релаксационных переходов позволили произвести отнесение пиков потерь на проявление определенных процессов

тепловой подвижности (табл.3). Так, в наиритах наблюдаются две группы релаксационных переходов: мелкомасштабная подвижность  $\beta_1$ ,

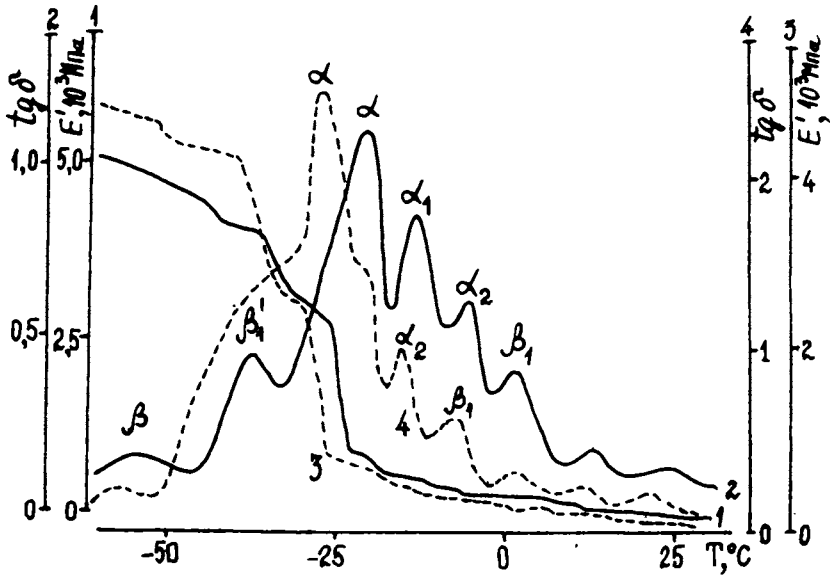


Рис.2. Температурная зависимость модуля упругости  $E'$  (1,3) тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (2,4) аморфнокристаллического (1,2) и отожженного (3,4) при 313К (40 мин) образцов наирита РНП. Резонансные частоты для  $\beta_1, \beta_1', \alpha, \alpha_1, \beta, \lambda_1$  соответственно составили: для аморфнокристаллического – 245, 170, 94, 52, 39, 34, 29 Гц, для отожженного – 190, 156, 86, 56, 47, 41, 36, 32, 28 Гц.

Таблица 3  
Характеристика релаксационных переходов галогенсодержащих эластомеров

Релаксационный переход	Энергия активации $U$ , кДж/моль				Природа релаксационного перехода	
	наириты марки					
	НТН	КРНТ	РНТ	полибромопрен		
$\beta$	32	30	32	30	в аморфной фазе в переходных зонах от аморфной к кристаллической фазе в дефектах кристаллитов	мелкомасштабная подвижность
$\beta_1'$	41	42	43	42		
$\beta_1$	63	64	63	65		
$\alpha$	44	46	45	47	в аморфной части в переходных зонах в аморфных прослойках фибрилл	сегментальная подвижность
$\alpha_1$	49	48	48	51		
$\alpha_2$	52	53	52	53		
$\lambda_1 + \lambda_3$	49	50	50	49	молекулярная подвижность флуктуационных структур (физические микробоки)	
$\lambda_4 + \lambda_6$	55	54	56	54		
$\delta_1$	86	89	88	87	подвижность микрокристаллитов	аналогич. процессу подвижности активной части наполнителя
$\delta_c$	143	148	150	147	разрыв С-С связей	

представленная тремя процессами, и сегментальная подвижность  $\alpha_1$ , также представленная тремя областями потерь. Первый процесс подгруппы  $\alpha_1$  относится к мелкомасштабной подвижности в аморфной части полимера и для наирита РНП характеризуется энергией активации  $U_{\beta} = 32 \text{ кДж/моль}$ , т.е. находится в тех же примерных интервалах, что определено для каучуков типа СКД, СКМС [1], этилен-пропиленовых и этилен-пропилен-диеновых эластомеров и др. [2]. Наибольшим пиком характеризуется пик стеклования, т.е. пик потерь, отражающий процесс сегментальной подвижности в основной аморфной фазе полимера. Размер релаксатора ( $\sim 10^{-21} \text{ см}^3$ ) находится в пределах размеров, определенных для сегментов карбоцепных полимеров. Процессы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  также относятся к процессам сегментальной подвижности, однако на их наличие в спектрах внутренних потерь и интенсивность проявления оказывают существенное влияние зоны кристаллических включений. Процесс  $\alpha_1$  трактуется как процесс сегментальной подвижности в переходных зонах от аморфной части полимера к кристаллической, а процесс  $\alpha_2$  согласно классификации, предложенной в [3], трактуется как сегментальная подвижность в аморфных участках фибрилл сферолитов. Перед процессом стеклования наблюдается еще один переход, за который ответственны также мелкомасштабные релаксаторы. Этот процесс по аналогии с [4] назван  $\beta'_1$  и отражает мелкомасштабную подвижность в квазиупорядоченных структурах и в переходных к ним участках макромолекул. Третий процесс, за который также ответственны мелкомасштабные релаксаторы (несколько углеродных атомов по основной макроцепи), проявляется за группой  $\alpha_1$ -переходов. Высокая энергия активации позволяет его считать аналогом  $\beta_1$ -процесса, который наблюдался авторами [5] в полиэтилене высокой плотности и относился на мелкомасштабную подвижность в дефектных зонах кристаллитов. Тот факт, что уровень потерь  $\text{tg} \delta$  процессов  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\beta_1$  в наирите РНД по сравнению с ПЭВП выше, свидетельствует о малой степени кристалличности, несовершенстве кристаллитов, которые, хотя и сложены из элементарных ячеек орторомбической формы, как в ПЭВП, однако не столь высокоорганизованы, а их малые эффективные размеры создают предпосылки для увеличения доли переходных зон, что и отражается на увеличении качества сегментов, находящихся в этом морфологическом состоянии, и, естественно, отражается на уровне потерь процесса  $\alpha_1$  (возрастает). Аналогичная ситуация наблюдается и для процессов  $\beta'_1$  и  $\beta_1$ .

Сопоставление спектров внутреннего трения наирита РНП с спектром этилен-пропиленового эластомера, в котором имеются квазикристаллические структуры [6], показывает, что процесс  $\beta'_1$  в наирите РНП более явно выражен в силу того, что степень кристалличности и общей упорядоченности в наиритах выше, чем в СКЭП.

Природа  $\lambda$ -перехода в литературе обсуждалась неоднократно [7]. Однако по сей день вопрос о достоверности наблюдения множества  $\lambda_1$ -переходов остается дискуссионным.

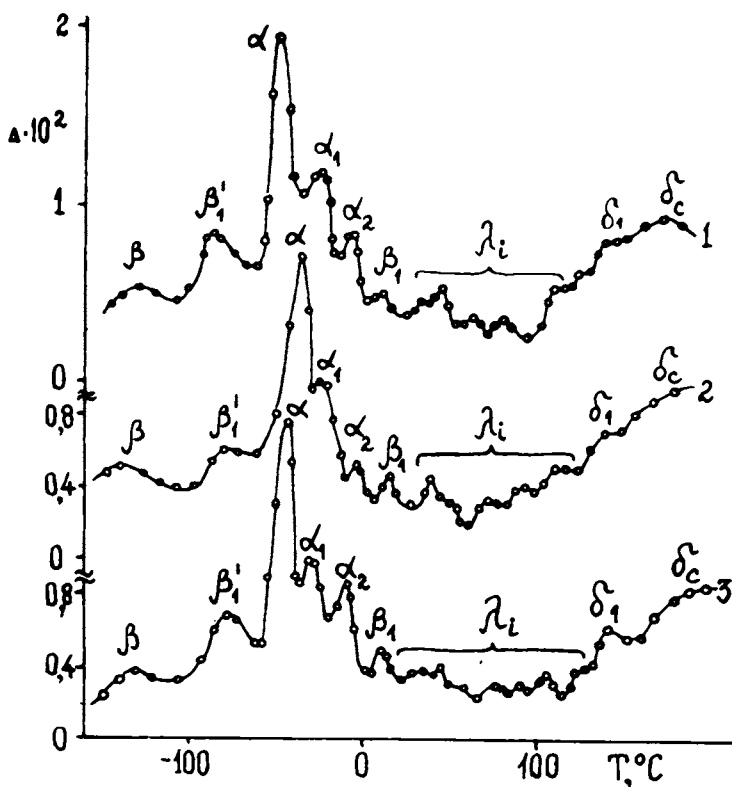


Рис. 3. Спектры внутреннего трения полихлоропренов РНП(1), КРНТ (2) и НТН(3), полученные методом свободных колебаний при сканировании температуры со скоростью 1-2К/мин при частоте колебаний 2Гц при высоких и 4 Гц при низких температурах ( $\Delta$  - логарифмический декремент затухания).

Последние два процесса, обнаруживаемые при помощи непрерывных и дискретных спектров времен релаксации "методом релаксации напряжения", отнесены к процессам  $\delta_1$  и  $\delta_c$ .  $\delta_1$ -процесс обусловлен подвижностью микроквазикристаллических образований [8], а  $\delta_c$  отражает процесс химической релаксации, т.е. разрыв С-С связей [1, 8].

В образцах наиритов, подвергнутых дополнительной кристаллизации отжигом при фиксированной температуре, наблюдаются изменения в спектрах внутреннего трения: происходит перераспределение в интенсивностях пиков потерь, и в первую очередь — на существенном подавлении подвижности мелкомасштабных единиц и сегментов, находящихся в морфологических состояниях, ограничивающих кинетическую подвижность этих элементов. При этом, как было показано ранее, в механических спектрах полихлоропренов отчетливо проявляется дискретность процессов молекулярной подвижности кинетических элементов одинакового типа, и в частности — сегментальная подвижность в переходных прослойках от аморфных к кристаллическим зонам. Отжиг, совершенствуя структуру и определенным образом воздействуя на морфологические особенности, естественно, вызывает изменение параметров процессов тепловой подвижности элементов структур.

Из сопоставления со спектрами (рис.2) внутреннего трения аморфизированного и аморфнокристаллического наирита РНП видим, что отжиг при  $T=303\text{K}$  (40 мин.) аморфнокристаллического полихлоро-

прена приводит к перераспределению в интенсивностях пиков потерь. При этом резко вправо по температурной шкале сдвигается пик стеклования. Рассчитанная энергия активации  $U_{\alpha}$  составила  $45 \text{ кДж/моль}$ . Процесс сегментальной ( $\alpha_1$ ) и мелкомасштабной ( $\beta'_1$ ) подвижности в переходных слоях от аморфной фазы к кристаллической практически нивелировался. Энергия активации указанных переходов составила соответственно  $U_{\beta'_1} = 41 \text{ кДж/моль}$  и  $U_{\alpha_1} = 47 \text{ кДж/моль}$ . В отожженном наирите РНП резко возрастает интенсивность  $\beta_1$ -перехода. Если проанализировать течение процесса дополнительной кристаллизации при отжиге, то можно констатировать, что данные по исследованию механической релаксации подтверждают предложенную модель роста: дополнительная кристаллизация на поверхности существовавших кристаллитов вызывает возникновение и рост дефектных кристаллических зон, при этом большая часть подвижных ранее сегментов переходных прослоек участвует в формировании дополнительного кристаллита и в этой связи пик потерь, несущий информацию об их количестве, резко уменьшается.

Изучением механизма дополнительной кристаллизации наиритов установлено, что значение показателей степени Авраами  $n$  для различных марок и их отличие от целочисленного значения позволяют говорить о наличии двух механизмов роста дополнительных кристаллитов. При этом развитие дополнительных кристаллитов на поверхности основного кристаллита и особенно в области развитого рельефа в преимущественной степени происходит благодаря заторможенной сегментальной подвижности в переходных слоях от кристаллита к аморфным слоям. Складывание различного типа частей макромолекул в дополнительном кристаллите в процессе отжига приводит к уменьшению их размеров, выравниванию по размерам проходных макромолекул и увеличению их числа. Рост числа проходных макромолекул в переходных слоях от кристаллических зон к аморфным при отжиге происходит при складывании концов в соседних дополнительных кристаллитах, в то время как складывание проходных макромолекул больших размеров приводит к выравниванию их по размерам.

*Горисский филиал ЕрПИ, ЕГУ*

*Поступила 3.09.1990*

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Бартенев Г.М.** Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с.288.
2. **Bartenev G.M.** et al. In Structure and Properties: IUPAC, MACRO' 83, Bucharest, Romania, September, 1983, v.68, №IV, p.248.
3. **Bartenev G.M.** et al. - Acta Polymerica, 1982, v.33, Heft 5, p.305.
4. **Бартенев Г.М.** и др. Релаксационные переходы в полиэтилене. - Высокомолекулярные соединения, 1981, т.(А) XXIII, №9, с.2003.
5. **Хитеева Д.М.** и др. Докл. АН Азерб. ССР, 1983, т.39, №2, с.87
6. **Bartenev G.M.** - Plaste und Kaut., 1974, v.21., p.499.
7. **Ованесова Г.С.** и др. О природе микрокристаллических образований и их взаимосвязи со свойствами этилен-пропиленовых эластомеров. - Высокомолекулярные соединения, сер. А, 1986, т. XXIII, №7, с.1452.

8. Бартонов Г.М. др. Тонкая структура спектров внутреннего трения и природа релаксационных переходов в аморфном этилен-пропиленовом полимере. -Высокомолекулярные соединения, сер.А, 1986, т. XXVI, №11, с.2355.

Կ.Ա.ՄՈՎՍԻՍԻԱՆ, Ա.Վ.ՋԱՆԲԱՐԻԱՆՏ, Խ.Ս.ԿԻՐԱԿՈՍԻԱՆ

ՊՈԼԻԿԼՈՐՊՐԵՆԻ ԱՏՐՈՎՏՈՐՄԱՆ և ՆՐԱ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑԻՆ ԲԱՂԱՂՈՒՄԻ ԱՋՈՆՏՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈԼԵԿՈԼԱՑԻՆ ԸՆԴՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ԲԱԶՄԱԳԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

### Ա մ փ ո փ ո մ

Անկախ մեթոդների համախմբությամբ ուսումնասիրված են հալոգեն պարունակող էլաստոմերների կառուցվածքային կազմակերպման մակարդակները, որոնք տարբերվում են սինթեզի ժամանակ մակրոշղթաների աճի կարգավորման մեթոդներով: ԻԿՍ, ՄՄՌ, ՌՍԱ, ԷՄԱ և լուսացրման մեթոդներով պարզված են կառուցվածքային տարբերությունները, ցույց է տրված ինքնաբերական պրոցեսում բյուրեղային կառուցվածքի պարամետրերի փոփոխությունը, կալորիմետրիայի և մեխանիկական դինամիկ ուլտրաձայնային մեթոդներով բացահայտված է բյուրեղային բաղադրիչի ներգործությունը մոլեկուլային շարժունակության պրոցեսների բազմազանության վրա:

K. A. MOVSISIAN, A. V. JANBARIANTS, KH. S. KIRAKOSIAN

## THE STRUCTURE OF POLYCHLOROPRENE AND INFLUENCE OF ITS CRYSTALLINE COMPONENT ON MULTIPLICITY OF MOLECULAR MOBILITY PROCESSES

### SUMMARY

By means of a set of independent methods levels of structural organization of halogen elastomers, which differ by methods of adjustment of macrochains' growth during the synthesis, are studied. By IRS, NMR, spectral X-raying, EMS, light-scattering methods differences in structure are revealed, the change of crystalline structure parameters in the process of self-crystallization shown. By methods of calorimetry and dynamic mechanical relaxometry the influence of crystalline component on the multiplicity of molecular mobility processes is revealed.