

*Физика*

УДК 537. 226

Ю. С. БАБАЯН, Г. Т. ОВАНЕСОВ, Յ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

СПЕКТР РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИБРОМОПРЕНА

Для полибромопрена типичными являются релаксационные процессы, связанные с дипольно-сегментальной подвижностью ( $\alpha$ -процессы), дипольно-групповой подвижностью ( $\beta$ -процессы) и с химической структурой ( $\gamma$ -процессы). Кроме этих основных релаксационных процессов, в определенных условиях проявляются и такие, которые связаны с надмолекулярной структурой полимера. Последние отражают кооперативность тепловой молекулярной подвижности частей макромолекул отдельных типов межкристаллитных областей. Они связаны также с подвижностью элементов макромолекул аморфного полимера, сохранивших информацию о кристаллическом состоянии.

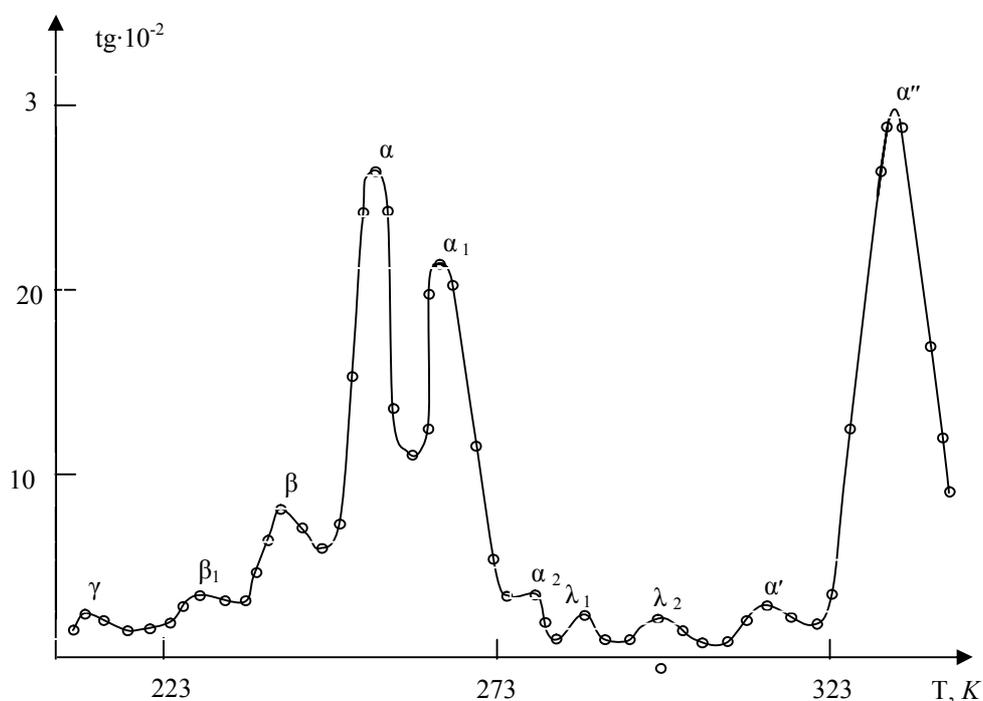
Релаксационные свойства полибромопрена (ПБ) зависят от его молекулярной и надмолекулярной структур. При экспериментальных исследованиях молекулярной релаксации ПБ, как и других полимеров, появление максимумов на температурных зависимостях диэлектрических, механических или других типов потерь обусловлено не только молекулярной структурой, но и структурным состоянием системы.

Целью работы является выявление полного спектра релаксационных процессов, связанных с дипольно-сегментальной подвижностью ( $\alpha$ -процессы), дипольно-групповой подвижностью ( $\beta$ -процессы) и с химической структурой ( $\gamma$ -процессы), которые характерны для ПБ.

**Объекты и методы исследований.** В качестве объекта исследований выбран ПБ, полученный эмульсионной полимеризацией бромопрена при 283 К и при меркаптановом регулировании. Диэлектрические релаксационные свойства ПБ исследовались с помощью мостов переменного тока типа МЛЕ-1 и Тесла 200 в интервале частот от 0,5 кГц до 47,2 МГц.

**Результаты и их обсуждение.** В ПБ наиболее четко выражен релаксационный переход стеклования или  $\alpha$ -переход [1–4], который обусловлен размораживанием сегментальной подвижности при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Хотя  $\beta$ -релаксационный процесс, который наблюдается при чуть меньших температурах, чем  $\alpha$ -переход, является типичным для ПБ, однако его низкая интенсивность и близкое расположение к  $\alpha$ -переходу создают определенные трудности при его изучении.

Полный спектр релаксационных процессов в ПБ приведен на рисунке. Конечно, необходимо помнить [3–7], что механические релаксационные методы исследования полимеров могут обнаруживать только подвижность кинетических элементов и внутреннее трение, а диэлектрические свойства наблюдаются только «на фоне» подвижности. Однако в обоих случаях релаксационные свойства в той или иной степени могут служить характеристикой тепловой молекулярной подвижности полимера. Это связано с тем, что переменное электрическое поле оказывает воздействие на тепловую подвижность кинетических элементов хребта макромолекулы через полярные группы, в то время как переменное механическое поле оказывает на них непосредственное воздействие. Такой подход при сравнительных исследованиях релаксационных свойств ПБ с определенной степенью приближения позволяет охарактеризовать структурные изменения в макросистеме.



Температурная зависимость диэлектрических потерь полибромопрена ( $T_{кр}=278\text{ K}$ ,  $T_{отж}=303\text{ K}$ ,  $t_{отж}=5\text{ мин}$ ,  $f=5\text{ кГц}$ ).

Природа релаксационных процессов в ПБ достаточно полно обосновывается особенностями кооперативности сегментальной тепловой молекулярной подвижности макромолекул. Так, потеря кооперативности дипольно-групповой тепловой молекулярной подвижности с понижением температуры системы приводит к появлению  $\beta$ - и  $\beta_1$ -релаксационных процессов. Они могут быть связаны с потерей кооперативности дипольно-групповой подвижности в межкристаллитных и аморфных областях полимера, не связанных с кристаллической фазой (см. рисунок).

Низкотемпературный  $\gamma$ -процесс обусловлен химической структурой макромолекулы и вызван релаксацией ее отдельных элементов.

Релаксационные процессы в высокотемпературной части перехода стеклования и при более высоких температурах зависят от особенностей надмолекулярной кристаллической структуры. Для выявления этих процессов приходится варьировать надмолекулярную структуру полимера, а также применять различные по чувствительности и способу воздействия методы по возможности с широким интервалом частот исследований.

В высокотемпературной части перехода стеклования наблюдаются  $\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ -релаксационные максимумы, которые связаны с кооперативностью тепловой молекулярной подвижности отдельных типов структурных элементов аморфной фазы ПБ. По-видимому,  $\lambda_1$ -,  $\lambda_2$ -максимумы обусловлены молекулярной релаксацией различных типов микроблоков надмолекулярной кристаллической структуры, а  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -максимумы непосредственно связаны с частичным плавлением кристаллической фазы и наблюдаются в интервале температур плавления ПБ.

Эффективным способом для выявления природы отдельных типов релаксационных процессов является направленное изменение надмолекулярной структуры. Для структурных элементов аморфной составляющей важным фактором, определяющим возможность появления соответствующего релаксационного процесса, является распределение по длинам отдельных типов частей макромолекул межкристаллитных областей. Причем появление релаксационных процессов возможно при узком распределении по длинам отдельных типов структурных элементов, что обеспечивает кооперативность их сегментальной тепловой молекулярной подвижности. Проявление релаксационных процессов в основном достигается направленным изменением условий кристаллизации и отжига.

Изменение предыстории полимера может приводить к смещению максимумов релаксационных потерь как в области высоких, так и низких температур, изменению их полуширины, вырождению релаксационных процессов, а также к их суперпозиции.

Малая степень кристалличности, достигаемая в ПБ, а также возможность широкого варьирования надмолекулярной кристаллической структуры позволяют выявить два максимума –  $\alpha'$  и  $\alpha''$ , которые могут быть обусловлены плавлением двух типов кристаллов. Необходимо также учитывать, что в аморфном состоянии при температурах более высоких, чем температура плавления, сохраняется информация о надмолекулярной кристаллической структуре.

Следовательно, с увеличением температуры выше температуры плавления наблюдаются релаксационные процессы, связанные с надмолекулярной аморфной структурой, которая обеспечивает сохранность информации о кристаллической структуре.

Таким образом, выявлен достаточно полный спектр основных релаксационных процессов ПБ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Ованесов. Г.Т., Саркисян З.Г., Кабальян Ю.К., Восканян Э.К.** – Изв. АН Арм. ССР. Физика, 1977, № 12, с. 223.
2. **Matsuo M. et al.** – Kolloid Z.- für Polymer, 1965, v. 201, p. 89.
3. **Ованесов. Г.Т., Саркисян З.Г., Кабальян Ю.К., Баранов В.Г.** – Изв. АН Арм. ССР. Физика, 1975, № 10, с. 128.
4. **Бойер Р.Ф.** Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968.
5. **Фишер Е.В.** Физическая химия за рубежом. М.: Мир, 1970.
6. **Григорян З.А.** Связь надмолекулярной кристаллической структуры с прочностью аморфно-кристаллических гибкоцепных полимеров: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Ер., 2002.
7. **Бойко Ю.М., Шерман М.Я.** – Высокомолекул. соед., 1998, т. 40, № 2, с. 279.

Յու. Ս. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Թ. ՕՎԱՆԵՍՈՎ, Զ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

### ՊՈԼԻԲՐՈՍՈՊՐԵՆԻ ՌԵԼԱՔՍԱՑԻՈՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԸ

#### Ամփոփում

Պոլիբրոմոպրենի համար տիպիկ են ռելաքսացիոն պրոցեսները՝ պայմանավորված դիպոլասեգմենտային շարժունակությամբ ( $\alpha$ -պրոցեսներ) դիպոլախմբային շարժունակությամբ ( $\beta$ -պրոցեսներ) և քիմիական կառուցվածքով ( $\gamma$ -պրոցեսներ): Բացի այդ հիմնական ռելաքսացիոն պրոցեսներից, որոշակի պայմաններում հանդես են գալիս այնպիսիները, որոնք պայմանավորված են պոլիմերի վերնոլեկուլային կառուցվածքով: Այդ ռելաքսացիոն պրոցեսները արտացոլում են միջբյուրեղական տիրույթների առանձին տիպերի մակրոմոլեկուլների մասերի ջերմային մոլեկուլային շարժունակության կոօպերացիան: Նրանք պայմանավորված են նաև ամորֆ պոլիմերի մակրոմոլեկուլների կինետիկ էլեմենտների շարժունակությամբ, որոնք պահպանում են ինֆորմացիա բյուրեղական վիճակի մասին:

Yu. S. BABAYAN, G. T. OVANESOV, Z. A. GRIGORYAN

### SPECTRUM OF RELAXATION PROCESSES OF POLYBROMOPRENE

#### Summary

Relaxation processes are typical for polybromoprene, which are connected with the dipol-segmental mobility ( $\alpha$ -processes), dipol-group ( $\beta$ -processes) and by chemical structure ( $\gamma$ -processes). In addition to these basic relaxation processes in certain conditions, other processes, which are connected with the overmolecular structure of the polymer, show themselves as well. These relaxation processes reflect the cooperativeness of thermal molecular mobility of separate types of macromolecular parts of intercrystalline fields. They are also connected with the mobility of kinetic elements of macromolecules of the amorphous polymer, which save information about the crystal condition.