

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 11

УДК 541.64:539.107

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ
В ПОЛИИЗОБУТИЛЕНЕ МЕТОДОМ
РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

Х. Г. Миндияров, Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев

Релаксационные области, обнаруженные при исследовании молекулярной подвижности в полиизобутилене (ПИБ) различными методами, обычно приписывают процессам стеклования и вращения метильных групп. В работе [1] максимум механических потерь, обнаруженный на частоте 1 гц при -48° , объясняется стеклованием этого полимера (на частоте 1000 гц такой максимум обнаруживается при -30° [2]). Переходы на температурных зависимостях ширины линий [3] и второго момента [4] спектров ядерного магнитного резонанса и минимумы времени спин-решеточной релаксации [5] для ПИБ также связывают с подвижностью CH_3 -группы и сегментов макромолекул. Скакок удельной теплоемкости [6, 7] и удельного объема [6] ПИБ вблизи -73° и обнаруженный Каргиным и Соголовой [8] переход на термомеханической кривой при -74° в литературе принято объяснять структурным стеклованием этого полимера. Температуру -73° считают температурой структурного стеклования ($T_c^{\text{ст}}$) ПИБ. В работе [9] методом радиотермолюминесценции (РТЛ), который в последнее время успешно применяется при исследованиях молекулярного движения в полимерах, четко фиксируется переход при -45° , приписываемый процессу стеклования ПИБ. Термомеханическая кривая, приведенная в этой работе, дает значение $T_c = -52^\circ$. Температуры переходов в ПИБ, определенные различными методами, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Переходы в полиизобутилене

Методы исследования	Вращение CH_3 -групп, $^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	Ссылка
Динамические механические измерения, частота 1 гц	—	-48	[1]
То же, частота 1000 гц	—	-28	[2]
ЯМР, широкие линии	~ -100	~ -10	[3, 4]
ЯМР, спиновое эхо	-25	$+60$	[5]
Удельная теплоемкость	—	-74	[6, 7]
Дилатометрия	—	-73	[6]
Термомеханика	—	-74	[8]
»	—	-52	[9]
РТЛ	-118	-45	[9]

Следует отметить, что в приведенных выше работах [1—9] ПИБ рассматривается как некристаллический полимер. Однако установлено, что он, как и натуральный каучук, кристаллизуется при растяжении [10]. Рентгеноструктурное исследование растянутого ПИБ показало, что его макромолекулы приобретают спиралевидную форму. При этом образуется кристаллическая структура орторомбической системы с размерами элементарной ячейки: $a = 6,94$, $b = 11,96$, $c = 18,63 \text{ \AA}$. Охлаждение ПИБ также может привести к его кристаллизации [11]. Процесс молекулярного упорядочения в ПИБ при понижении температуры наблюдали и в работе [12], посвященной изучению реологических свойств ПИБ.

Цель настоящей работы — исследование молекулярного движения в ПИБ, подвергнутом кристаллизации при растяжении и охлаждении, поскольку в литературе отсутствуют данные по изучению релаксационных свойств кристаллического ПИБ.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили образцы каучуков марки ПИБ-85 и ПИБ-200 (с молекулярными массами 85 000 и 200 000 соответственно).

Кристаллизацию образцов проводили двумя способами.

1. Из пленки ПИБ толщиной 0,5 мм вырезали полоски шириной 2 мм и длиной 5 см , которые растягивали до определенной величины деформации и в таком виде наматывали на пластинку из алюминиевой фольги размерами $4 \times 10 \text{ мм}$. Верхний конец растянутой «нитки» прижимали свободным концом этой пластиинки, что фиксировало заданную деформацию образца ПИБ. Такие образцы помещали в специальные кюветы, предназначенные для экспериментов по РТЛ и запаивали в стеклянной ампуле после предварительного вакуумирования их при 10^{-2} мм в течение 20 мин. для удаления из них поглощенного кислорода [13]. Затем образцы замораживали в жидким азоте. В деформированном состоянии образцы ПИБ находились при комнатной температуре не более 30—40 мин.

2. Диски из ПИБ толщиной 0,5 и диаметром 0,5 мм так же, как описано выше, запаивали в стеклянные ампулы, в которых выдерживали их при разных температурах (табл. 2). По истечении определенного промежутка времени образцы снимали с криостата и замораживали в жидким азоте.

Таблица 2

Переходы в закристаллизованном ПИБ

Охлажденные образцы				Растянутые образцы		
температура охлаждения, $^{\circ}\text{C}$	время выдержки, сутки	$T_c, ^{\circ}\text{C}$	γ -переход, $^{\circ}\text{C}$	величина деформации, %	$T_c, ^{\circ}\text{C}$	γ -переход, $^{\circ}\text{C}$
0	2	--52	--	0	--52,5	--
	7	--54	--	100	--53	--80
	11	--55	--84	200 400	--54 --54	--83 --83
--5	2	--52	--	600	--52	--87
	7	--53	--76	800	--50	--86
	11	--55	--78	1000	--44	--73
--10	2	--52	--80	--	--	--
	4	--54	--81	--	--	--
--25	2	--52	--	--	--	--
	7	--50,5	--	--	--	--

Для исследования молекулярной подвижности методом РТЛ образцы ПИБ облучали при -196° γ -лучами на источнике Co^{60} . Общая доза облучения не превышала 1 Мрад . Измерения проводили на установке ТЛГ-66, разработанной ИХФ АН СССР. Нагревание облученных образцов до комнатной температуры проводили в основном со скоростью 10—12 $\text{град}/\text{мин}$. Для выяснения влияния скорости разогрева на кривую термолюминесценции контрольные образцы размораживали со скоростью 3 и 5 $\text{град}/\text{мин}$. Температуру образца измеряли с точностью $0,5-1^{\circ}$. Отдельные измерения были проведены на спектрометрах ЯМР широких линий и спинового эха с резонансными частотами соответственно 16,3 и 22,4 МГц . Спектрометр спинового эха характеризуется следующими параметрами: длительность 90°-го импульса 2 $\mu\text{сек}$, время нечувствительности приемника после импульсов 3,5 $\mu\text{сек}$. Время спин-решеточной релаксации T_1 измеряли двухимпульсным (нулевым) методом Карра — Парселя [14]. Точность измерения времени $T_1 = 5\%$, температуры $1-2^{\circ}$.

Кристаллизацию растянутых образов ПИБ оценивали при помощи рентгеновских дифрактометров УРС-50И со стойкой ССД и УРС-70.

Результаты и их обсуждение

Термолюминесценция облученного полимера обусловлена рекомбинацией зарядов, стабилизированных в нем во время низкотемпературного радиолиза. Процесс рекомбинации в основном происходит в самом начале размораживания молекулярной подвижности в полимере, когда времена релаксации сравнительно велики (1—10 сек.). Поэтому температуры максимумов РТЛ хорошо согласуются с температурами максимумов диэлектрических и механических потерь, измеряемых на частотах 0,1—1 Гц [15].

На рис. 1 приведены кривые высыпчивания для различных образцов ПИБ. Исходный ПИБ (кривая 1) характеризуется двумя максимумами свечения. Очевидно, максимум РТЛ при -52° соответствует T_c исследуемого эластомера [1, 9]. Ниже -100° интенсивность РТЛ изменяется сложным образом, что можно объяснить наложением, по крайней мере, двух максимумов свечения. Наиболее низкотемпературный максимум обусловлен окислением части активных центров (радикалов) остаточным растворенным кислородом [13], а другой, более широкий, связан с вращением метильных групп. В дальнейшем эта область температур нами не рассматривалась ввиду отсутствия четкого разрешения максимумов.

На кривой высыпчивания растянутого образца ПИБ (кривая 2 на рис. 1) четко проявляется новый максимум свечения при -83° . Аналогичная картина имеет место и для образца, закристаллизованного при

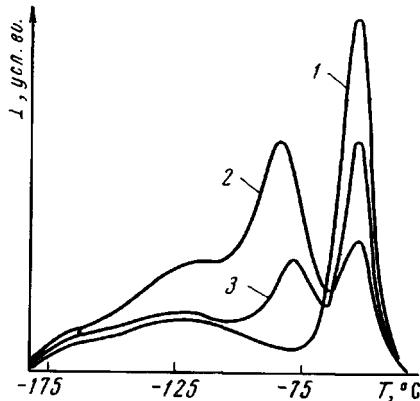


Рис. 1

Рис. 1. Кривые РТЛ полиизобутилена:

1 — исходный образец; 2 — растянутый на 400%; 3 — охлажденный при -10° в течение 2 суток

Рис. 2. Дифрактограмма исходного (1) и растянутого на 400% (2) образцов ПИБ.

Ось растяжения перпендикулярна первичному пучку

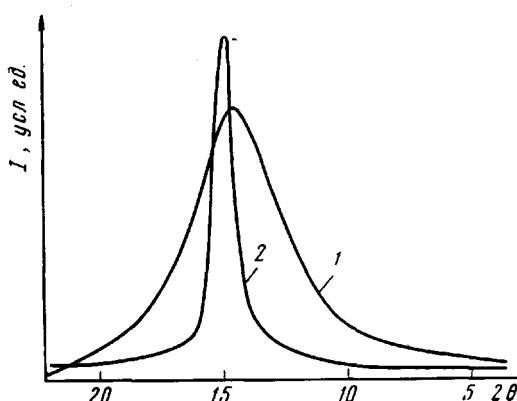


Рис. 2

охлаждении (кривая 3). В этом случае дополнительный максимум наблюдается при -80° . Очевидно, природа этого промежуточного максимума в обоих случаях одинакова и связана с кристаллизацией ПИБ [10, 11]. Как видно из рис. 2, для нерастянутого образца характерно наличие широкого аморфного гало, а деформированный образец характеризуется узким рефлексом, который обусловлен его кристаллической структурой. Ширина этого рефлекса не зависит от ориентации оси растяжения полимера относительно направления рентгеновых лучей. Кристаллическую структуру в растянутом ПИБ наблюдали на рентгенограмме при съемке фотометром на плоскую пленку. Если разрушать кристаллические области, образующиеся при растяжении или охлаждении, путем нагревания таких образцов при 100° в течение 5—10 мин., то при повторном снятии кривых РТЛ максимум в области -80° исчезает, и кривые высыпчивания принимают форму, присущую исходному образцу ПИБ.

Следует отметить, что ПИБ, длительное время (в течение нескольких месяцев) хранившийся при комнатной температуре, также характеризуется двумя максимумами РТЛ при температурах, близких к -52 и -83° . Отжиг такого образца при 100° в течение 2 час. еще не изменяет форму кривой высыпчивания. Лишь после нагрева при 150° в течение 1 часа исчезает максимум в области -83° . К такому же результату приводило вальцевание ПИБ при 140° в течение 10 мин. Полученные результаты позволяют утверждать, что даже при комнатных температурах ПИБ может постепенно кристаллизоваться.

Мы полагаем, что обнаруженный нами переход ниже T_c аналогичен

известному в полиэтилене γ -переходу [16], который обусловлен переориентацией концов цепей, находящихся в пределах кристаллических областей и вызывающих в них существование различных дефектов. И в случае ПИБ мы называем его γ -переходом. Максимум свечения, соответствующий размораживанию сегментальной подвижности, согласно предложенной в работе [17] классификации обозначим буквой а. Следует отметить, что дефекты в кристаллической решетке являются эффективными центрами стабилизации зарядов [18]. Этим можно объяснить высокую чувствительность метода РГЛ к изменениям структуры полимеров.

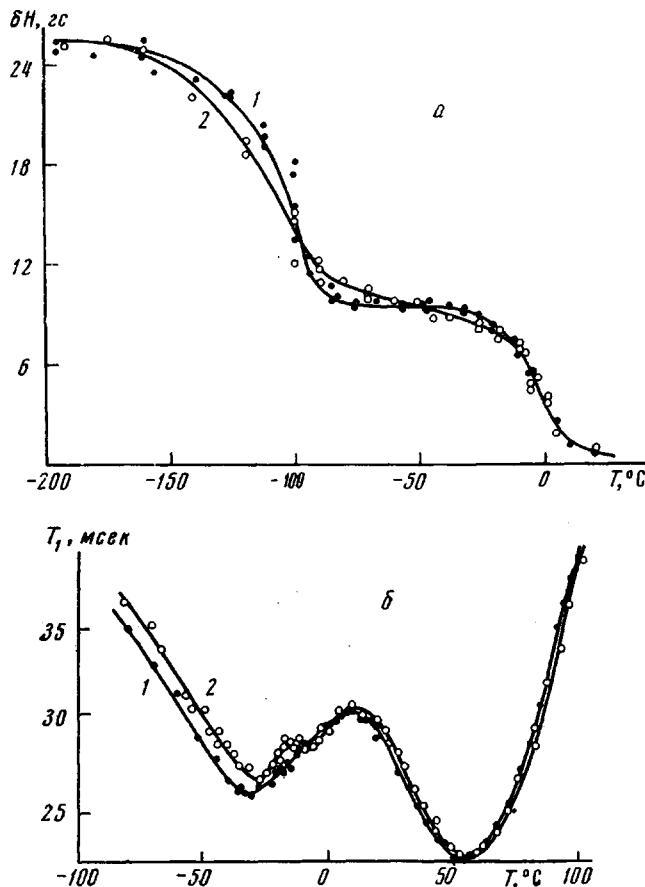


Рис. 3. Зависимость ширины линии спектров ЯМР (а) и времени спин-решеточной релаксации (б) от температуры.
Обозначения те же, что на рис. 2

Из табл. 2 видно, что деформации, при которых достигается большая кристалличность полимера, смещают T_c в сторону высоких температур. Такая же, но менее ярко выраженная, тенденция наблюдается и в случае охлажденных образцов. Повышение T_c при увеличении степени кристалличности ПИБ мы связываем с изменением ориентационного порядка макромолекулярных цепей в его аморфных областях, когда деформированное состояние межкристаллитных связей уменьшает число возможных конформаций макромолекул. Аналогичное явление наблюдается в полиэтилене и политетрафторэтилене [16].

Можно принять, что кристаллическая структура, образующаяся в ПИБ, получается весьма дефектной. Поэтому увеличение степени кристалличности полимера должно привести к повышению концентрации дефектов в его структуре и, следовательно, к возрастанию интенсивности

РТЛ в области γ -перехода. Этим мы объясняем тот факт, что γ -максимум для растянутого образца ПИБ значительно больше, чем для образца, закристаллизованного при охлаждении (рис. 1). Кроме того, было установлено, что γ -максимум растет с увеличением степени деформации ПИБ. Кристаллизация при охлаждении, по-видимому, происходит довольно медленно. По данным рентгеновских исследований, степень кристалличности таких образцов оказывается незначительной. Наилучшие условия для кристаллизации, по-видимому, создаются при -10° .

Таким образом, можно считать, что появление дополнительного максимума на кривой высвечивания ПИБ ниже T_c свидетельствует о его кристаллизации. По величине этого максимума можно качественно оценивать степень кристалличности исследуемого полимера.

Для подтверждения существования области релаксации в ПИБ, связанной с молекулярной подвижностью на границе кристаллической и аморфной областей полимера, нами было проведено изучение кристаллического ПИБ методом ЯМР (широких линий и спинового эха). Исходный образец характеризуется двумя переходами на кривой температурной зависимости ширины линии поглощения (рис. 3, а) [3]. Для растянутого образца ПИБ наблюдается, кроме этих двух известных областей резкого уменьшения ширины линии ЯМР, область плавного изменения $\delta\eta$ в интервале $-100 - -25^\circ$.

На температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 , также проявляется промежуточный минимум для закристаллизованного образца ПИБ (рис. 3, б). Температура минимума T_1 , обусловленного сегментальной подвижностью, в случае растянутого образца выше на 3° по сравнению с исходным образцом, что хорошо согласуется с данными РТЛ, приведенными выше. По-видимому, область плавного изменения ширины спектра ЯМР и небольшой минимум T_1 при -10° отражают релаксационный процесс в ПИБ, связанный с кристаллизацией этого полимера. Для образцов, закристаллизованных при охлаждении, заметных изменений в рассматриваемых зависимостях не было обнаружено, что можно объяснить недостаточной чувствительностью метода к структурным изменениям в ПИБ.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что релаксационные явления в закристаллизованных эластомерах носят такой же характер, как и в частично-кристаллических твердых полимерах. Однако влияние кристаллизации ПИБ на его релаксационные свойства обнаруживают не все методы, и наиболее чувствительным оказывается метод РТЛ.

Для оценки эффективной (наивероятнейшей) частоты релаксации, соответствующей максимуму термолюминесценции в области расстеклования ПИБ, приводим корреляционную диаграмму для сегментального движения (рис. 4), которая построена по нашим и литературным данным, полученным методами ЯМР [3—5] и динамических механических измерений [1, 2]. Температуре максимума свечения, принятой за T_c исходного ПИБ, соответствует частота релаксации сегментов $\sim 0,1 \text{ гц}$ при скорости разогрева образца $w = 10 \text{ град/мин}$. Уменьшение w приводит к смещению максимума свечения в сторону низких температур, что подтверждает релаксационный характер явления РТЛ. Так, при $w =$

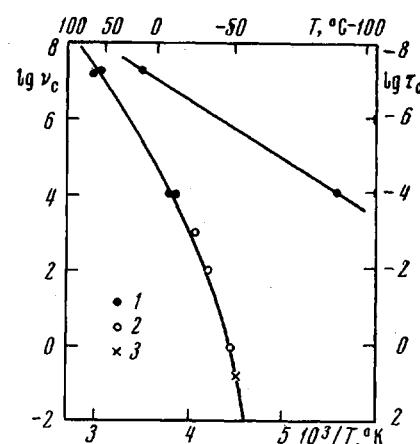


Рис. 4. Корреляционная диаграмма для сегментального движения и вращения CH_3 -групп в ПИБ:

1 — метод ЯМР; 2 — динамические механические измерения; 3 — метод РТЛ

= 3 град/мин $T_c = -54^\circ$. В работе [19] была показана справедливость выведенного в [20] соотношения $1/T_c = C_1 - C_2 \lg w$ для температурного положения максимума термолюминесценции в области расстеклования полимера (C_1 и C_2 — постоянные, характерные для данного вещества). На основании кривых высвечивания, полученных при разных скоростях разогрева, были определены эти константы для ПИБ: $C_1 = 4,40 \cdot 10^{-3}$, $C_2 = 12,7 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$, причем $C_1/C_2 = 0,029$, как и в [20]. Так как $C_2 = -2,3R/U$ (где R — газовая постоянная), то отсюда энергия активации сегментального движения $U = 35,8$ ккал/моль. Заметим, что такое же значение U было найдено для натурального каучука из дилатометрических измерений [20]. Как известно, T_c у этих полимеров очень близки, поэтому совпадают и значения U .

В заключение остановимся на оценке T_c ПИБ. Обращают на себя внимание большие расхождения в значениях T_c ПИБ, определенных различными методами. Различия между результатами дилатометрических, калориметрических и термомеханических измерений [6—8], с одной стороны, и низкочастотных динамических механических измерений [1] и РТЛ [9] — с другой, составляют более 20° , что выходит за пределы расхождения результатов, обычно получаемых при сопоставлении вышеуказанных методов для других каучукоподобных полимеров (НК, СКД, СКИ-3 и др.). Такое положение может привести к неточностям в выборе T_c ПИБ. Как было показано выше, в области так называемого структурного стеклования нами обнаружен новый переход, связанный с кристаллизацией ПИБ. T_c , определенная методом РТЛ, даже при довольно низких скоростях разогрева (3 град/мин) и методом динамических механических измерений на частоте 1 Гц существенно отличается от $T_c = -73^\circ$. В связи с этим возникает вопрос, какую температуру принять за T_c ? Расхождения T_c ПИБ объясняются, главным образом, температурно-частотными факторами, которые характеризуют тот или иной эксперимент. Так, T_c , определенная из термомеханических измерений [8], принимает значения от -50 до -75° в зависимости от воздействия деформирующей силы (очевидно, этим объясняется расхождение значений T_c , полученных термомеханическим методом в работах [8] и [9]). Аналогичное явление имеет место и в случае дилатометрических и калориметрических измерений: чем меньше скорость охлаждения полимера, тем ниже его T_c . При уменьшении скорости охлаждения до таких малых значений, когда при каждой температуре достигалось бы равновесное состояние, T_c полимера, по дилатометрическим данным, стремилась бы к абсолютному нулю, так как при этом зависимость удельного объема от температуры выражалась бы прямой линией. Эти же рассуждения справедливы и в отношении динамических механических измерений и метода РТЛ. Отсюда следует, что нельзя приписывать полимеру какую-либо постоянную T_c независимо от того, какой метод применяли для ее определения, поскольку процесс стеклования (или расстеклования) носит релаксационный характер. Температура структурного стеклования, т. е. температура, ниже которой структура полимера при дальнейшем его охлаждении остается неравновесной (фиксированной) [21], также не является постоянной для данного полимера, она зависит от скорости охлаждения (или нагревания). Без указания температурно-частотных факторов упоминание о конкретном значении T_c полимера теряет смысл. В связи с этим интересно отметить, что температура хрупкости T_{xp} ПИБ во многих работах, например в [22], принимается равной -50° , считая в то же время $T_c = -73^\circ$, хотя известно, что T_{xp} является нижней границей проявления вынужденной эластичности и для полимеров с гибкими цепями (к которым относится и ПИБ) она, как правило, ниже T_c .

Метод РТЛ, очевидно, дает температуру структурного стеклования, так как при этом методе исключается необходимость нагружения (деформирования) полимерной системы.

Большое расхождение значений T_1 ПИБ, определенных разными методами, по-видимому, связано с наличием в этом полимере более широкого спектра времен релаксации в отличие от других каучукоподобных полимеров.

Авторы выражают благодарность В. Г. Никольскому за обсуждение результатов и Л. Г. Глухаткиной за помощь в приготовлении образцов.

Выводы

1. В закристаллизованном полиизобутилене (ПИБ) обнаружена релаксационная область, обусловленная наличием в нем кристаллических областей. Существование дополнительного перехода в кристаллическом ПИБ подтверждено и методами ЯМР.

2. Показано, что метод радиотермолюминесценции является весьма чувствительным при исследованиях релаксационных процессов, происходящих в кристаллических полимерах.

3. Определены константы в соотношении $1/T_c = C_1 - C_2 \lg w$, связывающем температуру стеклования ПИБ со скоростью нагревания: $C_1 = -4,40 \cdot 10^{-3}$, $C_2 = 12,7 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$.

Московский государственный педагогический
инstitut им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
15 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Schmider, K. Welf, *Kolloid-Z.*, **134**, 149, 1953.
2. E. R. Fitzgerald, L. D. Grandine, T. D. Ferry, *J. Appl. Phys.*, **24**, 650, 1953.
3. H. Thurn, *Kolloid-Z.*, **165**, 140, 1959.
4. T. G. Powles, *Proc. Phys. Soc.*, **69**, 281, 1956.
5. W. P. Slichter, D. D. Davis, *J. Appl. Phys.*, **35**, 3103, 1964.
6. T. D. Ferry, G. L. Parks, *J. Chem. Phys.*, **4**, 64, 1936.
7. G. T. Furukawa, M. L. Reilly, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **56**, 285, 1956.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, *Ж. физ. химии*, **23**, 530, 1949.
9. Н. Я. Бубен, В. Г. Никольский, *Докл. АН СССР*, **134**, 134, 1960.
10. C. S. Fuller, C. J. Frosch, N. R. Pace, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1905, 1940.
11. Л. Манделькерн, *Кристаллизация полимеров*, изд-во «Химия», 1966.
12. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, *Механика полимеров*, 1969, 970.
13. В. Г. Никольский, И. И. Чхейдзе, Н. Я. Бубен, *Кинетика и катализ*, **5**, 82, 1964.
14. Н. У. Сагг, Е. М. Purcell, *Phys. Rev.*, **94**, 630, 1954.
15. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Р. Раевский, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 2275, 1967.
16. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, изд-во «Мир», 1968, стр. 158, 193.
17. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, *Механика полимеров*, 1969, 30.
18. Д. Кюри, *Люминесценция кристаллов*, Изд-во иностр. лит., 1961.
19. В. Г. Никольский, *Диссертация*, 1966.
20. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, *Ж. физ. химии*, **29**, 1486, 1955.
21. Г. М. Бартенев, *Докл. АН СССР*, **110**, 805, 1956.
22. Химия больших молекул, Сб. 2, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 11.

STUDY OF MOLECULAR MOTION IN POLYISOBUTYLENE BY RADIOTHERMOLUMINESCENCE METHOD

Kh. G. Mindiyarov, Yu. V. Zelenov, G. M. Bartenev

Summary

The molecular motion in amorphous and crystallized polyisobutylene (PIB) has been studied by the radiothermoluminescence method (RTL). The luminescence curve of γ -irradiated (at 77°K with a dose of 1 Mrad) PIB samples at the heating rate of 10-12 deg/min shows a sharp maximum in the region of -52° corresponding to defreezing of segmental mobility in this polymer. The PIB samples crystallized with stretching and cooling show one more luminescence maximum in the region -80° , which seems to be due to the mobility of chain ends in the crystalline regions of PIB and is similar to the γ -transition characteristic of partly-crystalline polymers. The temperature dependence of the line width δH of the NMR-spectra of crystallized PIB exhibit (in addition to transitions known for this polymer) a region of a smooth change of δH in the range -100 – -25° . On the dependence of the spin-lattice relaxation time T_1 on temperature there is also an additional unpronounced maximum at -10° .