

УДК 541.64:539.2

МУЛЬТИПЛЕТНОСТЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНОМ СОПОЛИМЕРЕ

*Бартенев Г. М., Ботуров К., Ревякин Б. И.,
Лялина Н. М.*

В бутадиен-метилстирольном сшитом эластомере выше температуры стеклования обнаружено 10 релаксационных переходов, причем два высокотемпературных перехода относятся к химическим процессам релаксации поперечных связей S—S и связей C—C. Первые пять релаксационных λ -переходов характеризуются одним и тем же значением энергии активации и связаны с распадом объемных физических узлов различного вида, образованными бутадиеновыми звеньями. Следующие три релаксационных перехода относятся к λ -процессам с повышенной энергией активации и обусловлены распадом физических узлов, образованными сегментами из стирольных или смешанных звеньев.

Особенности строения полимеров приводят к большому набору различных форм молекулярной подвижности и соответствующих им релаксационных переходов, образующих в целом дискретный спектр молекулярной подвижности структурных элементов (кинетических единиц). Спектру молекулярной подвижности кинетических единиц соответствуют дискретные $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ и непрерывные спектры времен релаксации. Релаксационные переходы наблюдали в виде максимумов на непрерывном спектре времен релаксации $H(\tau)$ или на спектре внутреннего трения [1].

Цель настоящей работы — исследование релаксационных переходов в бутадиен-метилстирольном сополимере (СКМС-30АРКМ-15) методами релаксационной спектрометрии, выявление возможностей релаксационной спектрометрии как структурного метода исследования полимеров.

Максимумы на непрерывных релаксационных спектрах соответствуют временам релаксации дискретного спектра τ_i при заданной температуре, а максимумы на спектрах внутреннего трения соответствуют температурам T_i релаксационных переходов при заданной частоте деформации. Дискретный спектр и вклады отдельных релаксационных переходов рассчитывали из изотермы релаксации напряжения и уточняли по положению максимумов на непрерывном спектре времен релаксации.

Релаксационная спектрометрия позволяет выяснить все релаксационные переходы, характерные для данного материала, и их природу; природу структурных элементов и их характеристики (размеры, концентрацию и подвижность).

Для типичных эластомеров, как следует из непрерывного спектра времен релаксации $H(\tau)$ (рис. 1), наблюдается несколько релаксационных переходов. Это, во-первых, так называемые мелкомасштабные процессы релаксации γ' , γ , β , δ , кинетическими единицами которых являются атомы или атомные группы малых размеров. Первые три процесса связаны с молекулярной подвижностью боковых привесков и звеньев макромолекулы (эти процессы физической релаксации, наблюдавшиеся ниже температуры стеклования, хорошо изучены). Последний δ -процесс связан с распадом химических связей полимера. Далее α -переход ответствен за процесс стеклования, при котором происходит замораживание подвижности свободных сегментов и цепей в неупорядоченной части полимера. В области плато высокоэластического состояния наблюдали так называемые λ -переходы, связанные с подвижностью надсегментальных (надмолекулярных) структур, и поэтому λ -процессы определялись временами жизни упорядоченных

микрообластей (структурных микроблоков или кластеров), играющих роль физических узлов молекулярной сетки полимера.

Как видно (рис. 1), весь спектр располагается в широком интервале времен (10^{-10} – 10^{10} с). Один из методов получения непрерывных спектров связан с наблюдением длительной релаксации напряжения (изотермы релаксации напряжения) и математической обработкой этих результатов. Однако длительность наблюдения («экспериментальное окно») изотермы релаксации по техническим причинам не может превышать интервал $\Delta_0 = -4\text{--}5$ порядков. Поэтому для эластомера при 20° можно получить только часть всего спектра. При температурах выше 20° спектр будет переме-

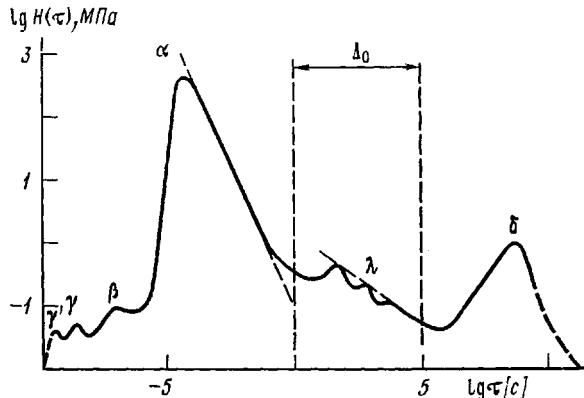


Рис. 1

Рис. 1. Типичный непрерывный спектр времен релаксации неполярного сшитого эластомера при 20°

Рис. 2. Примеры непрерывных спектров времен релаксации исследуемого сшитого эластомера СКМС-30АРКМ-15 при 30 (1), 82 (2), 150° (3)

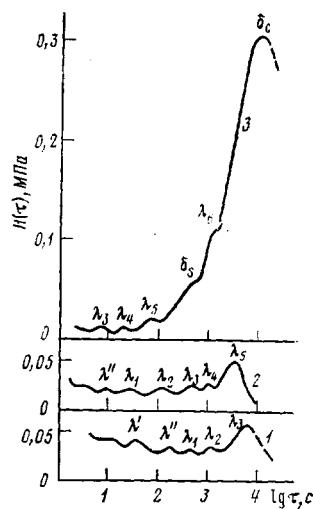


Рис. 2

щаться справа налево, и в «экспериментальное окно» постепенно будут входить длинновременные релаксационные процессы. Таким «эстафетным» методом можно найти полное число максимумов и релаксационных переходов на непрерывном спектре и установить их характерные особенности с тем, чтобы можно было положение максимумов, найденных при разных температурах, привести к одной температуре.

При этом число максимумов на непрерывном спектре времен релаксации соответствует числу релаксационных переходов и числу времен релаксации дискретного спектра, который с достаточно хорошим приближением описывает релаксационные свойства полимера [1–3].

Исследовали сшитый бутадиен-метилстирольный эластомер марки СКМС-30АРКМ-15, содержащий 1 вес. ч. серы, 1,5 вес. ч. альтакса, 0,3 вес. ч. дифенилгидуанина, 5 вес. ч. оксида цинка, 2 вес. ч. стеариновой кислоты, на 100 вес. ч. каучука. Поперечное сшивание проводили в оптимуме при 143° в течение 90 мин.

Длительные изотермы релаксации напряжения (10^4 – 10^5 с) снимали на автоматическом релаксометре одноосного растяжения в области линейной вязкоупругости при деформации 20% и в интервале температур 30 – 210° . Обработку изотерм релаксации напряжения проводили методом релаксационной спектрометрии [1]. Ошибка в измерении модуля E составляет $0,5\%$. Дискретный спектр времен релаксации рассчитывали графоаналитическим методом. Расчет непрерывных спектров времен релаксации проводили по формулам первого приближения [1–3]. Абсолютная ошибка в определении $H(\tau)$ с учетом максимальной ошибки в измерении модуля ΔH составляет $\pm(4\text{--}5) \cdot 10^{-3}$ МПа. Спектры внутреннего трения получали двумя методами: вынужденных колебаний при деформации сжатия (прибор ДИП [1]) и свободных колебаний [4].

На рис. 2 представлены непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)$. На непрерывных спектрах наблюдали ряд максимумов, причем при 150°

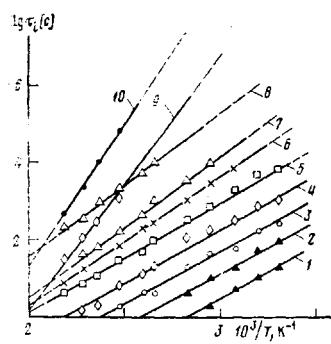


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости времен релаксации дискретного спектра λ' (1), λ'' (2), λ_1 (3), λ_2 (4), λ_3 (5), λ_4 (6), λ_5 (7), λ_6 (8), δ_s (9), δ_c (10)

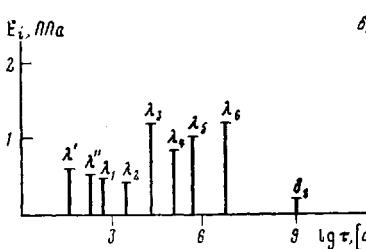


Рис. 4

Рис. 4. Вклады E_i отдельных релаксационных процессов τ_i в общий процесс релаксации напряжения исследуемого эластомера (τ_i взяты для 20° (таблица))

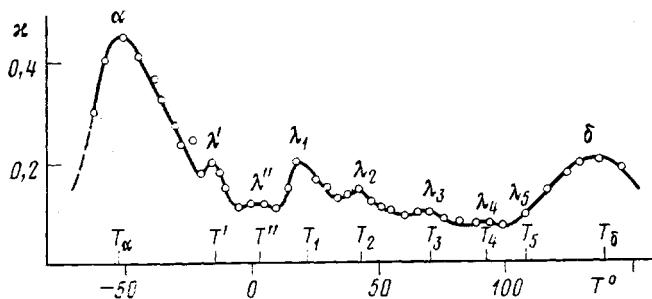


Рис. 5. Спектр внутреннего трения при частоте $\omega = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, полученный методом вынужденных колебаний при одноосном сжатии

в области больших времен релаксации проявляется резко выраженный максимум.

Для выявления природы наблюдаемых максимумов (переходов) строили зависимость $\lg \tau_i$ от обратной абсолютной температуры и рассчитывали энергию активации U_i и предэкспоненту B_i . Значения энергии активации U_i определяли по методу наименьших квадратов с коэффициентом корреляции R не менее 0,994.

Из данных рис. 3 следует, что в спитом бутадиен-метилстирольном сополимере выше температуры стеклования проявляются 10 релаксационных переходов (таблица). Из них для пяти переходов ($i=1, 2, 3, 4, 5$) энергия активации 50 кДж/моль, для шестого — 67 кДж/моль и для седьмого и восьмого — 75,5 кДж/моль. Эти переходы относятся к процессам физической релаксации. Последние два процесса с энергией активации 126 (δ_s) и 143 кДж/моль (δ_c) и обусловлены процессами химической релаксации. Вклады E_i отдельных релаксационных переходов приведены на рис. 4. Наибольший вклад вносит самый длительный процесс с энергией активации 143 кДж/моль.

Для подтверждения реальности существования релаксационных переходов изучали спектры внутреннего трения методами вынужденных и свободных колебаний. На температурной зависимости коэффициента внутреннего трения χ (рис. 5) выше температуры α -перехода наблюдали ряд максимумов. На рис. 6 приведены данные температурной зависимости логарифмического декремента затухания Δ . Затухание свободных колебаний исследовали двумя методами. В первом методе образец полимера был в свободном состоянии (рис. 6, а), во втором образец полимера был помещен на молибденовую подложку (рис. 6, б). Внутреннее трение подложки пре-небрежимо мало, но дополнительная упругость подложки, слабо влияя на

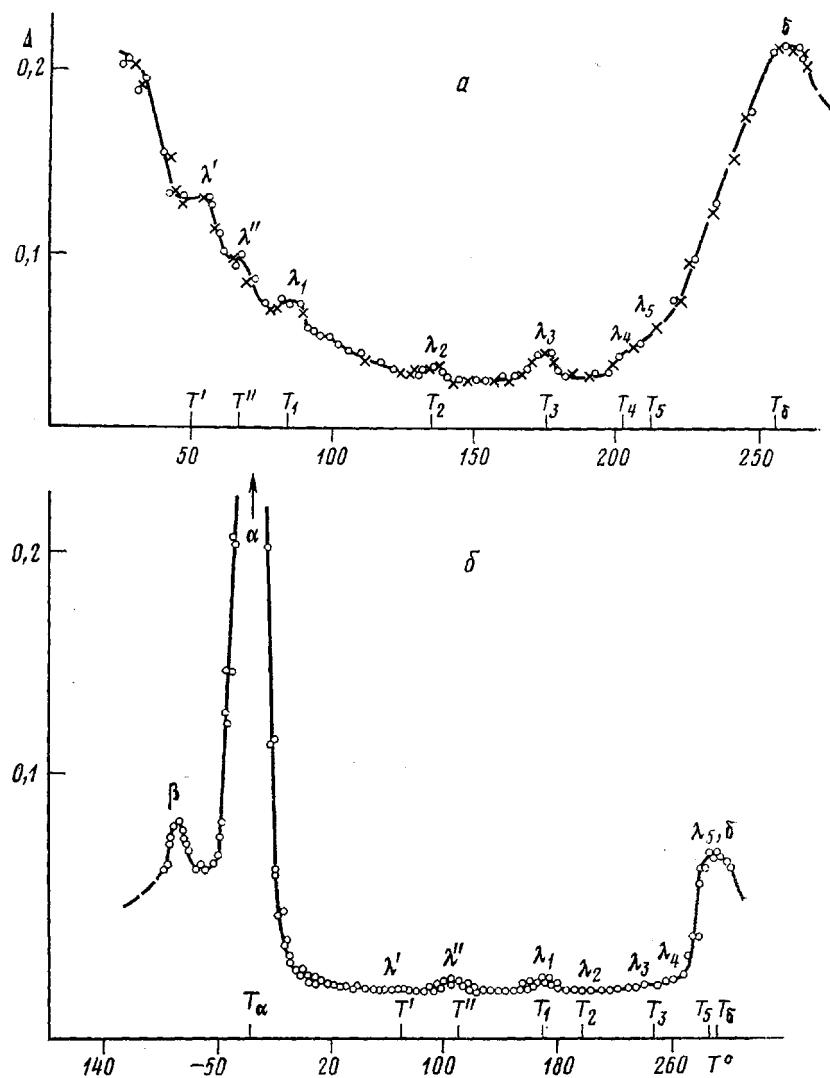


Рис. 6. Спектры внутреннего трения при частотах $1,9$ (а) и $14,5 \text{ c}^{-1}$ (б), полученные методом свободных затухающих колебаний без подложки (а) и с молибденовой подложкой (б)

α -максимум (так как жесткость полимера сопоставима с жесткостью подложки в стеклообразном состоянии), заметно снижала уровень механических потерь в высокоэластическом состоянии полимера.

Из данных рис. 6, б следует, что выше T_α , как и в случае вынужденных колебаний, наблюдается ряд релаксационных переходов. На рис. 6, а из-за меньшей чувствительности метода проявляются только некоторые из этих переходов, однако в низкотемпературной области ниже T_α отчетливо наблюдается β -переход. Так же, как и в случае спектров времен релаксации, по результатам измерения внутреннего трения строили зависимости обратной абсолютной температуры $1/T_i$ релаксационных переходов от $\lg \omega$ (рис. 7) и определяли энергию активации U_i и коэффициенты B_i согласно уравнению

$$1/T_i = \frac{2,3k}{U_i} \lg \left(\frac{c}{B_i} \right) - \frac{2,3k}{U_i} \cdot \lg \omega,$$

где $c=1$ для мелкомасштабных процессов и $c=10$ для сегментальной релаксации и других крупномасштабных процессов релаксации; значение c определяется соотношением $\omega\tau=c$.

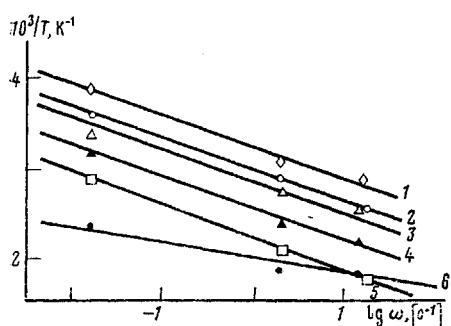


Рис. 7

Рис. 7. Зависимости между обратными абсолютными температурами λ' (1), λ'' (2), λ_1 (3), λ_2 (4), λ_3 (5) и δ_s (6) релаксационных переходов и логарифмом круговой частоты ω

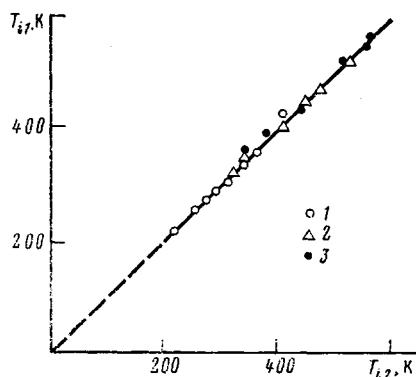


Рис. 8

Рис. 8. Корреляция между температурами релаксационных переходов, рассчитанными из релаксационного спектра T_{i1} и полученными из экспериментальных данных по спектрам внутреннего трения T_{i2} (данные рис. 5 и 6) при частоте: $1,5 \cdot 10^{-2}$ (1); $1,9$ (2) и $14,5 \text{ c}^{-1}$ (3)

Результаты измерений сопоставлялись с данными, определенными из спектров времен релаксации (таблица). Методом внутреннего трения в сшитом бутадиен-метилстирольном сополимере обнаружено шесть релаксационных переходов, причем отвечающие им величины U_i и B_i хорошо согласуются с данными, рассчитанными из релаксации напряжения. Меньшее число релаксационных переходов, обнаруживаемых методом внутреннего трения, обусловлено главным образом тем, что при динамических режимах деформации некоторые релаксационные переходы смешаются в область высоких температур, выше температуры химического распада полимера.

Как следует из данных таблицы, первые пять релаксационных переходов выше температуры стеклования характеризуются одной и той же энергией активации (50 кДж/моль). Вторая группа переходов ($i=3, 4$ и 5) соответствует переходам λ_1 , λ_2 и λ_3 [1] с временами релаксации, находящимися при 20° в интервале 10^2 – 10^4 с. Эти переходы связаны с молекулярной подвижностью физических узлов молекулярной сетки полимера, образованных надсегментальными и надмолекулярными структурами (структурными микроблоками или кластерами). В некоторых случаях [1] (например, в эластомерах, представляющих собой сополимеры СКС-30, и др.), кроме λ_1 - λ_2 - и λ_3 -процессов, наблюдали коротковременные релак-

Релаксационные характеристики сшитого бутадиен-метилстирольного сополимера СКМС-30АРКМ-15

| Номер перехода i | Обозначение перехода | Температуры переходов T_i^0 при частоте $\omega = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ | τ_i , с (20°) | U_i , кДж/моль | B_i , с | τ_i , с (20°) | U_i , кДж/моль | B_i , с |
|--------------------|----------------------|---|-------------------------------|------------------|----------------------|--------------------------------|------------------|---------------------|
| | | | из спектров времен релаксации | | | из спектров внутреннего трения | | |
| 1 | λ' | -13 | $4,2 \cdot 10^2$ | 50 | $5,2 \cdot 10^{-8}$ | $2,4 \cdot 10$ | 50 | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| 2 | λ'' | 3 | $1,8 \cdot 10^2$ | 50 | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | $1,2 \cdot 10^2$ | 50 | $1,5 \cdot 10^{-7}$ |
| 3 | λ_1 | 19 | $6,2 \cdot 10^2$ | 50 | $7,8 \cdot 10^{-7}$ | $2,4 \cdot 10^2$ | 50 | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| 4 | λ_2 | 38 | $3,0 \cdot 10^3$ | 50 | $3,8 \cdot 10^{-6}$ | $1,3 \cdot 10^3$ | 50 | $1,6 \cdot 10^{-6}$ |
| 5 | λ_3 | 66 | $2,0 \cdot 10^4$ | 50 | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | $1,5 \cdot 10^4$ | 50 | $1,3 \cdot 10^{-5}$ |
| 6 | λ_4 | 90 | $1,1 \cdot 10^5$ | 67 | $1,4 \cdot 10^{-7}$ | — | — | — |
| 7 | λ_5 | 107 | $5,0 \cdot 10^5$ | 76 | $2,2 \cdot 10^{-8}$ | — | — | — |
| 8 | λ_6 | 156 | $6,9 \cdot 10^6$ | 76 | $3,1 \cdot 10^{-7}$ | — | — | — |
| 9 | δ_s | 160 | $1,1 \cdot 10^9$ | 126 | $6,3 \cdot 10^{-14}$ | $2,0 \cdot 10^9$ | 126 | $10 \cdot 10^{-14}$ |
| 10 | δ_c | 212 | $4,5 \cdot 10^{11}$ | 143 | $3,2 \cdot 10^{-14}$ | — | — | — |

сационные переходы λ' и λ'' . В связи с этим первые два перехода в таблице обозначены таким же образом, а объяснение их природы то же, что в монографии [1].

Такие релаксационные переходы связывали с распадом так называемых «поверхностных» узлов (мест сцепления свободной полимерной цепи с поверхностью кластера). Для этих релаксационных переходов энергия активации имеет то же значение, свидетельствующее о том, что флюктуационный процесс образования и распада физических узлов (кластеров), ответственных за эти процессы релаксации, происходит путем адсорбции или десорбции сегментов полимерных цепей.

Особых пояснений требует третья группа релаксационных переходов ($i=6, 7$ и 8), обозначенных как λ_4 -, λ_5 - и λ_6 -переходы. Предполагается, что они связаны с термофлюктуационным распадом физических узлов, но другой природы, чем в релаксационных переходах первых двух групп.

Заметим, что такая мультиплетность этих λ -процессов характерна и для СКЭП [5]. По-видимому, это связано с особенностями структуры полимерных цепей в сополимерах. В отличие от типичных бутадиен-стирольных и других блок-сополимеров, строение цепей СКЭП и бутадиен-стирольных эластомеров представляется в виде отдельных микроучастков, состоящих из звеньев одного сорта. В исследуемом эластомере одни структурные микроблоки образованы сегментами, состоящими из бутадиеновых групп, а другие – из стирольных или смешанных групп. Вероятно, первые пять процессов релаксации ($i=1, 2, 3, 4, 5$) с энергией активации 50 кДж/моль связаны с физическими узлами, образованными бутадиеновыми сегментами. Интересно отметить в связи с этим, что энергия активации λ -процессов в бутадиен-нитрильных сополимерах также равна 50 кДж/моль. Это объясняется также тем, что физические узлы, ответственные за λ -процессы в этих сополимерах, состоят преимущественно из звеньев бутадиена [1]. Следующие три λ -процесса связаны с узлами, образованными «стирольными» или смешанными сегментами, поэтому энергия активации λ_4 -, λ_5 - и λ_6 -процессов релаксации ($i=6, 7$ и 8) достигает 75,5 кДж/моль, что объясняется более сильным молекулярным взаимодействием стирольных звеньев в эластомере. Так, например, седьмой и восьмой переходы с энергией активации 75,5 кДж/моль и коэффициентами $B=2,2 \cdot 10^{-8}$ и $3,1 \cdot 10^{-7}$ с связаны с перегруппировкой микроблоков надмолекулярной структуры, состоящей преимущественно из звеньев α -метилстирола [6]. Шестой переход с энергией активации 67 кДж/моль и $B=1,4 \cdot 10^{-7}$ с обусловлен наличием микроблоков смешанного состава.

Все три группы λ -переходов характеризуются большими значениями предэкспоненты B_i , что объясняется существованием объемных физических узлов (структурных микроблоков) микроскопических размеров.

Девятый переход (с энергией активации 126 кДж/моль и коэффициентом $B_i=6,3 \cdot 10^{-14}$ с) связан с обменной реакцией полисульфидных связей и ранее был обнаружен Тобольским с сотр. [2], Догадкиным и Тарасовой [7] в других эластомерах, сшитых серой. По смыслу коэффициент B_i – это период колебаний атомов в химических связях. По данным инфракрасной спектроскопии, волновые числа для связей S–S составляют 400 см⁻¹, что соответствует периоду колебаний $6,7 \cdot 10^{-14}$ с [8]. Десятый переход (с энергией активации 143 кДж/моль и коэффициентом $B_i=-3,2 \cdot 10^{-14}$ с) относится к процессу химической релаксации и обусловлен термоокислительной деструкцией [2, 9]. Величина B_i -процесса δ_c -релаксации, по данным релаксационной спектрометрии полимеров, совпадает с периодом колебаний связей C–C (по данным инфракрасной спектроскопии [8, 10], волновое число для связи C–C составляет 1100 см⁻¹). Эти результаты показывают хорошее соответствие данных релаксационной спектрометрии и инфракрасной спектроскопии и объясняют природу δ_s - и δ_c -релаксационных переходов.

Представляло интерес, исходя из релаксационных спектров (таблица), рассчитать температуры T_i релаксационных переходов для спектров внутреннего трения при всех частотах ω . На рис. 8 сопоставлены температуры релаксационных переходов, рассчитанные по дискретному релак-

сационному спектру, и экспериментальные значения, определенные из спектров внутреннего трения, при трех частотах ($1,5 \cdot 10^{-2}$, 1,9 и $14,5 \text{ с}^{-1}$). Как видно, получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных по температурам релаксационных переходов. Этот факт еще раз подтверждает реальность существования мультиплетности релаксационных переходов в спиром бутадиен-метилстирольном сополимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
2. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1965. 322 с.
3. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
4. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974, с. 352.
5. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 24, № 8, с. 567.
6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 440.
7. Догадкин Б. А., Тарасова З. Н. Докл. АН СССР, 1952, т. 85, № 5, с. 1069.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 444 с.
9. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М.: Госхимиздат, 1957. 320 с.
10. Сперанская Т. А., Тарутина Л. И. Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976. 176 с.

Институт физической
химии АН СССР
Институт реиновой
промышленности

Поступила в редакцию
19.VIII.1981

MULTIPLICITY OF RELAXATIONAL TRANSITIONS IN BUTADIENE-METHYLSTYRENE COPOLYMER

Bartenev G. M., Boturov K., Revyakin B. I., Lyalina N. M.

Summary

Ten relaxational transitions have been found in butadiene-methylstyrene elastomer above glass transition temperature. Two high-temperature transitions are related with chemical processes of relaxation of S-S cross bonds and C-C bonds. The first five λ -relaxational processes have the same value of the activation energy and are related with the decay of bulky physical nodes of various type formed by butadiene units. The next three relaxational transitions correspond to λ -processes with elevated activation energy and are related with the decay of physical nodes formed by styrene and mixed units.