

УДК 541.64:539.2:536.63

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ПОЛИБУТАДИЕНМЕТИЛСТИРОЛЕ ПО ДАННЫМ
РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
И ТЕПЛОЕМКОСТИ**

*Бартенев Г. М., Дуценко В. П., Шут Н. И.,
Лазоренко М. В.*

Методами релаксационной спектроскопии (механическая релаксация) в эластомерах обнаружили четыре группы релаксационных переходов: β -группа (мелкомасштабные переходы), α -группа (сегментальная подвижность), λ -группа (медленные процессы физической релаксации) и δ -группа (процессы химической релаксации). В исследованном бутадиен-метилстирольном сополимере СКМС-10 наблюдается 13 отдельных релаксационных переходов. Исследование теплоемкости этого же эластомера подтверждает существование тех же релаксационных переходов, которые наблюдаются методами релаксационной спектроскопии.

Релаксационная спектроскопия [1, 2] с использованием тонкой структуры непрерывных релаксационных спектров и дискретного спектра времен релаксации является одним из методов исследования структуры и релаксационных механизмов в полимерах. Так, при заданной частоте деформации $\nu = \text{const}$ каждый релаксационный переход происходит при некоторой температуре T_i , зависящей от частоты. Начиная с работы [3], предложено различать температуры главного α -релаксационного перехода (стеклования) при механических воздействиях и без них (механическое и структурное стеклование). Температуры всех структурных релаксационных переходов, как и стеклования, зависят от скорости охлаждения или нагревания полимера [4].

В работе [5] для процесса стеклования проведено сопоставление данных механических и теплофизических измерений. Установлено, что структурное и механическое стеклование определяется одним и тем же явлением — сегментальной подвижностью в полимерах и соответствующим ему временем релаксации τ_i , одинаковым по физическому смыслу и равным по величине. Температурная зависимость энергии и времени релаксации для сегментальной подвижности одинакова, независимо от метода исследования.

Цель работы — сопоставление спектров внутреннего трения эластомера (механическая релаксация) с температурной зависимостью теплоемкости (структурная релаксация), выяснение природы всех возможных структурных релаксационных переходов и методов расчета релаксационных характеристик структурной релаксации по данным механической релаксации.

Исследовали промышленный бутадиен-метилстирольный эластомер марки СКМС-10 в оптимуме вулканизации (2% S). Температура стеклования, определенная стандартным методом $T_c = -74^\circ$ [6].

Исследования проводили в широком интервале температур, охватывавшем все возможные релаксационные переходы. Применяли метод свободных крутильных колебаний на маятниках двух типов: горизонтальном прямом и вертикальном обратном крутильных маятниках. В горизонтальном маятнике применяли образцы с молибденовой подложкой (в качестве упругого элемента). В вертикальном маятнике в качестве упругого элемента использовали тонкую упругую металлическую нить — торсион. Измерения логарифмического декремента затухания колебаний проводили

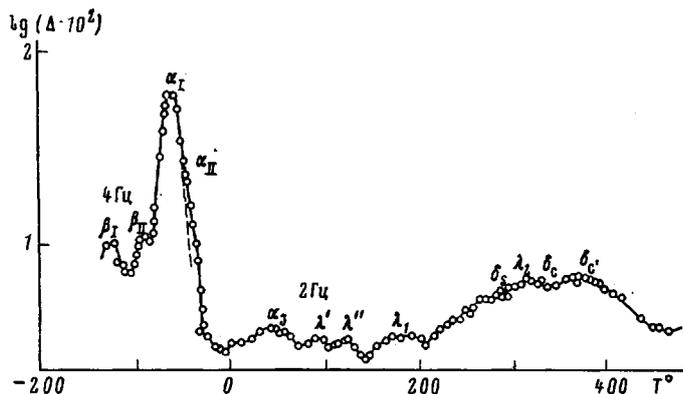


Рис. 1. Спектр внутреннего трения шитого эластомера СКМС-10, полученный методом свободных крутильных колебаний на горизонтальном релаксметре при частоте $\nu=4-2$ Гц

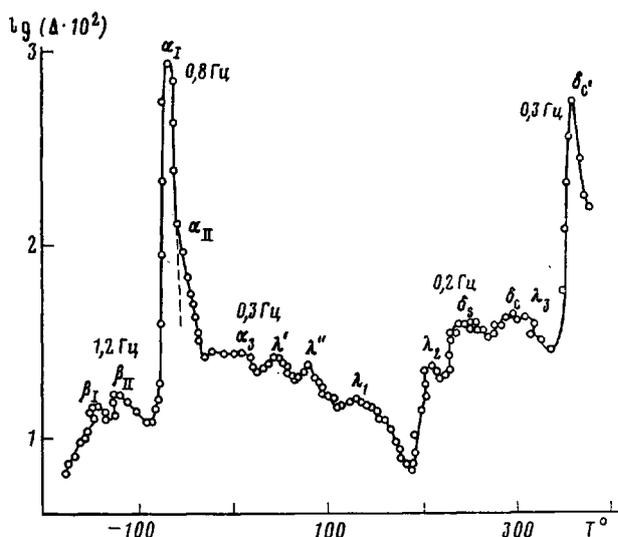


Рис. 2. Спектр внутреннего трения шитого эластомера СКМС-10, полученный методом свободных крутильных колебаний на вертикальном релаксметре при частоте $\nu=1,2-0,2$ Гц

через 2–3° в интервале $-180 - +400^\circ$, что обеспечивало достаточную надежность в получении тонкой структуры спектра внутреннего трения. Измерения спектров внутреннего трения проводили при малых амплитудах деформации, т. е. в области линейной вязкоупругости, когда времена релаксации и температуры переходов не зависят от напряжения. При каждой температуре образец термостатировали в течение времени, необходимого для выравнивания градиента температур (5 мин для образцов в виде полосок толщиной 2 мм). В качестве теплофизического метода исследования применяли метод исследования теплоемкости с точностью измерения $\pm 0,02$ кДж/кг·К. Скорость нагревания образца полимера возрастает линейно (ниже 0° скорость нагревания 3,4 град/мин, а выше 0° — 2 град/мин).

Результаты измерений спектров внутреннего трения приведены на рис. 1 (горизонтальный) и рис. 2 (вертикальный крутильный маятник).

В исследуемом эластомере наблюдается несколько групп релаксационных переходов, к которым относятся: β -переходы (мелкомасштабные физические релаксационные переходы, наблюдаемые ниже T_c), α -переходы (сегментальная подвижность в трех структурных составляющих полимера), λ -переходы (медленные процессы физической релаксации, наблюдаемые выше T_c и связанные с распадом физических узлов молекулярной сетки), а также процессы химической релаксации (δ -процессы).

Результаты измерений температурной зависимости теплоемкости приведены на рис. 3. Основная кривая приведена для шитого эластомера, и для сравнения приведены данные для нешитого эластомера. Как и на релаксационных спектрах, здесь наблюдается множество переходов. Для сопоставления релаксационных переходов, наблюдаемых на спектре внут-

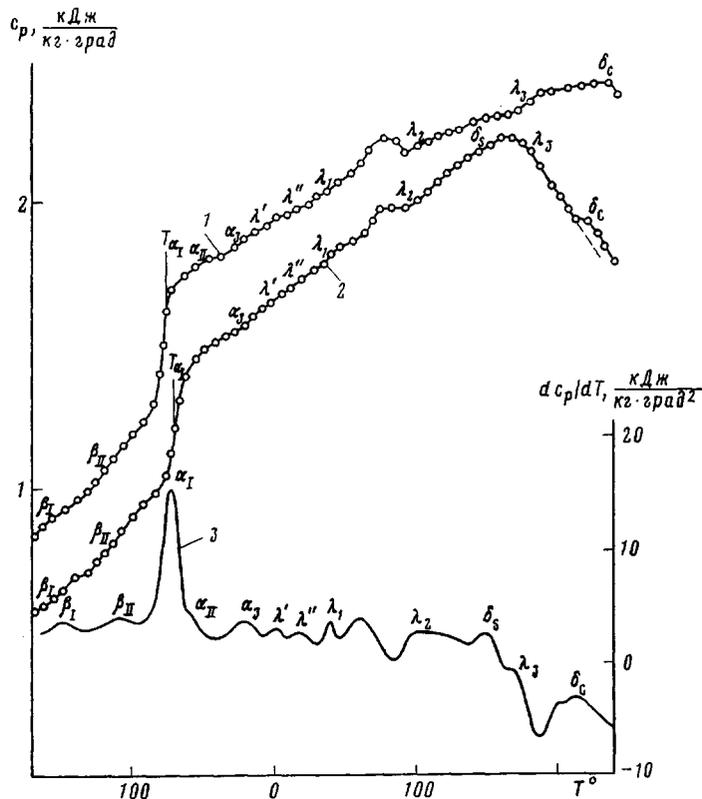


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости неспитого (1) и спитого (2) эластомеров СКМС-10, при скорости нагревания $w=3,4$ град/мин ниже 0° и $w=2$ град/мин выше 0° . Показана также температурная зависимость производной dc_p/dT для спитого эластомера (3)

ренного трения, и переходов, наблюдаемых на кривой теплоемкости, необходимо выяснить связь между частотой механического воздействия и скоростью нагревания.

Из полученных спектров внутреннего трения по положениям максимумов потерь определяли температуры релаксационных переходов. Известно, что каждому релаксационному переходу (максимуму на спектре) соответствует условие

$$\omega \tau_i = 2\pi\nu \tau_i = c_i, \quad (1)$$

где $c_i=1-10$ в зависимости от типа релаксационного перехода [1], ω — круговая частота, ν — линейная частота, τ_i — время релаксации i -го релаксационного перехода (в дискретном спектре времен релаксации), зависящие от температуры по уравнению Больцмана — Аррениуса

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/kT_i),$$

где B_i — предэкспоненциальный коэффициент и U_i — энергия активации i -го релаксационного процесса, зависящие от природы того или иного процесса релаксации и типа структурных элементов, участвующих в данном процессе. Из приведенных соотношений следует, что температура i -го перехода

$$T_i = \frac{U_i}{2,3k} \left[\lg \frac{c_i}{2\pi\nu B_i} \right]^{-1}$$

Каждому максимуму соответствует отдельный релаксационный переход. При этом все отмеченные на кривых и приведенные в табл. 1 и 2 релаксационные переходы соответствуют максимумам, высота которых лежит за пределами ошибок измерений логарифмического декремента $5 \cdot 10^{-3}$.

Таблица 1

Низкотемпературные релаксационные переходы в эластомере СКМС-10

Группы переходов	Переход	$B_i \cdot 10^{13}$ с ($\pm 20\%$)	c/c_0 , К	ν , Гц	$U_i, \pm 1$ кДж/ /моль (расчет)	T_i	
						экспе- римент	расчет
β -	β_I	2	1/5,7	4	31,5	-126	-
				1,2	29,5	-139	-
				$1,6 \cdot 10^{-3}$	34	-150	-160
	β_{II}	2	1/7,1	4	39,5	-90	-
				0,8	38	-110	-
				$1,3 \cdot 10^{-3}$	46	-110	-130
α -	α_I	50	10/7,6	4	44	-60	-
				0,7	46	-65	-
				$1,2 \cdot 10^{-2}$	51	-73	-73
	α_{II}	50	10/8,5	2	46,5	-55	-
				0,2	49,5	-50	-
				$1,1 \cdot 10^{-2}$	51,5	-60	-70
	α_3	50	10/12	2	66,5	40	-
				0,17	66	10	-
				$7,3 \cdot 10^{-3}$	66	-20	-17

Таблица 2

Характеристики медленных физических процессов релаксации (λ -переходов) и химических процессов релаксации (δ -переходов) в эластомере СКМС-10

Группы переходов	Переход	$B_i \pm 20\%$, с	c/c_0 , К	ν , Гц	U_i , кДж/моль		T_i	
					экспе- римент	расчет	экспе- римент	расчет
λ	λ'	$7,1 \cdot 10^{-8}$	10/10	2	50	50	96	98
				0,17	50	49	55	50
				$5,7 \cdot 10^{-3}$	-	50	0	1
	λ''	$4,2 \cdot 10^{-7}$	10/10	2	50	48	130	146
				0,17	50	49	80	83
				$5,7 \cdot 10^{-3}$	-	49	18	24
	λ_1	$3,2 \cdot 10^{-6}$	10/10	2	50	48	190	205
				0,17	50	50	130	130
				$5,7 \cdot 10^{-3}$	-	47	40	46
	λ_2	$2,7 \cdot 10^{-5}$	10/10	2	50	50	345	345
				0,2	50	49	204	200
				$5,7 \cdot 10^{-3}$	50	50	100	102
	λ_3	$3,0 \cdot 10^{-4}$	10/10	2	50	-	-	495
				0,2	50	50	340	307
				$5,7 \cdot 10^{-3}$	-	50,5	170	165
	λ_4	$3 \cdot 10^{-3}$	10/10	2	50	-	-	575
0,2				50	-	-	475	
$5,7 \cdot 10^{-3}$				-	-	-	250	
δ	δ_s	$6,6 \cdot 10^{-14}$	1/20	2	126	126	275	275
				0,2	126	128	245	232
				$2,8 \cdot 10^{-4}$	-	128	150	141
	δ_c	$3,2 \cdot 10^{-14}$	1/21,6	2	143	143	335	335
				0,2	143	145	295	287
				$2,6 \cdot 10^{-4}$	-	149,5	240	190

Для дальнейших расчетов необходимо знать значения коэффициентов B_i для всех групп релаксационных переходов. Каждая группа соответствует одному и тому же значению B_i , так как все релаксационные процессы данной группы связаны с подвижностью одних и тех же структурных элементов (кинетических единиц). Из работ [1, 7] следует, что для гибкоцепных полимеров β - и α -группы имеют примерно одно и то же значение B_i , равное $2 \cdot 10^{-13}$ и $5 \cdot 10^{-12}$ с соответственно. В процессах химической релаксации сшитых карбоцепных эластомеров [7-9] δ_s -процесс (распада дисульфидных поперечных связей) характеризуется значением $B_i = 6,6 \cdot 10^{-14}$ с и δ_c -процесс (распад связей С-С в цепях) значением $B_i = 3,2 \cdot 10^{-14}$ с, совпадающими с периодами валентных коле-

баний S—S и C—C связей, по данным ИК-спектроскопии. Коэффициенты B_i для λ -переходов получены методом релаксации напряжения для исследуемого материала в работе [10]. Все эти значения B_i приведены в табл. 1 и 2.

Соотнесение каждого максимума тому или иному релаксационному переходу проводили следующим образом. Главный максимум (в области низких температур) отнесен к α -процессу стеклования, а переходы вблизи него выше и ниже по температурной шкале идентифицировали в соответствии с данными работы [10] для бутадиен-метилстирольных эластомеров СКМС-10. Все данные для T_i внесены в табл. 1 и 2. Исходя из экспериментальных значений температур релаксационных переходов T_i и коэффициентов B_i , можно рассчитывать значения энергий активации по формуле

$$U_i = 2,3kT_i \lg \frac{c_i}{2\pi\nu B_i} \quad (2)$$

Рассчитанные значения энергий активации при соответствующих частотах механических воздействий приведены в таблицах.

Имея дискретный спектр температур переходов и значений соответствующих им U_i и B_i , можно перейти к расчету соответствующих температур переходов для режима нагревания со скоростью w . Рассчитанные таким образом T_i можно затем сравнить с температурами переходов, наблюдаемыми на кривой теплоемкости.

Релаксационные переходы, наблюдаемые на температурной зависимости каких-либо свойств (теплоемкости и др.) в отсутствие силовых воздействий (механических силовых, магнитных, электрических), связаны со структурными релаксационными переходами. В наших исследованиях последние наблюдаются на температурной зависимости теплоемкости (рис. 3). До сих пор наибольшее внимание обращали на важнейший релаксационный переход полимеров — стеклование, связанный с сегментальной подвижностью полимерных цепей (так называемый α -процесс релаксации) [1, 4]. Ранее одним из авторов работы [4] было предложено основное уравнение стеклования

$$w\tau = c_0$$

Волькенштейн и Птицын [11] в развитой ими теории стеклования показали, что постоянная c_0 составляет kT_c^2/U_c , где T_c — температура стеклования, U_c — энергия активации при температуре стеклования, k — постоянная Больцмана. Теория Волькенштейна и Птицына в приближении их двухуровневой модели применима для любого релаксационного перехода, в связи с чем можно записать, что

$$w\tau_i = \frac{kT_i^2}{U_i} = c_0 \quad (3)$$

Предполагается, что релаксационные переходы, возбуждаемые тепловым движением в отсутствие и под действием внешних сил, не вызывающих изменений структуры полимера (линейные релаксационные переходы), описываются для данного релаксационного процесса одним и тем же временем релаксации τ_i . Тогда из формул (1) и (3) следует, что между w и ν имеется определенное соотношение

$$\nu/w = \frac{c_i}{2\pi c_0}$$

По этой формуле можно рассчитать эквивалентную частоту ν , соответствующую скорости нагревания w , для любого структурного релаксационного перехода. А зная энергию активации U_i , предэкспоненциальный коэффициент B_i (таблицы 1 и 2), а также приведенную частоту, можно рассчитать температуру каждого структурного перехода по формуле (2). Результаты расчета T_i приведены в таблицах и сопоставлены с экспериментальными значениями T_i , полученными из кривой теплоемкости (рис. 3). Согласие между расчетом и экспериментом хорошее. Некоторые из этих переходов (λ'' и λ_2 (рис. 3)) проявляются в пределах ошибок из-

мерений ($\pm 0,02$ кДж/кг·град). Но неоднократно проведенные повторные измерения удельной теплоемкости на идентичных образцах подтверждают указанную выше трактовку.

Независимо от этого по экспериментальным данным T_i для структурных релаксационных переходов (рис. 3) по формуле (2) рассчитаны энергии активации переходов. Энергии активации, полученные из спектров внутреннего трения и теплоемкости, показывают, что эти данные совпадают или, как правило, находятся в пределах точности измерения U_i (± 1 кДж/моль).

Низкотемпературные релаксационные переходы β_1 и β_{11} на спектрах внутреннего трения и температурной зависимости теплоемкости (рис. 1–3) наблюдаются в стеклообразном состоянии полимера и относятся к мелко-массштабным движениям макромолекул, связанным с поворотом изомерными движениями малых участков цепи (мелкомасштабная подвижность). Причина расщепления β -перехода, вероятно, связана с тем, что макромолекулы эластомера СКМС-10 состоят из звеньев двух сортов. Подробно природа этих процессов обсуждалась в работах [7].

Группа α -процессов, также отнесенная нами к низкотемпературным переходам, состоит из нескольких процессов: α_1 , α_{11} и α_2 . Такое расщепление α -процесса на несколько переходов связано с существованием у аморфных полимеров нескольких структурных составляющих [7].

По экспериментальным значениям T_i получили из спектра внутреннего трения и теплоемкости (табл. 1) расчетное значение энергии активации α -процессов. Видно, что энергии активации, по данным механической релаксации и данным структурной релаксации, близки между собой.

Хорошо известно, что процесс стеклования (α -процесс) характеризуется энергией активации, которая существенно зависит от температуры, вследствие ярко выраженного кооперативного характера движения макромолекул. Поэтому для расчета энергии активации процесса стеклования воспользовались температурной зависимостью энергии активации, следующей из известного уравнения Фалчера – Таммана – Фогеля

$$U = U_{\infty} / \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (4)$$

Эта зависимость эквивалентна уравнению Вильямса – Ландела – Ферри [12]. Согласно работе [12], фактор температурного сдвига времени релаксации α -процесса составит

$$\lg a(T) = - \frac{C_1(T - T_c)}{T - (T_c - C_2)}$$

где T_c – стандартная температура структурного стеклования при $w = 3$ град/мин. Очевидно, что температура T_c соответствует из трех α -переходов главному α_1 . Значения констант $C_1 = 17,4$ и $C_2 = 51,6$ К характерны для большинства полимеров. Постоянные в двух последних уравнениях связаны между собой соотношениями: $U_{\infty} = 2,3kC_1C_2$, а $T_0 = T_c - C_2$. Их численные значения для исследуемого эластомера определены в нашей работе [5]; $T_0 = 139$ К ($C_2 = 60$ К) и $U_{\infty} = 15,7$ кДж/моль. Для эластомеров СКИ-3 и СКД, по данным механической релаксации [13], $U_{\infty} = 16,7$ кДж/моль. Используя уравнение (4) для α_1 -перехода, получим энергию активации 51,5 кДж/моль.

С другой стороны, исходя из экспериментального значения температуры структурного стеклования для α_1 -перехода, можно также рассчитать энергию активации по формуле (2), где учитывается эквивалентная частота, зависящая от скорости нагревания w . Полученное значение $U_i = 51 \pm 1$ кДж/моль совпадает со значением $U_i = 51,5$ кДж/моль, рассчитанным по уравнению (4).

К медленным процессам релаксации относятся λ -переходы, связанные с распадом физических узлов молекулярной сетки [1, 7]. Существование множества медленных процессов физической релаксации (λ -процессов) сейчас не вызывает сомнений. Не вызывает сомнений также существование в полимере помимо сетки из химических поперечных свя-

зей молекулярной сетки из физических узлов. Типы физических узлов могут быть различной природы, и это неоднократно обсуждалось [1, 7]. Микронеоднородная структура эластомеров и их вулканизатов обсуждалась в обзоре [14]. Рассчитанные значения T_i и U_i для λ -процессов дают хорошее согласие с экспериментальными значениями (табл. 2). Идентифицированы, таким образом, на температурной зависимости теплоемкости пять релаксационных структурных переходов λ -группы. Между λ_1 - и λ_2 -переходами на кривой теплоемкости наблюдается переход, который отсутствует на спектре внутреннего трения. Природа его пока что не выяснена.

По данным релаксационной спектроскопии [8], спитый бутадие-метилстирольный эластомер характеризуется двумя химическими процессами релаксации δ_s и δ_c . Измерения внутреннего трения в эластомерах показывают, что δ_c -процесс расщепляется и делается мультиплетным (рис. 1, 2).

Температуры структурных химических процессов релаксации δ_s и δ_c (рис. 3), рассчитанные по эквивалентным частотам (зависящим от ω), равны соответственно $T_s=141$ и $T_c=190^\circ$. Эти значения (табл. 2) близки к экспериментальным значениям T_i . По последним данным рассчитаны по формуле (2) энергии активации химических процессов релаксации U_s и U_c . Видно (табл. 2), что они, по данным механической и структурной релаксации, близки между собой.

Как отмечалось выше, химический δ_s -процесс релаксации связан с разрывом полисульфидных связей, образовавшихся в процессе вулканизации. Это подтверждает тот факт, что в несшитом эластомере этот процесс отсутствует (рис. 3, кривая 1). Все другие переходы на кривой теплоемкости для несшитого эластомера аналогичны релаксационным переходам сшитого эластомера и достаточно хорошо наблюдаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартнев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
2. Bartenev G. M. *Plaste und Kautschuk*, 1981, В. 28, № 10, S. 549.
3. Бартнев Г. М. Докл. АН СССР, 1956, т. 110, № 5, с. 805.
4. Бартнев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол, М.: Стройиздат, 1966.
5. Бартнев Г. М., Лазоренко М. В. *Высокомолек. соед. Б*, 1984, т. 26, № 5, с. 330.
6. Бартнев Г. М., Воеводская М. В. *Каучук и резина*, 1966, № 3, с. 25.
7. Бартнев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Ботуров К. *Высокомолек. соед. А*, 1984, т. 26, № 11, с. 2355.
8. Бартнев Г. М., Ботуров К., Ревакин Б. И., Лялина Н. М. *Высокомолек. соед. А*, 1983, т. 25, № 3, с. 309.
9. Бартнев Г. М., Лялина Н. М., Ревакин Б. И. *Высокомолек. соед. Б*, 1982, т. 24, № 8, с. 567.
10. Бартнев Г. М., Килимник О. В. *Высокомолек. соед. А*, 1983, т. 25, № 4, с. 792.
11. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. *Ж. техн. физики*, 1956, т. 26, № 10, с. 2204.
12. Ferry J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. N. Y.: John Wiley, 1970.
13. Бартнев Г. М., Лялина Н. М. *Высокомолек. соед. Б*, 1976, т. 18, № 5, с. 350.
14. Schershnev V. A. *Rubber and Chem. Technol.*, 1982, v. 55, № 3, p. 537.

Киевский государственный
педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
3.X.1983

Институт физической химии АН СССР

RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLYBUTADIENEMETHYLSTYRENE ACCORDING TO THE DATA OF RELAXATIONAL SPECTROMETRY AND HEAT CAPACITY

Bartenev G. M., Dushchenko V. P., Shut N. I., Lazorenko M. V.

Summary

Four groups of relaxational transitions have been found in elastomers with the aid of relaxational spectrometry methods (mechanical relaxation): β -group (small-scale transitions), α -group (segmental mobility), λ -group (slow processes of physical relaxation) and δ -group (processes of chemical relaxation). In studied butadiene-methylstyrene copolymer 13 particular relaxational transitions are observed. The study of heat capacity of the same elastomer confirms the existence of the same relaxational transitions.