

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИБУТАДИЕНМЕТИЛСТИРОЛЕ ПО ДАННЫМ МЕХАНИЧЕСКОЙ И СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Бартенев Г. М., Лазоренко М. В., Шут Н. И.

Проанализированы результаты, полученные методами механической (внутреннее трение) и структурной релаксации (теплоемкость). Установлена единая природа структурных и механических релаксационных процессов, к которым относятся как ранее известные, так и впервые обнаруженный в сополимерах бутадиена и метилстирола μ -переход, связанный с распадом локальных физических узлов, образованных взаимодействием фенильных групп.

Релаксационные спектры полибутадиенметилстиролов СКМС-10 и СКМС-30 изучали в основном по данным длительной релаксации напряжения [1–4]. В отдельных случаях эти данные сопоставляли со спектрами внутреннего трения. Для большинства релаксационных переходов релаксационные параметры (предэкспонента B_i и энергия активации U_i в уравнении Больцмана – Аррениуса), полученные двумя методами, совпадали между собой.

Для исследования слабо проявляемых релаксационных переходов необходимо обратить внимание на получение спектров с тонкой структурой, как например, для спектра внутреннего трения, полученного нами для СКМС-10 на вертикальном обратном крутильном маятнике (рис. 1). В данном случае тонкий спектр внутреннего трения получен благодаря двум обстоятельствам: во-первых, вследствие повышенной точности измерения логарифмического декремента $\Delta (\pm 10^{-3})$ и температуры $T (\pm 0,1 \text{ К})$; во-вторых, вследствие большой статистики экспериментальных точек. При этом каждое измерение проводили через 1–2 К. В последнее время слабые релаксационные переходы (типа λ -переходов) обнаруживаются и методами исследования структурной релаксации [4] (теплофизическими методами).

Цель данной работы – исследование релаксационных переходов по данным механической и структурной релаксации.

Исследовали сшитый эластомер СКМС-10, который по стандартной рецептуре содержал 2 вес. ч. серы, 2,75 вес. ч. альтакса, 5 вес. ч. оксида цинка на 100 вес. ч. эластомера. Стандартная температура структурного стеклования, определенная на дилатометре при скорости нагревания 2–3 град/мин, составляла -74° [5]. Для получения спектров внутреннего трения применяли релаксометры обратный крутильный маятник с изменяемым моментом инерции и соответственно с частотой свободно затухающих колебаний в диапазоне 0,08–2 Гц и горизонтальный крутильный маятник с частотой 2–4 Гц. Измерения логарифмического декремента затухания Δ вели в интервале температур $-200 \div +500^\circ$.

Любая система релаксирует по своим внутренним законам, независимо от способа возбуждения, т. е. перехода в неравновесное состояние. При так называемой механической релаксации система выводится из состояния равновесия механическими силами. При структурной релаксации на систему не действует внешняя сила, и перевод ее в неравновесное состояние происходит путем изменения температуры, так как при каждой температуре имеется свое равновесное состояние полимера. Отсюда следует, что времена отдельных простых релаксационных процессов, связанных с под-

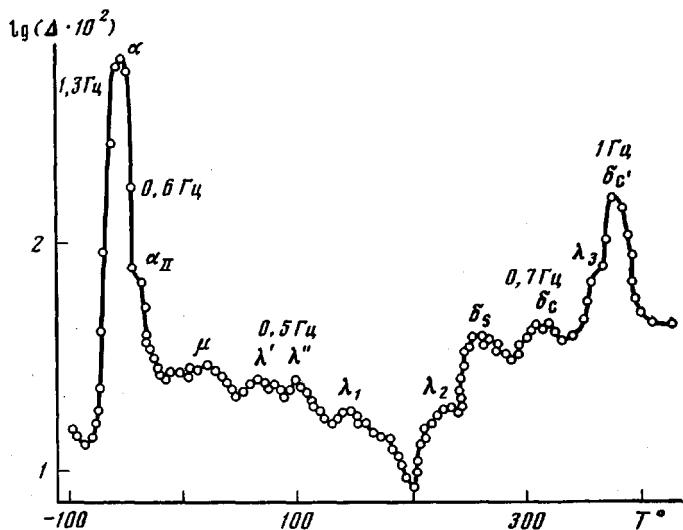


Рис. 1. Спектр внутреннего трения эластомера СКМС-10, полученный методом свободных крутильных колебаний при частотах $\nu=1,3-0,5$ Гц

вижимостью структурных элементов данной подсистемы, должны быть одни и те же независимо от того, измеряются времена релаксации структурными или механическими методами.

Один из методов изучения структурной релаксации — анализ температурной зависимости теплофизических характеристик, в частности теплоемкости. Структурную релаксацию СКМС-10 исследовали на установке по измерению удельной теплоемкости при непрерывном повышении температуры [6]. Температуру сканировали при малой скорости нагревания 2 град/мин, с тем чтобы можно было измерять теплоемкость через каждые 3°. Для СКМС-10 эти данные приведены в работе [4].

Рассмотрим вначале α -процесс релаксации, связанный со стеклованием. Этот процесс релаксации определяется сегментальной формой молекулярного движения. Температура стеклования, наблюдаемая методами структурной релаксации, получила название температуры структурного стеклования T_c , а методом механической релаксации — температуры механического стеклования T_m [7] (или в последнее время T_α). Из данных работы [4] и рис. 1 следует, что процесс α -релаксации расщепляется на два: основной α -переход (стеклование), наблюдаемый в виде максимума, и дополнительный α_{II} -переход, наблюдаемый в виде «плеча». Причина расщепления состоит в том, что эластомер имеет две аморфные составляющие в структуре, что приводит к расщеплению не только температуры стеклования, но и температуры плавления [4, 8].

Для сегментальной подвижности, согласно работе [9], $B_\alpha=5 \cdot 10^{-12}$ с, а энергия активации U_α существенно зависит от температуры. Энергия активации любого релаксационного процесса ($i=1, 2 \dots n$) может быть рассчитана, если из спектра внутреннего трения известна температура перехода T_i , по следующей формуле:

$$U_i = 2,3kT_i \lg \frac{c_i}{2\pi\nu B_i} \quad (1)$$

Для процесса α -релаксации $U_i=U_\alpha$, $B_i=B_\alpha$, а c_i — безразмерная константа, равная ≈ 10 [9]. В формуле (1) ν — частота или в случае структурного перехода так называемая эквивалентная частота, зависящая от скорости нагревания.

Эквивалентная частота была определена ранее в нашей работе [10] для двух скоростей нагревания: 3,4 град/мин (по теплоемкости) и 2 град/мин (по методу линейного расширения). Экспериментальные данные в координатах $1/T_\alpha - \lg \nu$ представлены на рис. 2, как для α -процесса,

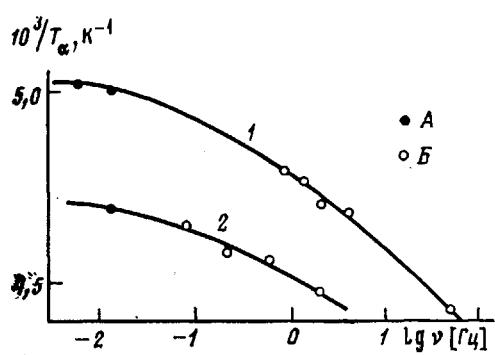


Рис. 2

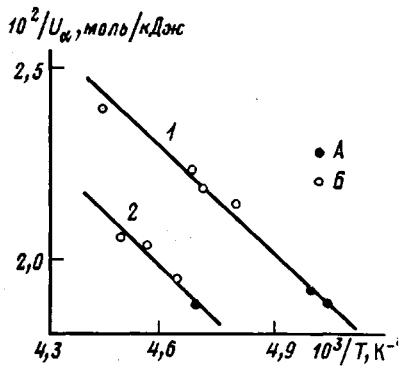


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость между обратной температурой α -переходов и логарифмом частоты для СКМС-10 по данным структурной (A) и механической (B) релаксации для α - (1) и α_{II} -переходов (2)

Рис. 3. Зависимость между обратной энергией активации α -процессов и обратной температурой для СКМС-10 по данным структурной (A) и механической (B) релаксации: для α - (1) и α_{II} -переходов (2)

так и для α_{II} -процесса. Нелинейность этих зависимостей указывает на то, что энергии активации U_α и $U_{\alpha II}$ зависят от температуры.

Рассчитаем теперь эти энергии активации по формуле (1). Результаты расчетов для этих скоростей представлены на рис. 3, где приведены также энергии активации, рассчитанные при T_i по формуле (1), взятые из спектров внутреннего трения для разных частот. Зависимости, представленные на рис. 3, выражаются уравнением

$$\frac{1}{U_\alpha} = \frac{1}{U_\infty} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right), \quad (2)$$

которое получено из известной формулы Фалчера – Фогеля – Таммана

$$U_\alpha = U_\infty / \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (3)$$

Уравнение (3) эквивалентно уравнению Вильямса – Ландела – Ферри [11], в котором константы C_1 и C_2 связаны с постоянными T_0 и U_∞ следующими соотношениями:

$$U_\infty = 2,3kC_1C_2, \quad T_0 = T_c - C_2 \quad (4)$$

Для основного α -процесса стеклования из наклона прямой на рис. 3 следует, что $U_\infty = 15$ кДж/моль и $T_0 = 143$ К. Для большинства полимеров характерно значение констант [11]: $C_1 = 17,4$ и $C_2 = 51,6$ К, и тогда из уравнения (4) следует, что $U_\infty = 17,0$ кДж/моль. Для эластомеров СКИ-3 и СКД, по данным механических методов [12], $U_\infty = 16,7$ кДж/моль. Для α_{II} -процесса постоянные в уравнении (3) T_0 и U_∞ соответственно равны 151 К и 16,1 кДж/моль. Значение энергии активации для α_{II} -процесса при $T = T_c$ соответствует 65 кДж/моль, что больше энергии активации α -процесса (таблица).

Для большинства релаксационных переходов зависимость $1/T_i$ от $\lg v$ линейна, что подтверждают данные рис. 4 для релаксационных переходов выше температуры стеклования. В случае этиленпропиленовых сополимеров [13] максимум, близкий к α -переходу, обозначали как α_s -переход, и для него $B_i = 5 \cdot 10^{-12}$ с, что соответствует сегменту. В нашем случае близкий к α -переходам μ -максимум имеет энергию активации 66 кДж/моль. Если это α_s -процесс, то B_i должно быть равным $5 \cdot 10^{-12}$ с. Однако расчет (при $c_i \approx 10$) показывает, что $B_i = 3,5 \cdot 10^{-11}$ с, следовательно, μ -переход имеет другую природу. Мы предполагаем, что этот переход связан с распадом локальных физических узлов, кинетическими единицами

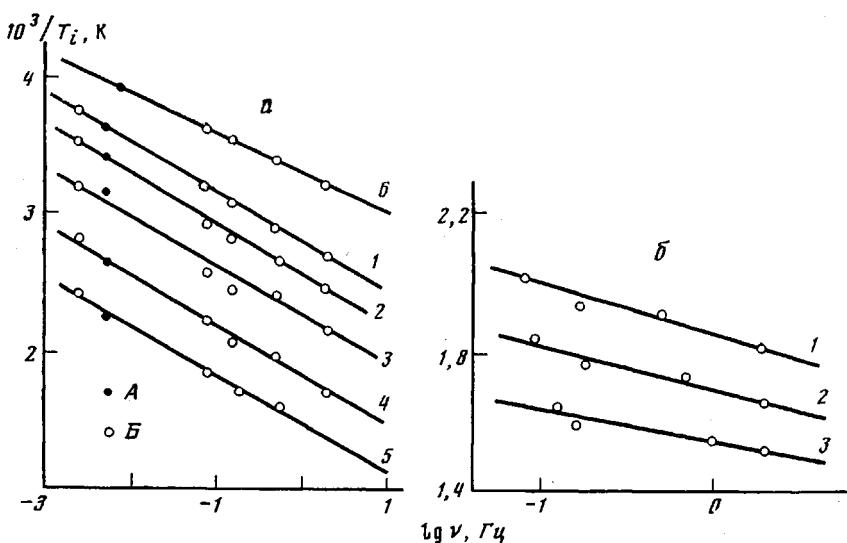


Рис. 4. Зависимость между обратной температурой релаксационных переходов и логарифмом частоты для эластомера СКМС-10 по данным структурной (A) и механической (B) релаксации: а – физические процессы релаксации λ' (1), λ'' (2), λ_1 (3), λ_2 (4), λ_3 (5) и μ (6); б – химические процессы релаксации δ_s (1), δ_c (2) и $\delta_{c'}$ (3)

которых являются вторичные поперечные связи между группами C_6H_5 , и относится к мелкомасштабным процессам ($c_i \approx 1$). Поэтому для μ -перехода $B_i = 3,5 \cdot 10^{-12}$ с.

Группа λ -переходов (рис. 4, а) представлена пятью релаксационными процессами (таблица). Значения U_i и B_i , рассчитанные по данным спектров внутреннего трения и теплоемкости, согласуются с данными, полученными методом релаксации напряжения [1]. Природа λ -процессов неоднократно обсуждалась [1–4, 9]. Обычно полагают, что они связаны с распадом физических узлов надсегментальных образований.

Химические процессы релаксации δ_s , δ_c и $\delta_{c'}$ (рис. 4, б) также представлены прямыми. Рассчитанные константы U_i и B_i равны соответственно

Релаксационные константы эластомера СКМС-10 ($T_c = -74^\circ$)

Группа релаксационных переходов	Релаксационные переходы	B_i , с ($\pm 20\%$)	U_i , кДж/моль (± 2 кДж/ моль)	Кинетические единицы	Природа релаксационных переходов
α -переходы ($c \approx 10$)	α	$(5/5) \cdot 10^{-12}$	$-/50$ (при T_c) $-/65$ (при T_c)	Сегменты	Сегментальная подвижность
μ -переход ($c \approx 1$)	μ	$(-3,5) \cdot 10^{-12}$	$-/66$	Вторичные поперечные связи между группами C_6H_5	Распад локальных физических узлов
λ -переходы ($c \approx 10$)	λ' λ'' λ_1 λ_2 λ_3	$(7,1/20) \cdot 10^{-8}$ $(4,2/7,9) \cdot 10^{-7}$ $(3,2/3,2) \cdot 10^{-6}$ $(2,7/8) \cdot 10^{-5}$ $(3/7) \cdot 10^{-4}$	$50/52$ $50/51,5$ $50/51,5$ $50/51$ $50/52$	Физические узлы (надсегментальные структуры)	Распад микрообъемных физических узлов различных типов
δ -переходы ($c \approx 1$)	δ_s	$(6,6/5,4) \cdot 10^{-14}$	$126/126$	Атомы серы	Распад поперечных серных связей вулканизационной сетки
	δ_c	$(3,2/3,2) \cdot 10^{-14}$	$143/143$	Атомы углерода	Распад химических связей C–C
	$\delta_{c'}$	$(3,2/3,2) \cdot 10^{-14}$	$-/173$		

Примечание. Данные в числителе получены методом релаксации напряжения, в знаменателе – из спектров внутреннего трения (измерения авторов).

126 кДж/моль и $6,6 \cdot 10^{-14}$ с и совпадают со значениями, полученными для СКМС-30 в работе [2] для δ -процесса. Этот процесс отвечает за распад серных связей S—S, что подтверждается данными по структурной релаксации СКМС-10 [4]. Значения U_i и $B_i = 3,2 \cdot 10^{-14}$ с (таблица) для двух других процессов химической релаксации (прямые 2 и 3) подтверждают, что эти процессы ответственны за распад связей C—C полимерной цепи [2–4].

Для связей C—C коэффициент B_i соответствует периоду колебаний C—C валентных связей по данным ИК-спектроскопии ($\theta_i = 3,3 \times 10^{-14}$ с) [14].

Период валентного колебания атомов углерода может быть оценен по формуле $\theta_i = 2\pi\sqrt{m_i/K_i}$, которая применима и к колебаниям групп C_6H_5 , связанных ван-дер-ваальсовой связью (μ -переход). Здесь m_i — масса кинетической единицы, K_i — силовой коэффициент. Масса группы C_6H_5 больше массы атома углерода в ~6 раз. Так как $B_i = \theta_i$, то значение B_i для μ -процесса должно быть больше B_i для δ -процесса из-за разницы в m_i в 2,45 раза, тогда как в действительности оно больше в 110 раз. Поэтому основная разница в 45 раз связана с различием силового коэффициента K_i , который для μ -связи меньше, чем для C—C-связи в $2 \cdot 10^3$ раз, что естественно для ван-дер-ваальсовой связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Килимник О. В., Айвазов А. Б., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 792.
2. Бартенев Г. М., Ботуров К., Ревякин Б. И., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 309.
3. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 3.
4. Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут А. И., Лазоренко М. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 405.
5. Бартенев Г. М., Воеводская М. В. Каучук и резина, 1966, № 3, с. 25.
6. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. Пласт. массы, 1965, № 7, с. 12.
7. Бартенев Г. М. Докл. АН СССР, 1956, т. 110, № 5, с. 805.
8. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чубурнина Г. Д., Гармашов Е. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 774.
9. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
10. Бартенев Г. М., Лазоренко М. В. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 5, с. 330.
11. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. 2ed. N. Y.: John Wiley, 1970.
12. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 350.
13. Бартенев Г. М., Алигуашев Р. М., Хитеева Д. М., Ботуров К. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2355.
14. Cottrell T. L. The Strengths of Chemical Bounds. 2ed. L.: Butterworths, 1958.

Институт физической химии
АН СССР
Киевский государственный
педагогический институт

Поступила в редакцию
20.I.1984

RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLYBUTADIENE METHYLSTYRENE ACCORDING TO THE DATA OF MECHANICAL AND STRUCTURAL RELAXATION

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

Summary

The results obtained by mechanical (internal friction) and structural relaxation (heat capacity) methods are analysed. The general nature of structural and mechanical relaxational processes is shown including both known and μ -transition firstly observed in butadiene – methylstyrene copolymers related with decay of local physical lattice sites formed by interaction of phenyl groups.