

УДК 541.64:539.2

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИБУТАДИЕН-ПОЛИАРИЛАТНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ

Исаев К. С., Исаев Г. К., Микитаев А. К.,
Зеленев Ю. В.

Изучена молекулярная подвижность в полибутадиен-полиарилатных блок-сополимерах с разным соотношением компонентов в условиях действия постоянных и переменных механических полей. Для изученных блок-сополимеров существует несколько областей релаксации; их количество закономерно возрастает с увеличением содержания полиарилатного компонента, приводящего к повышению структурной неоднородности образцов. Между главными областями релаксации проявляются дополнительные максимумы, связанные с молекулярной подвижностью на границах разных блоков. При наибольшем содержании полиарилата (90 вес. %) при повышенных температурах условный разновеский модуль упругости и продольная скорость звука постоянны. Это свидетельствовало о наличии устойчивой пространственной сетки, образованной физическими узлами разных типов.

На физические свойства полимерных композиций влияют разные погибкости макромолекулы компонентов, а также морфологические структуры, образующие различные по виду и размерам неоднородности, приводящие к неравномерности распределения локальных свободных объемов V_L [1].

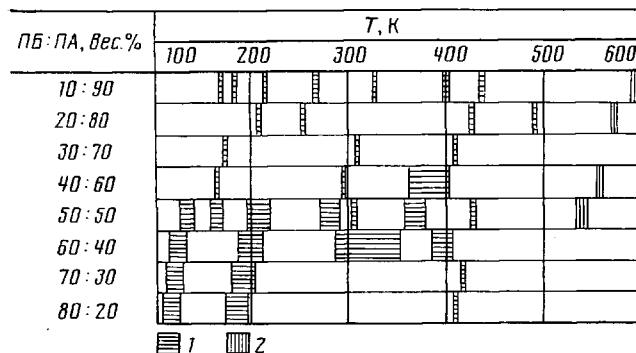
У полибутадиен-полиарилатных блок-сополимеров (ПБ – ПА), имеющих длинные блоки и являющихся частично кристаллическими полимерами, проявляются и кинетические (релаксационные), и фазовые (плавление, кристаллизация, перекристаллизация, рекристаллизация и полиморфные превращения) переходы (таблица). При этом релаксационные переходы в ПБ – ПА могут быть и локальными, и сегментальными. Если говорить о релаксационных переходах применительно к каждому компоненту ПБ – ПА, при определенных условиях их можно назвать изофазными, т. е. происходящими в пределах данного фазового состояния [2].

Исследование ПБ – ПА в статических механических полях при малой нагрузке (0,98Н) и времени ее действия 5 мин через 2–3° показало (рис. 1), что кроме сегментального перехода, относящегося к ПБ-блокам (1), могут быть также обнаружены локальные (2, 3) и сегментальные (4–6) переходы, относящиеся к полиарилатным ПА-блокам и связанные со структурной неоднородностью ПБ – ПА.

Динамические измерения позволяют выявить зависимость вязкоупругих характеристик ПБ – ПА от частоты. Так, для данного полимера при соотношениях компонентов 40 : 60 и 50 : 50 (вес. %) в температурном интервале 25–115° увеличение частоты в 10 раз приводит к заметному возрастанию модуля E , что является подтверждением релаксационного характера указанного процесса.

Проведение измерений динамических механических характеристик E и $\operatorname{tg} \delta$ в более широком интервале температур на фиксированной частоте

**Температурные интервалы кинетических и фазовых
переходов в исследованных полимерных системах**



Примечание. 1 — кинетические переходы, 2 — фазовые переходы.

$\nu=0,25$ Гц позволяет обнаружить для ПБ — ПА разного содержания две области резкого изменения сегментальной подвижности компонентов ПБ и ПА, а также три области плато на зависимостях $E=f(T)$. В частности, для ПБ — ПА с соотношением компонентов 80 : 20 эти плато наблюдаются при следующих температурах: -80° и ниже; $-35, 188^\circ$ и выше; 238° и выше. Даже при заметно преобладающем содержании ПА в блок-сополимере относящийся к нему максимум механических потерь имеет меньшую высоту, чем максимум $\operatorname{tg} \delta$, связанный с ПБ-блоками. Температурные положения этих максимумов существенно зависят от содержания разных компонентов в ПБ — ПА (рис. 2). При этом низкотемпературный максимум $\operatorname{tg} \delta$ изменяет свое положение при увеличении содержания ПБ-блоков заметно меньше (рис. 2, кривая 1), чем высокотемпературный максимум при возрастании содержания ПА-блоков (рис. 2, кривая 2). Это свидетельствует, с одной стороны, о существовании взаимного влияния различных компонентов друг на друга, с другой — о преобладающей роли жестких ПА-блоков.

Условия получения ПБ — ПА, а также соотношения в них компонентов влияют не только на протяженность, но и на уровень всех трех плато. При этом особое значение имеет промежуточное плато, так как именно оно определяет величины динамических характеристик полимерных материалов, стабильность свойств которых в определенных температурно-частотных диапазонах оказывается весьма важной для разных областей техники. При изменении соотношения компонентов ПБ и ПА в блок-сополимере, а также длины мягких и жестких блоков меняется вид низко- и высокотемпературных максимумов, а также протяженность и вид промежуточного плато. При большем содержании ПА промежуточное плато становится шире, а высоты обоих максимумов уменьшаются.

При изменении длины мягких и жестких блоков изменяются значения высоты и полуширины обоих максимумов, а также характеризующая количество участвующих в данном процессе кинетических единиц площадь под максимумом. Проявляющийся иногда на промежуточном плато зависимостей $\operatorname{tg} \delta=f(T)$ максимум может быть связан с обратимым разрывом физических узлов сетки зацеплений или с подвижностью элементов надмолекулярной структуры [3]. Кроме того, максимумы на промежуточных plata могут проявляться при разных $M_M - M_{\text{ПВ}}$ и $M_{\text{ПА}}$ — в связи с взаимным проникновением блоков на границе раздела микрофаз [2]. В результате протекания процессов агрегирования гибких и жестких блоков каждый компонент данного блок-сополимера группируется в отдельную микрофазу. При этом все физические свойства двухфазного блок-сополимера зависят от взаимного расположения, соотношения, размеров и формы блоков из ПБ и ПА. В любом двухфазном полиблочном полимере типа $(AB)_n$ совокупность однотипных блоков составляют различающиеся по M_M домены, имеющие размеры порядка нескольких сотен ангстрем [4].

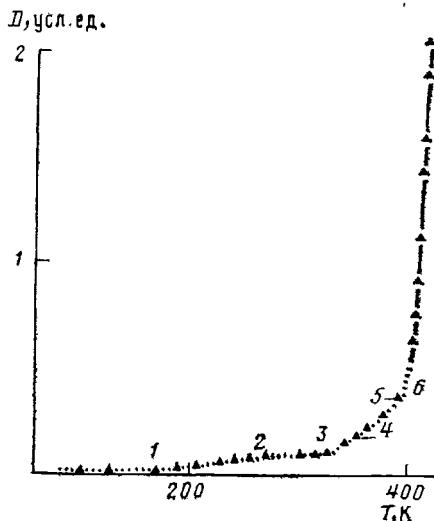


Рис. 1

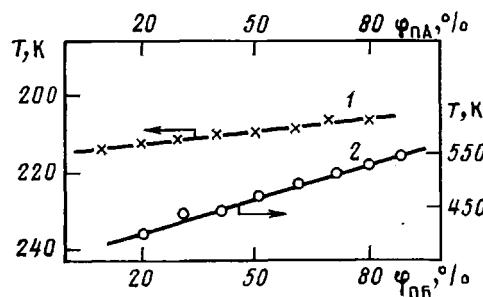


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость деформации для ПБ – ПА с соотношением компонентов 60 : 40 вес.% при нагрузке 0,98Н

Рис. 2. Изменение температурного положения низкотемпературного (1) и высокотемпературного (2) максимумов $\text{tg } \delta$ при изменении соотношения в блок-сополимере компонентов ПБ (1) и ПА (2)

Эти домены (чаще всего состоящие из жестких блоков) играют роль узлов пространственной физической сетки. При большей концентрации жестких блоков физическая сетка является более густой, а сам блок-сополимер – более твердым и прочным.

Кроме физической сетки в ПБ – ПА имеются надмолекулярные образования, тип которых также зависит от длины блоков и соотношения компонентов, а также от природы растворителя и от концентрации полимера в растворе. Образующийся промежуточный слой на границе раздела представляет собой смесь блоков разной жесткости и не обладает свойствами новой фазы. Этим объясняется, что при блоках не очень большой длины может происходить только сужение промежуточного плато (вследствие повышения T_{\max} , относящейся к мягким блокам, и понижения T_{\max} жестких блоков). Однако при достаточной длине блоков (с ММ порядка 10^4 – 10^5) появляется пограничное взаиморастворение сегментов разных компонентов и возникает их совместное движение на границах контактов компонентов, что приводит к проявлению небольшого размытого промежуточного максимума. Например, при фиксированной длине жесткого ПА-блока ($M_{\text{ПА}}=10^4$) в случае, когда $M_{\text{ПБ}}=10^4$, промежуточный максимум на частоте $2,5 \cdot 10^{-2}$ Гц проявляется при 258 К, а когда $M_{\text{ПБ}}=10^5$ – при 301 К (рис. 3).

Для уточнения природы релаксационных переходов в ПБ – ПА были измерены температурные зависимости механических потерь при фиксированной частоте $v=2,5 \cdot 10^{-2}$ Гц методом вынужденных нерезонансных колебаний (рис. 4) и температурные зависимости продольной скорости звука на частоте 200 кГц (рис. 5). Из полученных данных следует, что для ПБ – ПА характерно наличие множественных релаксационных переходов (на рис. 4 видно пять релаксационных переходов, а на рис. 5 даже семь таких переходов). Размытый низкотемпературный максимум у ПБ – ПА с соотношением компонентов 50 : 50, наблюдающийся в интервале температур –139, –126° (рис. 4), связан с подвижностью бутадиеновых групп $\text{CH}=\text{CH}_2$. Проявление этого максимума связано с тем, что из-за расположения звеньев использованного нами 1,4-транс-ПБ по разные стороны плоскости двойных связей у них имеет место менее плот-

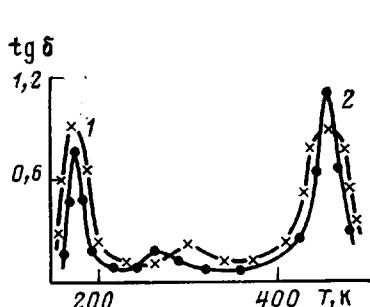


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости фактора механических потерь для ПБ – ПА с большим (1) и меньшим (2) отличием длины блоков ПБ и ПА

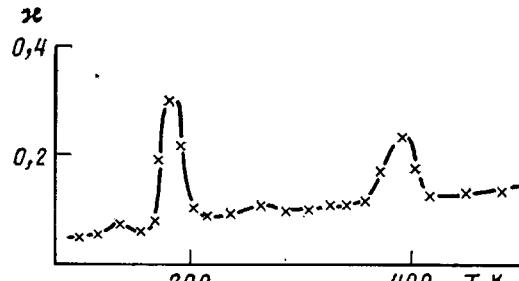


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента механических потерь x для ПБ – ПА с соотношением компонентов 50 : 50 вес. %

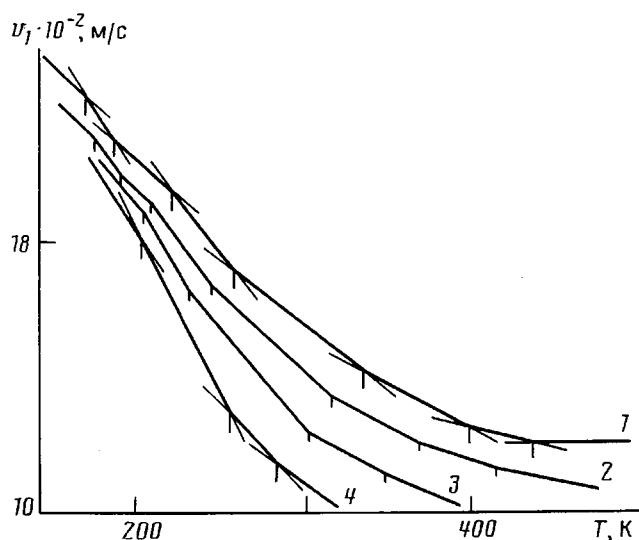


Рис. 5. Температурные зависимости продольной скорости звука для ПБ – ПА с соотношением компонентов 10 : 90 (1), 20 : 80 (2), 40 : 60 (3) и 70 : 30 вес. % (4).

ная упаковка цепей и более рыхлая молекулярная структура. Механизм его обусловлен колебаниями коротких участков цепей в ПБ-блоках с присоединением 1,4-транс.

В случае использования в качестве компонентов ПБ 1,4-цис и ПБ-1,2 аналогичные максимумы могут быть связаны соответственно с механизмом движения типа коленчатого вала и с подвижностью групп СН, СН₂ в области двойного перегиба цепи [5, 6]. Если в ПБ – ПА в качестве мягкого компонента используется только ПБ-1,2, этот локальный максимум не проявляется вообще или проявляется весьма слабо (причем механизм локальной подвижности в этом случае будет отличаться). В интервале температур –98, –83° у ПБ – ПА проявляется первый главный максимум, связанный с размораживанием подвижности сегментов в мягких ПБ-блоках. Этот максимум является довольно размытым, что позволяет предполагать наличие у ПБ-компонента однотипных кинетических отдельностей, находящихся в разном по плотности структурном окружении.

Небольшой максимум в области промежуточного плато (в интервале –17, 7°) обусловлен структурной неоднородностью ПБ – ПА. Следует

отметить, что и при более высоких температурах на промежуточном плато зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ имеется некоторое повышение уровня механических потерь, что позволяет предполагать наличие еще одного релаксационного перехода. Наконец, при еще более высоких температурах проявляется наиболее размытый главный максимум, связанный с движением сегментов в жестких ПА-блоках ПБ – ПА. Проявление его в довольно широком температурном интервале (90 – 150°) дает основание считать, что и в жесткой фазе блок-сополимера сегменты, относящиеся к ПА-блокам, находятся в условиях разного структурного окружения. Значения температурных коэффициентов времени релаксации или условной энергии активации U (равные для этих четырех релаксационных переходов соответственно $38,2$; $60,9$; $73,9$ и $106,7$ кДж/моль) позволяют связать первый процесс с локальной, а второй, третий, четвертый и пятый с сегментальной подвижностью.

Анализ результатов исследования разных полимерных систем показывает, что при учете изменения плотности ρ с температурой зависимости продольной $v_1 = \sqrt{E/\rho}$ или поперечной $v_2 = \sqrt{G/\rho}$ скорости звука оказываются гораздо более чувствительными к проявлению изменений характера молекулярной подвижности, чем зависимости κ , $\operatorname{tg} \delta = f(T)$, поэтому целесообразно изучение зависимостей v_1 , $v_2 = f(T)$.

Данные рис. 5 позволяют конкретизировать отнесение и интерпретацию перечисленных релаксационных переходов. По изменению наклонов отрезков, составляющих зависимость $v_1 = f(T)$ ПБ – ПА, можно судить о температурах, при которых вследствие размораживания того или иного вида движения уменьшается плотность блок-сополимеров и связанные с ней величины v_1 и $|\Delta v_1 / \Delta T|$. Преимущество этого метода состоит в том, что он дает возможность фиксировать точное значение температуры релаксационного перехода при измерении на данной частоте. Как следует из рис. 5, с увеличением содержания в ПБ – ПА жесткого компонента (ПА) количество релаксационных переходов возрастает. Учитывая это, интересно рассмотреть зависимость $v_1 = f(T)$ при соотношении компонентов ПБ : ПА = $10 : 90$ (кривая 4). Проявляющийся на ней при -102° излом с учетом смещения релаксационного перехода по температурной шкале при повышении частоты можно связать с подвижностью бутадиеновых групп $\text{CH}=\text{CH}_2$. Учитывая использование в качестве мягкого компонента 1,4-транс-ПБ, механизм этого движения можно представить себе в виде колебаний коротких участков цепей из метиленовых групп в транс-конфигурации с деформацией углов связей.

Следующие два излома (при -85 и -52°) относятся к процессам размораживания сегментальной подвижности в мягких ПБ-блоках, находящихся соответственно в неупорядоченных и упорядоченных частях объема блок-сополимера (свободные сегменты). Процессы размораживания движения этих формально однотипных кинетических отдельностей (релаксаторов) заметно различаются по величинам энергии активации (соответственно $50,8$ и $59,6$ кДж/моль). Для некристаллических систем подобное различие условий подвижности однотипных релаксаторов может быть объяснено в рамках кластерной модели [7], согласно которой в любом твердом теле (в том числе и некристаллическом) существуют области повышенной молекулярной упорядоченности (наличие ближнего порядка). Их плотность существенно выше, чем в неупорядоченных областях. В связи с этим условия молекулярной подвижности в таких, отличающихся по плотности частях объема тела, будут существенно различаться. Эффективные размеры сегментов, находящихся в таких более плотных частях возрастают, значения их наивероятнейших времен релаксации и условных энергий активации увеличиваются. Изломы при -15 и 60° приходятся как раз на температурный интервал, где у ПБ – ПА проявляется промежуточное плато.

Благодаря взаимному проникновению блоков разной жесткости (ПБ- и ПА-блоков) на границах их контактов происходит как бы перемешивание разнотипных сегментов, их кинетические характеристики становятся

близкими и наблюдаются дополнительные релаксационные переходы при температурах, существенно отличающихся от температур, характерных для главных максимумов компонентов. Для излома при -15° свойственно преобладающее проявление подвижности модифицированных сегментов гибкоцепного компонента блок-сополимера. В то же время при температуре второго излома (60°) уже преобладает подвижность модифицированных сегментов, относящихся к ПА-блокам. Значения условной энергии активации этих процессов соответственно равны 73,5 и 89,5 кДж/моль. При еще более высоких температурах у ПБ – ПА с соотношением компонентов 10 : 90 имеют место также два излома (при 127 и 163°), относящихся к размораживанию движения соответственно свободных и связанных сегментов жесткоцепного компонента. Если учесть, что данные, приведенные на рис. 5, получены при более высокой частоте, можно уверенно отнести оба излома к температурному интервалу проявления главного максимума жесткоцепного компонента в блок-сополимере (рис. 5). Для указанных релаксационных переходов характерны значения U , равные соответственно 102,2 и 118 кДж/моль.

Наконец, на рис. 5 для ПБ – ПА с соотношением компонентов 10 : 90 при повышенных температурах наблюдается еще одна интересная особенность исследуемых полимерных систем: наличие достаточно протяженного плато (примерно в интервале $160–220^\circ$). Данное плато можно связать с наличием пространственной сетки, образованной термоустойчивыми ПА-блоками, которые тождественны по своему функциональному проявлению сетке, образованной химическими узлами. Учитывая это, для флюктуационных сеток из физических узлов можно оценить [8] средние значения ММ отрезков цепей между сшивками по формуле

$$M_c = 3\rho RT/E_\infty = \rho/\Phi_n$$

Здесь Φ – коэффициент, учитывающий неидеальность физической пространственной сетки; E_∞ – разновесный модуль упругости; n – коэффициент, учитывающий концентрацию сивающего агента и функциональность узлов сетки.

Поскольку жесткие ПА-блоки способны образовывать достаточно прочные физические узлы, то чем выше содержание ПА в исследуемом блок-сополимере, чем этих узлов больше и образованная ими физическая сетка устойчивее. Густота пространственной сетки может быть охарактеризована величиной условного равновесного модуля E_∞^0 . Приняв, что для такой пространственной сетки могут быть использованы соотношения кинетической теории высокозластичности, по формуле $E_\infty^0 = 3\rho RT/\bar{M}_c^{(\Phi)}$ можно рассчитать среднее значение ММ отрезка цепи между двумя физическими узлами. Параллельность зависимости $v_1 = f(T)$ оси абсцисс, т. е. постоянство v_1 и динамического модуля E_d , а следовательно и E_∞^0 (ибо при повышенных температурах или при $\omega\tau \ll 1$, где $\tau = \tau_{exp}(U/kT)$, модули упругости E_∞^0 и E_d равны), означает, что существует равновесие между процессами разрушения (под влиянием теплового движения) и восстановления физических узлов в единицу времени, т. е. густота пространственной сетки сохраняется практически неизменной.

Если бы процесс образования новых физических узлов превалировал, скорость v_1 после самого высокотемпературного излома стала бы возрастать. Наоборот, преобладание процессов разрушения физических узлов приводит к уменьшению v_1 после самого высокотемпературного излома. Именно этот случай реализуется (рис. 5, кривые 1–3) при всех других соотношениях компонентов в ПБ – ПА, кроме 10 : 90. Таким образом, только максимальное содержание ПА в блок-сополимере делает физическую сетку устойчивой, позволяя оценить M_c . Так как плотность ПБ – ПА при соотношении компонентов ПБ : ПА = 10 : 90 для указанного интервала температур известна ($\rho = 1,12 \text{ г}/\text{см}^3$), можно подсчитать сначала $E_d = \rho v^2 = 1,6 \text{ ГПа}$, а затем (приравняв E_d и E_∞) $\bar{M}_c = 3\rho RT/E_\infty = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{моль}$ (значение T было взято из середины интервала проявления плато).

На основании результатов изучения релаксационных свойств ПБ – ПА

можно заключить, что характер температурных зависимостей их динамических величин E_d и $\tan \delta$ весьма близок к аналогичным зависимостям для взаимопроникающих полимерных сеток [9]. На электронно-микроскопических снимках структуры блок-сополимеров, содержащих ПБ, относящаяся к нему фаза имеет вид темных пятен на более светлом фоне, характеризующем непрерывную фазу твердого полимера. И в композициях с взаимопроникающими сетками ПБ образует на электронно-микроскопических снимках темную фазу включения, отличающуюся от непрерывной фазы твердого полимера, которая является более светлой, но имеет частицы больших размеров [10].

Блок-сополимеры с компонентами, существенно различающимися по гибкости цепей, позволяют расширить температурный интервал, в котором можно эффективно реализовать поглощение вибраций. За счет ограниченного молекулярного смешения на границах фаз в области промежуточного плато механические потери в несколько раз меньше, чем в областях α -релаксации компонентов. Уровень этого плато можно в определенных пределах регулировать изменением соотношения компонентов в блок-сополимере. Для лучшего поглощения вибраций целесообразно применять блок-сополимеры с частично-совместными компонентами, образующими (как и в случае взаимопроникающих сеток) микрогетерогенную полимерную систему. Хорошее поглощение вибраций обусловлено рассеиванием энергии при трении гибких и жестких макромолекул компонентов блок-сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., 1982. 280 с.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 259 с.
3. Aiwasow A. B., Tchakachow R. B., Zelenew Yu. W. // Plaste und Kautschuk. 1979. B. 26, № 11. S. 15.
4. Kontsky T., Hieh N., Cooper S. T. // J. Polymer Sci. 1970. V. 8. № 3. P. 353.
5. Boyer R. F. // Polymer Engng Sci. 1968. V. 8. № 1. P. 161.
6. Pechhold W., Blasenbrey S., Werner S. // Kolloid Z. 1963. B. 189. № 1. S. 14.
7. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М., 1969. С. 420.
8. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М., 1978. С. 186.
9. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев, 1979. С. 159.
10. Bradford E. B. // Colloidal and Morphological Behavior of Block and Craft Copolymer. N. Y., 1971. P. 21.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт

Поступила в редакцию
16.III.1986

Институт высокомолекулярных соединений при Кабардино-Балкарском государственном университете

Московский текстильный институт им. А. Н. Косыгина

RELAXATIONAL PHENOMENA IN POLYBUTADIENE-POLYARYLATE BLOCK COPOLYMERS

Isaev K. S., Isaev G. K., Mikitaev A. K., Zelenov Yu. V.

Summary

Molecular mobility in polybutadiene-polyarylate block copolymers with various components ratio has been studied under the action of constant and variable mechanical fields. For these copolymers there exist several relaxational regions, their amount is increased with increase of content of the polyarylate component enhancing the structural heterogeneity of samples. Between the main relaxational regions the additional maxima are observed related with molecular mobility on the boundaries of different blocks. For the maximal content of polyarylate (90 weight %) at elevated temperatures the conditional equilibrium modulus of elasticity and the longitudinal sound rate are constant. This fact points out the existence of the stable three-dimensional network formed by physical crosslinks of various types.