

УДК 541.64:547.538.141

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ СТИРОЛА

Берштейн В. А., Егорова Л. М., Гинзбург Л. И.,  
Клепцова Л. Т., Егорова Е. И.

Методом ДСК исследованы температурные зависимости изменения теплоемкости  $\Delta C_p$  в диапазоне 100–500 К привитых сополимеров стирола и бутадиена, а также их смесей с ПС. Обнаружены аномалии проявления основных релаксационных переходов в этих сополимерах, которые объясняют исходя из представления об общей природе  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации. Установлено различие характеристик переходов в зависимости от степени прививки и ММ привитого ПС.

В многокомпонентных полимерных системах передко наблюдаются аномалии проявления релаксационных переходов относительно переходов в соответствующих гомополимерах [1, 2]. Недавно было предложено общее объяснение этих эффектов и, исходя из представления [3–5] о природе  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов в линейных нежесткоцепных полимерах, показана возможность прогнозирования релаксационных аномалий применительно к блок-сополимерам [6, 7].

Известно [8], что ударопрочный ПС (УПС) – композиционный материал, состоящий из непрерывной ПС-фазы (матрицы) и дискретных включений каучуковой фазы. Последняя включает сополимер стирола, привитой на СКД, и свободный (окклюдированный) ПС. Свойства УПС, прежде всего ударная прочность, зависят от количества привитого ПС, его ММР, содержания окклюдиированного ПС в каучуковой фазе и т. д. При равной концентрации СКД ударная прочность УПС значительно выше, чем для механической смеси ПС с СКД.

В настоящей работе методом ДСК исследованы основные переходы в привитых сополимерах стирола и влияние на них способа иницирования реакции прививки.

Исследовали привитые сополимеры стирола на СКД (маки СКД-ПС) с содержанием привитых ПС цепей 11 (образцы I и III) и 60 вес.% (образцы II и IV), а также смеси ПС с СКД и смеси привитого сополимера I с ПС. Привитые сополимеры выделяли путем фракционного осаждения по методике, описанной в работе [9], из УПС, полученного полимеризацией 6%-ного раствора каучука марки СКДП-ПС ( $M_w=1,5 \cdot 10^5$ ) в стироле. Инициирование полимеризации осуществляли термически при 393 К (сополимеры I и II) или в присутствии инициатора – перекиси бензоила (ПБ) при 358 К (сополимеры III и IV). Смеси полимеров приготавливали растворением в бензоле с последующей отгонкой растворителя под вакуумом.

Исследование релаксационных переходов выполняли на калориметре DSC-2 «Perkin – Elmer» по методике, описанной ранее [4–6]. Температурные зависимости изменения теплоемкости  $\Delta C_p(T)$  измеряли в среде азота при 100–500 К и различных скоростях нагревания  $v=5\text{--}40$  град/мин; условия опытов отвечали частотам  $v \approx 10^{-2}\text{--}10^{-1}$  Гц. Определяли ступеньки  $\Delta C_p$  в переходах, в том числе с пересчетом на содержание данного компонента ( $\Delta C_p^*$ ), температуры начала  $T_n$  и середины  $T_a$  (на полувысоте ступеньки  $\Delta C_p$ ) переходов, ширину интервалов переходов  $\Delta T_n$ ,

а также их энергии активации  $Q$  по соотношению [10]: 
$$Q = - \frac{R d \ln v}{d(1/T_n)}.$$
 Точность

оценки температур  $\pm 1^\circ$ , а значений  $\Delta C_p$  и  $Q - 10\%$ . Поскольку при получении УПС температура повышается до 500 К, кривые ДСК получали также при повторном сканировании после нагревания образцов в калориметре до этой температуры и последующего охлаждения со скоростью 320 град/мин.

Характеристики релаксационных переходов в исследованных полимерах по данным ДСК

Полимер	ПС, вес. %	Условия получения	Сканирование, №	$T_H$	$T_P$	$\Delta T_P$	$\Delta C_p$	$\Delta C_p^*$	$Q$ , кДж/моль	$T_H$	$T_P$	$\Delta T_P$	$\Delta C_p$	$\Delta C_p^*$		
				К				Дж/град		К				Дж/град		
				переходы в ПС								переходы в СКД				
ПС	100	—	1	370	373	6	0,32	0,32	420	—	—	—	—	—	—	
СКД	0	—	1	—	—	—	—	—	—	167	169	4	0,51	0,51	—	
Смесь ПС с СКД	11	Растворение в бензоле	1	370	375	10	0,04	0,36	450	—	170	—	—	—	—	
Привитой сополимер I	11	Термическая прививка	1	320	330	18	0,08	0,72	110	166	169	6	0,50	0,55	—	
			2	375	380	9	0,045	0,40	440	—	—	—	—	—	—	
	II	То же	1	328	337	18	0,14	0,40	110	166	169	6	0,17	0,43	—	
III	11	Прививка с ПБ	1	346	360	27	0,10		380	—	—	—	—	—	—	
			2	328	337	18	0,14		—	166	169	6	0,50	0,55	—	
			2	375	379	9	0,18	0,30	—	—	—	—	—	—	—	
	11		1	300	319	35	0,32	2,9	90–100	155	~190	75	0,50	0,55	—	
			2	—	—	—	—	~0	—	—	—	—	—	—	—	
IV	60	То же	1	310	317	15	0,10	0,90	—	—	—	—	—	—	—	
			2	310	326	32	0,44	0,73	~0	160	210	100	0,18	0,45	—	
	25	Растворение в бензоле	1	312	322	20	0,18	0,30	—	—	—	—	—	—	—	
Смеси привитого сополимера I с ПС	50	То же	1	322	327	18	0,07	0,36	—	—	—	—	—	—	—	
			2	372	378	11	0,02		—	—	—	—	—	—	—	
	75	»	1	375	379	9	0,09	0,36	—	—	—	—	—	—	—	
			1	320	327	15	0,06	0,30	—	—	—	—	—	—	—	
			1	377	381	8	0,09		—	—	—	—	—	—	—	
	90	»	2	375	380	10	0,16	0,32	—	—	—	—	—	—	—	
			1	323	333	20	0,07	0,40	105	—	—	—	—	—	—	
			2	374	379	10	0,22		340	—	—	—	—	—	—	
	90		1	323	332	19	0,06	0,29	—	—	—	—	—	—	—	
			2	358	363	10	0,20		—	—	—	—	—	—	—	
			2	357	363	10	0,24	0,27	—	—	—	—	—	—	—	

Примечание. Значения  $T_H$ ,  $T_P$  и  $\Delta T_P$  даны для скорости повышения температуры 20 град/мин; 1 — первое сканирование до 500 К, а 2 и 3 — повторные сканирования сразу и через 20 ч после охлаждения образца.

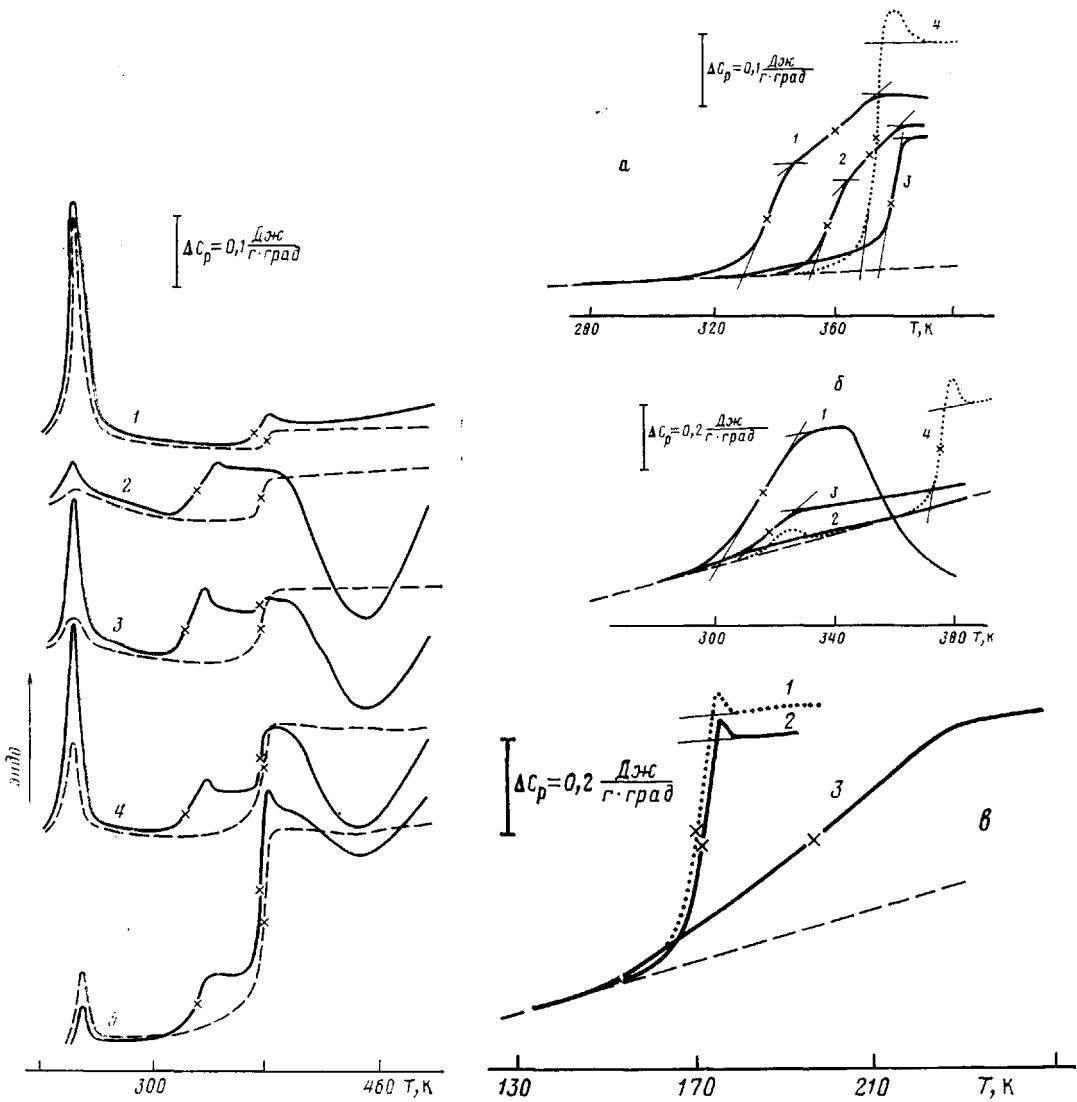


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДСК смеси ПС с СКД (соотношение по весу 11:89) (1), привитого сополимера I с тем же соотношением компонентов (2) и смесей этого сополимера с ПС при общей концентрации цепей ПС 25 (3), 50 (4) и 75 вес.% (5). Сплошные и пунктирные линии – первое и второе сканирование. Скорость повышения температуры 20 град/мин

Рис. 2. Кривые ДСК, полученные при скорости повышения температуры 20 град/мин. а: сополимер II (1–3) и ПС (4) в исходном состоянии (1, 4) и после нагревания до 440 (2) или 500 К (3); б: сополимер III (1–3) и ПС (4) в исходном состоянии (1, 4) и после нагревания до 500 К (2), в том числе с последующей выдержкой при 293 К в течение 20 ч (3); на кривой 4 β-пик получен при отжиге ПС по методике, описанной в работе [4]; в: в области переходов в СКД для чистого СКД (1) и привитых сополимеров I (2) и III (3)

В таблице приведены полученные характеристики переходов в исследованных объектах, а на рис. 1, 2 – некоторые кривые ДСК; температуры  $T_{\alpha}$  указаны крестиками. Параметры переходов для смеси ПС с СКД близки к значениям температур стеклования ( $\alpha$ -переходов) указанных полимеров, что свидетельствует о микрофазовом разделении компонентов, а для привитых сополимеров во многом отличаются от них.

Для сополимера I при первом сканировании от 220 до 500 К характерны значительное снижение  $T_{\alpha}$  в цепях ПС и четырехкратное уменьше-

ние энергии активации перехода  $Q$  (от 450 до 110 кДж/моль); при этом в 2 раза возрастают скачок  $\Delta C_p^*$  и интервал  $\Delta T_n$ . Кроме того, на кривой ДСК сополимера присутствует экзотерма в области 390–500 К, а эндотермический пик при 245–250 К, отвечающий плавлению кристаллитов СКД, в основном вырождается, т. е. степень кристалличности последнего неизначительна (рис. 1, кривые 1, 2). При повторном нагревании сополимера I экзотерма на кривой ДСК исчезает и восстанавливается переход с параметрами, примерно соответствующими переходу для смеси ПС с СКД того же весового состава; фаза СКД в сополимере в отличие от смеси остается практически аморфной.

При большей степени термически инициированной прививки ПС к СКД (сополимер II) для ПС цепей наблюдали два перехода — при 337 и 360 К с энергиями активации ~110 и 380 кДж/моль. При повторном сканировании после нагревания сополимера до 440 К обе ступеньки  $\Delta C_p$  смещаются к высоким температурам, а до 500 К — в основном вырождаются в «нормальную» для ПС крутую ступеньку ( $T_n=379$  К) (рис. 2, а).

Еще большие отличия от кривых ДСК смеси ПС с СКД имеют кривые для сополимеров III и IV, полученных прививкой в присутствии ПБ (таблица, рис. 2, б, в). Здесь переход в цепях ПС наблюдается уже при  $T_n=317$ –319 К,  $T_c$  снижается от 370 до 300–310 К, а  $Q$  — до 90–100 кДж/моль. При этом интервал  $\Delta T_n$  возрастает от 6 до 35 К, скачок  $\Delta C_p^*$  — почти на порядок. Экзотерма в этом случае начинается уже от 340 К. Если термическая прививка ПС к СКД (сополимеры I и II) слабо изменяет параметры низкотемпературного перехода в СКД, то в случае сополимеров III и IV движение в цепях СКД оказывается в разной степени заторможенным (при низких температурах) привитым ПС: переход в них проявляется не при 169 К, а при 190–210 К, причем величина  $\Delta T_n$  повышается от 4–6 до 75–100 К (рис. 2, в).

При повторном нагревании сополимеров III и IV «нормальный» (для ПС) ход кривой ДСК с высокой  $T_n$  и малым  $\Delta T_n$  не восстанавливается. При втором сканировании аномалии теплоемкости в области 300–400 К вообще не наблюдается, а при третьем (после многочасовой выдержки образца при 293 К) вновь появляется ступенька  $\Delta C_p$  при той же  $T_n \approx 320$  К (рис. 2, б).

Поскольку УПС содержит смеси привитого сополимера с ПС, были получены кривые ДСК для смесей сополимера I с ПС в разном соотношении с суммарной концентрацией ПС-цепей в образцах 25, 50, 75 и 90 вес. %. Как видно из рис. 1 и таблицы, введение в образец свободного ПС помимо уменьшения экзотермы приводит к появлению второй, более высокотемпературной ступеньки  $\Delta C_p$ , близкой по положению к  $T_c$  в чистом ПС и возрастающей с повышением количества добавленного ПС. При повторном сканировании (после нагревания до 500 К) смесей сополимера I с ПС на кривых ДСК наблюдается только эта высокотемпературная ступенька  $\Delta C_p$ , примерно равная сумме указанных двух ступенек. Отметим также, что при добавке ПС к привитому сополимеру на кривой ДСК появляется интенсивный пик плавления при 245–250 К, указывающий на более благоприятные условия для кристаллизации СКД; он вновь резко уменьшается только при суммарной концентрации ПС цепей в образце 75 вес. % и более (рис. 1).

Наблюдаемые аномалии релаксационного поведения в привитых сополимерах стирола, как и ранее в блок-сополимерах [6, 7], находят естественное объяснение на основе подтвержденного экспериментально представления об  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходах как о межмолекулярно кооперированном или кинетически независимом соответственно движении одних и тех же участков цепей, близких по величине к статистическому сегменту Куна [3–5]. С этих позиций аномалии проявления релаксационных переходов в многокомпонентных полимерных системах, обусловленные смещением разнородных цепей или уменьшением плотности упаковки сегментов одинаковых цепей, связаны прежде всего с уменьшением и давлением кооперативного характера движения сегментов соседних цепей. Это означает переход от кооперативных актов  $\alpha$ -релаксации к промежу-

точным (по степени кооперативности) релаксационным процессам с энергиями активации  $Q_\beta < Q_i < Q_\alpha$  и в пределе к движению сегментов по механизму аррениусовской  $\beta$ -релаксации, но с преодолением барьеров  $Q^*$ , которые в зависимости от химического строения «соседей» могут совпадать с энергией активации  $Q_\beta$  или отличаться от нее.

Согласно работам [3–5], для линейных нежесткоцепных полимеров энергии активации основных релаксационных переходов (для  $\alpha$ -перехода при низких частотах) связаны соотношениями  $Q_\beta \approx (0,3 \pm 0,05) E_\kappa S + B$  и  $Q_\alpha \approx (4 \pm 1) Q_\beta$ , где  $E_\kappa$  – энергия когезии;  $S$  – количество мономерных звеньев в сегменте Куна данного полимера;  $B$  – барьер внутреннего вращения, равный  $\sim 5\text{--}15$  кДж/моль. Исходя из аррениусового соотношения для частоты перескоков кинетических единиц  $v \approx 10^{13 \pm 2} \exp(-Q/RT)$ , температура  $\beta$ -перехода  $T_\beta(\text{К}) \approx \frac{Q_\beta(\text{кДж/моль})}{0,25 - 0,019 \lg v}$

Если цепи данного полимера смешаны с имородными цепями, а  $\beta$ -переход в тех и других реализуется в существенно разных температурных диапазонах (как, например, в случае ПС и СКД), то сегментальное движение в пределе должно осуществляться по  $\beta$ -механизму при температуре  $T^*$  с энергией активации  $Q^* \approx (0,3 \pm 0,05) \cdot \left( \frac{\delta^2 + \delta_1^2}{2} \right) VS + B$  [6]. Здесь

$\delta$  – параметр растворимости данного полимера, равный  $(E_\kappa/V)^{1/2}$ ;  $V$  – его мольный объем;  $\delta_1$  – параметр растворимости для соседних имородных цепей. Из аррениусового соотношения следует также, что  $T^* \approx Q^* T_\beta / Q_\beta$ .

Параметры растворимости ПС и СКД равны  $\delta \approx 18$  (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> и  $\delta_1 \approx 17$  (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> соответственно [11]. В ПС при скорости нагревания 20 град/мин переходы характеризуются следующими параметрами:  $T_c = -373$  К,  $Q_\alpha \approx 420 \pm 40$  кДж/моль [5],  $T_\beta \approx 300\text{--}330$  К и  $Q_\beta \approx 110 \pm 10$  кДж/моль [4]. Ввиду этого, согласно расчету по приведенным формулам, сегментальное движение в цепях ПС, окруженных цепями СКД, должно осуществляться с параметрами  $Q^* \approx (0,95 - 1) Q_\beta \approx 105 \pm 10$  кДж/моль и  $T^* \approx (0,95 - 1) T_\beta \approx 300\text{--}330$  К. Кроме того, при  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении вследствие уменьшения масштаба актов движения следует ожидать расширения интервала  $\Delta T_n$  [12].

Эти предсказываемые изменения параметров основного перехода в цепях ПС при их смешении с цепями СКД полностью подтверждаются данными, полученными для сополимеров I–IV при первом сканировании (таблица). Аналогичное смещение  $T_n$  наблюдалось для блоков ПС в блок-сополимерах ПС – СКД [13].

Принципиальные отличия наблюдаются в кривых ДСК при повторном сканировании исследуемых сополимеров, полученных при двух разных способах инициирования реакции прививочной полимеризации. Ранее методом ГПХ было показано, что в случае инициирования с помощью ПБ значения ММ привитых ПС цепей ниже, чем в случае термоинициирования [14]. При равной весовой концентрации ПС в сополимере это соответствует увеличению количества цепей ПС, привитых к одной цепи СКД (степени прививки), и приводит к качественным различиям в физико-химических параметрах каучуковой фазы УПС, в частности к увеличению его ударной прочности.

Действительно, в случае сополимеров I и II относительно длинные и редко привитые (по длине цепи СКД) цепи ПС при нагревании образцов до 500 К, очевидно, группируются вместе, и в итоге при втором сканировании наблюдается  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение, т. е. фазовое разделение компонентов привитых сополимеров (рис. 1, 2, a). Кроме того, редко привитые цепи практически не влияют на  $T_c$  СКД (рис. 2, e). Вместе с тем повышение степени прививки на СКД при одновременном снижении ММ привитых цепей ПС (сополимеры III и IV) вызывает торможение сегментального движения в цепях СКД при низких температурах (рост  $T_n$  и  $\Delta T_n$  на рис. 2, e), а при нагревании сополимеров III и IV до 500 К объединения привитых цепей ( $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение) не происходит. Следователь-

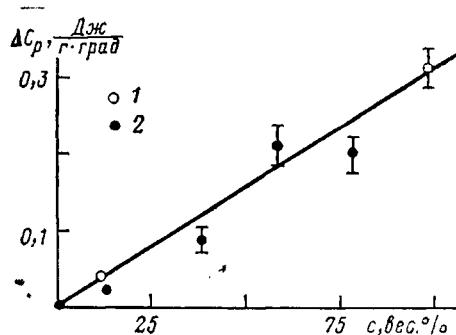


Рис. 3. Зависимость скачка теплоемкости в области температуры стеклования ПС ( $373 \pm 10$  К) от содержания свободного ПС с для смесей ПС с СКД (1) и с сополимером I (2)

но, в этом случае привитые ПС цепи, очевидно, и после тепловой обработки остаются в среде цепей СКД.

Скачок  $\Delta C_p$  при переходе обусловлен размораживанием подвижности — изменением конформации цепей, амплитуд колебаний, возникновением дополнительного свободного объема [15]. Аномально большой рост  $\Delta C_p^*$  для привитых цепей ПС, особенно в сополимере III, по отношению к  $\Delta C_p$  в образцах ПС объясняется, очевидно, тем, что сегментальное движение ПС цепей возникает в высокоподвижной (при  $T \geq 300$  К) среде цепей СКД. Исчезновение явного скачка  $\Delta C_p$  при втором сканировании сополимеров III и IV, охлажденных (закаленных) от 500 до 220 К со скоростью 320 град/мин, может наблюдаться также для  $\beta$ -перехода в гомополимерах и связано с замораживанием высокотемпературных состояний (конформаций, пустот и др.) в закаленных образцах. Выявление  $\beta$ -перехода производится тогда отжигом образцов [4]. На рис. 2, а, б приведены кривые для ПС с  $\beta$ -пиком и без него.

Контрольные опыты, проведенные на СКД с антиоксидантом и без него, показали, что экзотерма на кривых ДСК привитых сополимеров не связана ни с окислительными процессами, ни с кристаллизацией СКД. По-видимому, значительный эффект энерговыделения (снижения энталпии образцов) объясняется здесь относительно неплотной упаковкой цепей в привитых сополимерах, ее улучшением и ростом межмолекулярных взаимодействий при нагревании. В этом плане характерно, что экзотерма проявлялась сильнее в случае сополимеров III и IV с большей степенью прививки. Сходные экзотермические эффекты при  $T > T_b$  по той же причине наблюдались ранее на кривых ДСК предварительно деформированных стеклообразных полимеров, включая ПС [16].

Проведенный анализ позволяет решить практическую важную для УПС задачу — оценить методом ДСК содержание свободного (окклюдированного) ПС в привитом сополимере. Индикатором его присутствия является наличие ступеньки  $\Delta C_p$  в области  $T_c$  ПС уже при первом сканировании образца. Как видно из рис. 3, между величиной этой ступеньки и содержанием свободного ПС в смеси с привитым сополимером (или с СКД) существует линейная зависимость:  $\Delta C_p$  (Дж/г·град)  $\approx 0,0032 c$ , (где  $c$  — содержание свободного ПС, вес. %).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, 439 с.
2. Ношей А., Мак-Грат Д. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 478 с.
3. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. Докл. АН СССР. 1983, т. 269, № 3, с. 627.
4. Берштейн В. А., Егоров В. М. Высокомолек. соед. А. 1985, т. 27, № 11, с. 2440.
5. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 11, с. 2451.
6. Берштейн В. А., Левин В. Ю., Егорова Л. М., Егоров В. М., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г., Грищенко О. Т. Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 11.
7. Берштейн В. А., Левин В. Ю., Егорова Л. М., Егоров В. М., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Макарова Л. И., Мартirosов В. А. Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 12.
8. Бакнелл К. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981. 226 с.
9. Методы исследования ударопрочных полистиролов. Л.: Химия, 1975.
10. Moinihan G., Eastel A., Wilder J., Tucker J. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, № 26; p. 2673.

11. Нестеров А. Е. Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984, т. 1, с. 184.
12. Donth E. Acta Polymerica, 1984, v. 35, № 2, p. 120.
13. Iskandar M., Krause S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 10, № 10, p. 1659.
14. Jenalyw V. D., Noskova N. A., Melnichenko V. I., Bulatova V. M. Polymer Alloys-3. Proc. Symp. L.: Plenum Press, 1983, p. 39.
15. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, с. 44.
16. Берштейн В. А., Егорова В. М., Разгуляева Л. Г., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2278.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
20.VI.1986

## FEATURES OF MANIFESTATION OF RELAXATIONAL TRANSITIONS IN GRAFT COPOLYMERS OF STYRENE

Bershtein V. A., Yegorova L. M., Ginzburg I. I.,  
Kleptsova L. T., Yegorova Ye. I.

### Summary

Temperature dependences of the change of heat capacity  $\Delta C_p$  of graft copolymers of styrene and butadiene and their blends with PS have been studied by DSC method in the 100-500 K range. The anomalies in manifestation of the main relaxational transitions in these copolymers were observed explained from the view-point of the general nature of  $\alpha$ - and  $\beta$ -relaxation. The difference in transitions characteristics was found dependent on the degree of grafting and MM of grafted PS.