

УДК 541.64:539.199

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В *цис*-ПОЛИИЗОПРЕНЕ  
ПО ДАННЫМ СТРУКТУРОЙ РЕЛАКСАЦИИ**

Бартенев Г. М., Карасев М. В.

Температуры релаксационных переходов в *цис*-1,4-полиизопрене, измеренные методами структурной (теплоемкость) и механической релаксации, однозначно соответствуют друг другу и могут быть рассчитаны по формулам релаксационной спектрометрии.

Одним из методов изучения структурной релаксации в полимерах является метод исследования температурной зависимости теплоемкости при заданной скорости нагревания. В одной из работ [1] на кривой теплоемкости полибутадиенметилстирола выше  $T_c$  наблюдался ряд слабых релаксационных  $\lambda$ -переходов, характерных и для спектра внутреннего трения и для спектра времен релаксации, полученных методом механической релаксации. Методы релаксационной спектрометрии в принципе позволяют по данным механической релаксации рассчитывать температуры релаксационных переходов, наблюдаемых при структурной релаксации.

В последнее время методом релаксации напряжения [2, 3] (таблица) для СКИ выше температуры стеклования ( $\alpha$ -перехода) получены дискретный спектр  $\tau_i$  времен релаксации ( $i=1, 2, \dots, n$ ), характеризующих различные физические и химические процессы релаксации, и соответствующие релаксационные константы  $U_i$  и  $B_i$  в уравнении Больцмана — Арренсиуса.

Исследовали слабосшитый СКИ (натуральный каучук) с 3% серы [2, 3], в котором (таблица) наблюдался ряд релаксационных переходов выше температуры стеклования ( $-72^\circ$ ):  $\mu$ -релаксационный переход, связанный с распадом локальных физических узлов, образованных взаимодействием метильных боковых групп,  $\lambda_s$ -переход, связанный с локальными межмолекулярными диполь-дипольными взаимодействиями внутримолекулярно присоединенной серы, группа  $\lambda$ -переходов, связанная с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки и  $\delta$ -группа химических процессов релаксации. Переходы  $\mu$  и  $\lambda_s$  впервые обнаружены в работе [4], а классификация других релаксационных переходов приведена в соответствии с работой [5].

**Частоты  $v_{\text{ЭКВ}}$  и температуры релаксационных переходов  $T_i$  СКИ,  
рассчитанные по релаксационным константам при  $\omega = 3,3 \cdot 10^{-2}$  град/с**

Релаксационный переход	$U_i$ , кДж/моль	$B_i$ , с	$T_i^{\text{ср}}$ , К ( $\tau_i = 10^2$ с)	$C_0$ , К	$v_{\text{ЭКВ}} \cdot 10^4$ , Гц	$T_i$ , К *
$\mu$	49	$1,7 \cdot 10^{-10}$	221	8,3	6,3	214/-
$\lambda_s$	60	$1,15 \cdot 10^{-11}$	245	8,3	6,3	238/243
$\lambda'$	29	$4,4 \cdot 10^{-5}$	246	47	30	219/-
$\lambda''$	29	$2,5 \cdot 10^{-4}$	277	22	24	241/243
$\lambda_1$	34	$2,1 \cdot 10^{-4}$	307	23	23	266/269
$\lambda_2$	34	$1,1 \cdot 10^{-3}$	345	29	18	291/295
$\lambda_3$	34	$5 \cdot 10^{-3}$	400	39	13	318/323
$\lambda_4$	34	$2,3 \cdot 10^{-2}$	476	55	9,5	355/360
$\delta_1$	23	2,5	746	201	2,6	357/360
$\delta_{s_1}$	119	$6,7 \cdot 10^{-14}$	415	12,0	4,4	400/393
$\delta_{s_2}$	126	$6,7 \cdot 10^{-14}$	435	12,5	4,2	417/415
$\delta_c$	153	$3,2 \cdot 10^{-14}$	515	14,4	3,6	493/-

\* В числителе — рассчитанные значения, в знаменателе — экспериментальные данные.

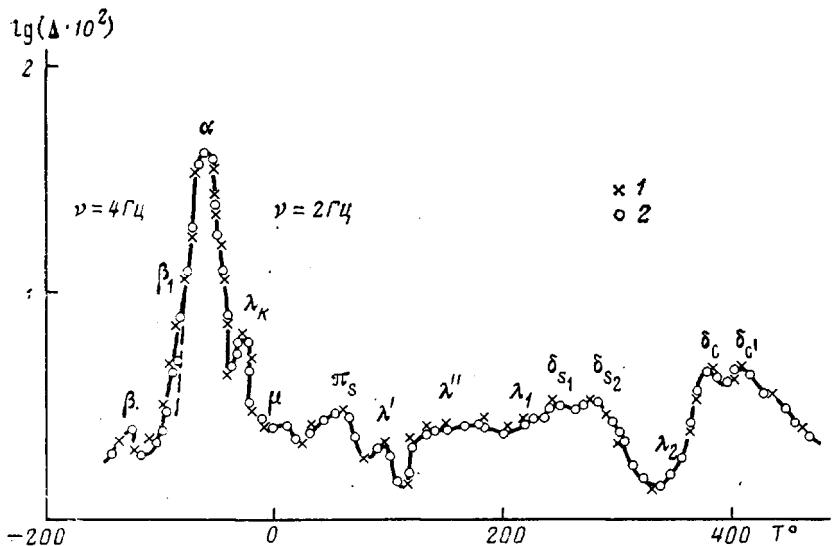


Рис. 1. Полный спектр внутреннего трения сшитого НК – температурная зависимость логарифмического декремента затухания при частоте 4 (ниже) и 2 Гц (выше температуры стеклования): образцов 1 (1) и 2 (2), взятых из одной и той же пластиинки. Измерения проходили при переходе от низкой ( $-150^{\circ}$ ) к высокой температуре ( $460^{\circ}$ )

Релаксационные переходы отчетливо видны на спектре внутреннего трения (рис. 1). Ниже  $\alpha$ -максимума (стеклование) наблюдаются два мелкомасштабных  $\beta$ -перехода, а выше при  $-25^{\circ}$   $\lambda_k$ -максимум, связанный с процессом кристаллизации при температуре максимальной скорости кристаллизации СКИ [2]. Этот максимум от частоты не зависит. Выше температуры  $\lambda_k$ -максимума наблюдается группа релаксационных переходов, указанных в таблице. Их идентификацию проводили по температурам переходов, рассчитанных по формуле

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

где  $U_i$  – энергия активации данного релаксационного процесса;  $B_i$  – коэффициент (предэкспонента в уравнении Больцмана – Аррениуса), полученные из анализа непрерывных и дискретных спектров времен релаксации;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\nu$  – частота;  $c_i$  – безразмерная константа. Для мелкомасштабных процессов ( $\mu$ ,  $\pi_s$ ,  $\delta_{s_1}$ ,  $\delta_{s_2}$  и  $\delta_c$ )  $c_i \approx 1$ . Для  $\lambda$ -переходов и  $\delta_1$ -перехода  $c_i \approx 10$ . Как видно (рис. 1), на нем реализуются все переходы, указанные в таблице, кроме  $\lambda_3$ ,  $\lambda_4$  и  $\delta_1$ , так как их температуры  $T_i$  при частоте  $\nu = 2$  Гц находятся выше  $460^{\circ}$ . Таким образом, данные, полученные из спектров времен релаксации и спектров внутреннего трения, хорошо согласуются между собой.

Шмидер и Вольф [6] для НК с 1,5% серы наблюдали на спектре внутреннего трения ( $\nu = 1-2$  Гц) выше температуры стеклования четыре максимума при  $25$ ,  $65$ ,  $175$  и  $220^{\circ}$ . Хотя эти измерения относятся к 1953 г., до последнего времени они оставались загадочными, а в работе [6] их происхождение вообще никак не объяснялось. Теперь анализ данных таблицы и расчет температур переходов по формуле (1) показывают, что первые два максимума при  $25$  и  $65^{\circ}$  (при  $\nu = 1-2$  Гц) в точности соответствуют  $\mu$ - и  $\pi_s$ -переходам (таблица).

Температурную зависимость теплоемкости  $C_p$  измерили по методу Годовского – Барского [7] при непрерывном повышении температуры со скоростью  $3,3 \cdot 10^{-2}$  град/с. Для выявления тонкой структуры на кривой  $C_p - T$  теплоемкость измеряли через  $2-3^{\circ}$  с точностью  $\pm 0,01$  кДж/кг·град и в широком интервале температур ( $-175 - +175^{\circ}$ ) (рис. 2).

По мнению Вундерлиха и Баура [8] лучшими данными по теплоемко-

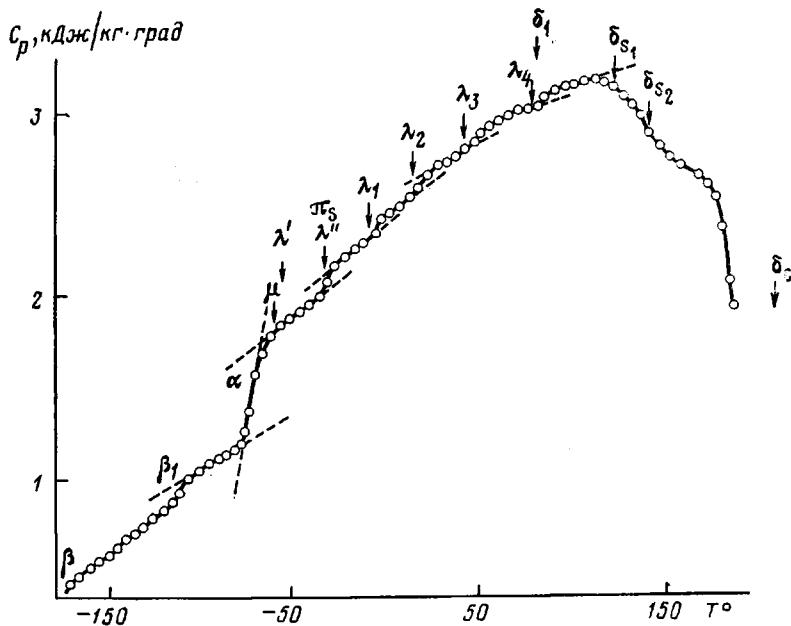


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  спичного НК при скорости нагревания  $w=2$  град/мин

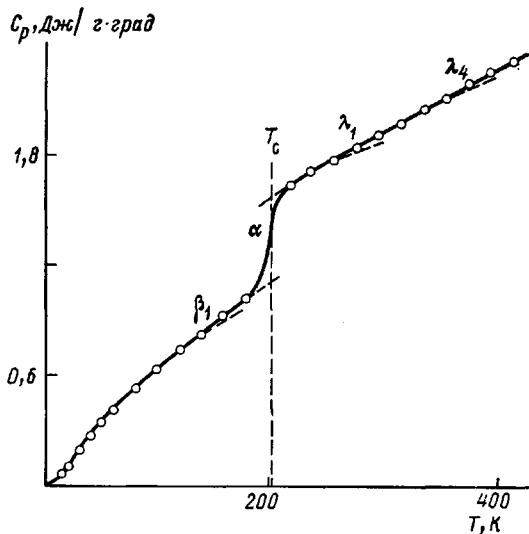


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  НК по данным работ [9, 10]

сти НК можно считать результаты Беккедала и Метесона [9] и Вуда и Беккедала [10]. Главное внимание в этих работах обращалось на изучение скачка теплоемкости при температуре стеклования и на получение математических зависимостей сглаженного температурного хода  $C_p$  ниже и выше  $T_c$ . Эти данные (рис. 3) получены в широком интервале  $-258\text{--}+147^\circ$ , но отличительной их особенностью является то, что измерение теплоемкости проводили через  $20^\circ$  (рис. 3). Это обстоятельство не позволяет обнаружить тонкие структурные переходы, происходящие в температурных интервалах, меньших, чем  $20^\circ$ , в отличие от наших данных (рис. 2), где измерения теплоемкости проводили через  $2\text{--}3^\circ$ .

Рассмотрим теперь результаты, полученные при измерении теплоемкости (рис. 2). Данные по механической релаксации получены нами при относительно малых деформациях, находящихся в области линейной вяз-

коупругости. Предполагается, что релаксационные переходы, возбуждаемые тепловым движением в отсутствие и под действием внешних сил, не вызывают изменений структуры полимера. Поэтому релаксационные переходы, наблюдаемые методами механической (рис. 1, таблица) и структурной релаксации (рис. 2), определяются одними и теми же временами релаксации  $\tau_i$ . Поэтому температуры релаксационных переходов  $T_i$  при структурной релаксации (рис. 2) могут быть рассчитаны по формуле (1) из данных по механической релаксации, если известна эквивалентная частота

$$v_{\text{экв}} = \frac{c_i}{2\pi c_0} w, \quad (2)$$

где  $w$  — скорость нагревания в опытах по измерению температурной зависимости теплоемкости (в нашем случае  $w=3,3 \cdot 10^{-2}$  град/с);  $c_i$  — безразмерная константа, входящая в условие наблюдения максимума потерь ( $2\pi v \tau_i = c_i$ );  $c_0$  — константа, имеющая размерность температуры, определяемая известным соотношением Волькенштейна — Птицына

$$c_0 = \frac{k T_i^2}{U_i}, \quad (3)$$

где  $T_i = T_i^{\text{ст}}$  — температура  $i$ -го перехода при стандартных условиях опыта ( $\tau_i = 10^{+2}$  с).

В таблице приведены рассчитанные значения  $c_0$  для каждого релаксационного перехода и соответствующие эквивалентные частоты  $v_{\text{экв}}$ . По формуле (1) рассчитаны  $T_i$ , при помощи которых можно проанализировать данные на рис. 2. В таблице также приведены  $T_i^{\text{ст}}$ , рассчитанные из уравнения Больцмана — Арениуса при значениях  $U_i$  и  $B_i$ .

На кривой теплоемкости (рис. 2) каждый релаксационный переход характеризуется некоторым скачком теплоемкости. Так, при низких температурах отчетливо наблюдаются  $\beta_1$ -переходы и  $\alpha$ -переход (стеклование) и менее отчетливо  $\beta$ -переход. При этом  $T_\alpha = -70^\circ$  при  $W = 3,3 \cdot 10^{-2}$  град/с ( $\tau_\alpha = 0,5 \cdot 10^2$  с), тогда как стандартная температура структурного стеклования СКИ  $T_c = -72^\circ$ . Скачок теплоемкости при  $T_c$  (рис. 2, 3) имеет одно и то же значение  $\Delta C_p = 0,47 \text{ кДж/кг}\cdot\text{град}$ .

Выше области стеклования наблюдается ряд более слабых, но отчетливо заметных релаксационных переходов (точность измерения равна  $\pm 0,01 \text{ кДж/кг}\cdot\text{град}$ ). Чтобы их идентифицировать, рассчитаем по формуле (1) температуры переходов, указанных в таблице, при эквивалентных частотах  $v = v_{\text{экв}}$ . На рис. 2 стрелками указаны положения рассчитанных температур  $T_i$ . Как видно,  $\mu$ - и  $\lambda'$ -переходы при эквивалентной частоте сдвинуты к более низким температурам и примыкают к области стеклования. Поэтому на кривой теплоемкости их трудно обнаружить. Переходы  $\lambda_s$  и  $\lambda''$  практически совпадают, образуя область заметного скачка теплоемкости. Затем при более высоких температурах переходы  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  и  $\lambda_4$  соответствуют небольшим скачкам теплоемкости. При этом температура  $\lambda_4$ -перехода почти совпадает с температурой  $\beta_1$ -перехода (сверхмедленный процесс физической релаксации сшитого эластомера). Как видно из рис. 3, некоторые из этих переходов наблюдаются и по данным Беккеделя.

Рассчитанные температуры  $\delta_{s_1}$ - и  $\delta_{s_2}$ -переходов, соответствующих распаду полисульфидных и моносульфидных химических поперечных связей, находятся в области, где происходит распад химической структуры спицового СКИ и возникают тепловые эффекты химических реакций.

Из приведенных данных следует, что исследование структурной релаксации СКИ приводит к тем же релаксационным переходам, которые наблюдаются методами механической релаксации. Температуры структурных и механических релаксационных переходов с удовлетворительной точностью согласуются между собой и могут быть рассчитаны по формулам релаксационной спектрометрии.

Авторы выражают М. В. Лазаренко благодарность за помощь в измерении теплоемкости исследуемого СКИ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазаренко М. В. // Высокомолек. соед. А, 1985. Т. 27. № 2. С. 405.
2. Бартенев Г. М., Карапев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 582.
3. Бартенев Г. М., Карапев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2217.
4. Бартенев Г. М., Карапев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1782.
5. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
6. Schmieder K., Wolf K. // Kolloid Z. B. 1953. V. 134. № 2. S. 149.
7. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. // Пласт. массы. 1965. № 7. С. 12.
8. Вундерлих Б., Баур Г. Темплоемкость линейных полимеров. М., 1972. 238 с.
9. Bekkedahl N., Matheson H. // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1935. V. 15. № 3. P. 503.
10. Wood L. A., Bekkedahl N. // Polymer Letters. 1967. V. 5. № 1. P. 169.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23.VII.1985

## RELAXATIONAL TRANSITIONS IN *cis*-POLYISOPRENE FROM THE DATA OF STRUCTURAL RELAXATION

Bartenev G. M., Karasev M. V.

### Summary

The correlation between mechanical relaxation (internal friction spectra) and structural relaxation (heat capacity) of *cis*-1,4-polyisoprene is analysed for the wide temperature range including glassy, transitional and rubber-like states.