

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИБУТАДИЕНЕ И ПОЛИБУТАДИЕНМЕТИЛСТИРОЛАХ

Бартенев Г. М., Тулинова В. В.

Методами механической релаксации исследованы релаксационные переходы в полибутадиене и его сополимерах с метилстиролом в интервале $-150\text{--}+350^\circ$. В этом интервале наблюдалось до семнадцати переходов различной природы, большинство из которых связано с бутадиеновой компонентой в сополимерах. Процесс стеклования и некоторые специфические для сополимеров процессы релаксации зависят от наличия в макромолекулах метилстирольной компоненты.

Так как многие сополимеры не имеют строгого статистического чередования в полимерной цепи звеньев А и В и характеризуются микроблочным строением с последовательностями звеньев А и В порядка размеров сегмента [1], в сополимерах должна проявляться индивидуальность звеньев А и В. В связи с этим цель настоящей работы — выяснить роль бутадиеновых звеньев в релаксационных явлениях, наблюдавшихся в полибутадиене (ПБ) и в сополимерах бутадиена с метилстиролом.

Данные о релаксационных переходах в бутадиенметилстирольных эластомерах СКМС-10 и СКМС-30 с 10 и 30% звеньев метилстирола имеются в работах [2–7]. Поэтому основное внимание в экспериментальной части работы было уделено ПБ, для которого применены методы релаксационной спектрометрии (релаксации напряжения, спектры внутреннего трения). Промышленный ПБ марки СКБ представляет собой нерегулярный полимер, в цепях которого имеется 34% 1,4-звеньев и 66% 1,2-звеньев, тогда как регулярный ПБ марки СКД почти целиком состоит из 1,4-звеньев. Их стандартные температуры стеклования равны соответственно -63 (наши данные) и -110° , тогда как экстраполяция T_c бутадиенметилстирольных эластомеров к содержанию метилстирольных звеньев, равному нулю, дает $T_c = -85^\circ$, что занимает промежуточное положение между двумя марками ПБ. Поэтому учитывая, что СКБ, как и СКМС-10 и СКМС-30, является некристаллизующимся эластомером, ему было дано предпочтение.

Исследовали слабоспиртный СКБ методом релаксации напряжения от -30 до 300° на релаксометре растяжения и методом свободных затухающих колебаний от -150 до 350° на двух типах крутильных маятников. Образцы брали из одной и той же пластины, вулканизованной по стандартной рецептуре с 2% серы.

По длительным изотермам релаксации напряжения при деформации растяжения в области линейной вязкоупругости (50% растяжения) определяли дискретный спектр времен релаксации τ_i по известным методам расчета [2]. Выше T_c наблюдаются $n=11$ релаксационных процессов ($i=1, 2, \dots, n$). Значения коэффициента B_i и энергии активации U_i в уравнении Больцмана — Аррениуса $\tau_i = B_i \exp(U_i/kT)$ приведены в таблице, а отдельные релаксационные процессы обозначены в соответствии с классификацией обычно принятой в релаксационной спектрометрии [2].

На спектрах внутреннего трения (рис. 1–3) наблюдаются релаксационные переходы выше и ниже температуры механического стеклования T_a . Как и для других эластомеров [3–5, 8], α - и β -переходы расщепляются на два перехода (α и α_1 , β и β_1), что связано с существованием двух аморфных структур в эластомерах. Аналогично для кристаллизующихся эластомеров характерны две близкие температуры кристаллизации [9]. Для эластомеров значения коэффициентов B_i с точностью $\pm 20\%$ составляют: для β -переходов $2 \cdot 10^{-13}$ и для α -переходов $5 \cdot 10^{-12}$ с. Учитывая это, были рассчитаны по известным температурам переходов и частотам энергии активации U_i указанных процессов релаксации по уравнению

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

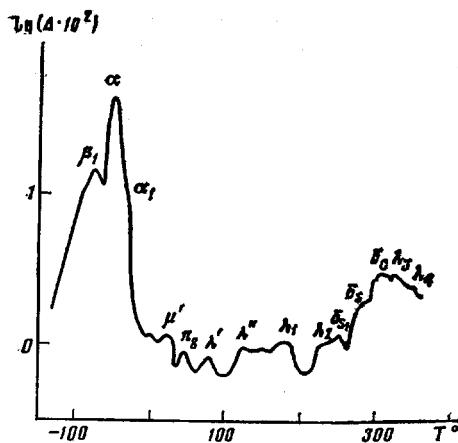


Рис. 1

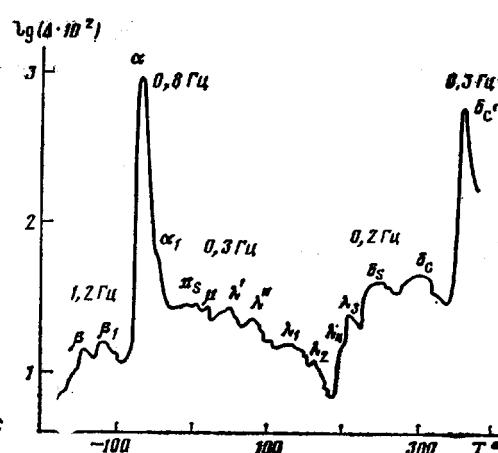


Рис. 2

Рис. 1. Спектр внутреннего трения спицового СКБ (2% S), полученный на горизонтальном крутильном маятнике методом свободных затухающих колебаний при частотах 5 Гц (ниже T_c), 3,5 Гц при температуре механического стеклования, 2 Гц (выше T_c). Образец с упругой молибденовой подложкой

Рис. 2. Спектр внутреннего трения спицового СКМС-10 (2% S), полученный на вертикальном обратном крутильном маятнике при различных частотах

где ν — частота; c_i — константа, определяющая температурное положение максимума механических потерь на спектре внутреннего трения для i -го релаксационного процесса ($2\pi\nu T_c = c_i$) и равная, согласно работе [2], единице для β -переходов и 10 для α -переходов. Результаты расчета отражены в таблице.

Главное внимание в настоящей работе уделялось релаксационным переходам выше температуры стеклования T_c , релаксационные константы которых определены методом релаксации напряжения (для спицовых СКМС-10 и СКМС-30 приведены наиболее вероятные значения B_i и U_i из работ [3–7]). В таблице представлены температуры всех переходов T_i , рассчитанные при частоте $\nu=1$ Гц.

Релаксационные переходы в СКБ и его сополимерах (СКМС-10 и СКМС-30) и соответствующие релаксационные константы B_i и U_i

Переход	T_i° ($\nu=1$ Гц)	B_i , с	U_i , кДж/ моль	T_i° ($\nu=1$ Гц)	B_i , с	U_i , кДж/ моль	T_i° ($\nu=1$ Гц)	B_i , с	U_i , кДж/ моль
	СКБ ($T_c = -63^{\circ}$)			СКМС-10 ($T_c = -75^{\circ}$)			СКМС-30 ($T_c = -56^{\circ}$)		
β	-137	$2 \cdot 10^{-13}$	31	-144	$2 \cdot 10^{-13}$	30	-135	$2 \cdot 10^{-13}$	31,5
β_1	-100	$2 \cdot 10^{-13}$	40	-119	$2 \cdot 10^{-13}$	36	-85	$2 \cdot 10^{-13}$	43
α	-54	$5 \cdot 10^{-12}$	48 *	-66	$5 \cdot 10^{-12}$	45,5 *	-46	$5 \cdot 10^{-12}$	50 *
α_1	-30	$5 \cdot 10^{-12}$	53 *	-46	$5 \cdot 10^{-12}$	50 *	-37	$5 \cdot 10^{-12}$	52 *
μ	21	$1,1 \cdot 10^{-10}$	51,5	51	$3,5 \cdot 10^{-12}$	66	51	$3,5 \cdot 10^{-12}$	66
π_s	50	$1 \cdot 10^{-11}$	63	50	$1 \cdot 10^{-11}$	63	50	$1 \cdot 10^{-11}$	63
λ'	76	$5 \cdot 10^{-8}$	50	83	$7 \cdot 10^{-8}$	50	76	$5,1 \cdot 10^{-8}$	50
λ''	123	$4 \cdot 10^{-7}$	50	117	$3,1 \cdot 10^{-7}$	50	112	$2,5 \cdot 10^{-7}$	50
λ_1	149	$1 \cdot 10^{-6}$	50	142	$0,8 \cdot 10^{-6}$	50	142	$0,8 \cdot 10^{-6}$	50
λ_2	199	$4,5 \cdot 10^{-6}$	50	187	$3,2 \cdot 10^{-6}$	50	187	$3,2 \cdot 10^{-6}$	50
λ_3	284	$3,2 \cdot 10^{-5}$	50	276	$2,7 \cdot 10^{-5}$	50	290	$3,6 \cdot 10^{-5}$	50
λ_4	353	$6,3 \cdot 10^{-7}$	76,5	430	$3 \cdot 10^{-4}$	50	225	$1,4 \cdot 10^{-7}$	67
λ_5	—	—	—	690	$3 \cdot 10^{-3}$	50	234	$2,2 \cdot 10^{-8}$	76
λ_6	—	—	—	—	—	—	320	$3,1 \cdot 10^{-7}$	76
δ_1	394	$2,8 \cdot 10^{-7}$	86	442	$2,2 \cdot 10^{-6}$	80	442	$2,2 \cdot 10^{-6}$	80
δ_s	260	$6,6 \cdot 10^{-14}$	126	260	$6,6 \cdot 10^{-14}$	126	260	$6,6 \cdot 10^{-14}$	126
δ_c	305	$3,3 \cdot 10^{-14}$	140	329	$3,3 \cdot 10^{-14}$	146	317	$3,3 \cdot 10^{-14}$	143

* U_{α} и U_{α_1} приведены при указанных температурах (при $T_c U_{\alpha} = 56$ (СКБ), 53 (СКМС-10) и 58 кДж/моль (СКМС-30); точность значений $U_i \pm 2$ кДж/моль).

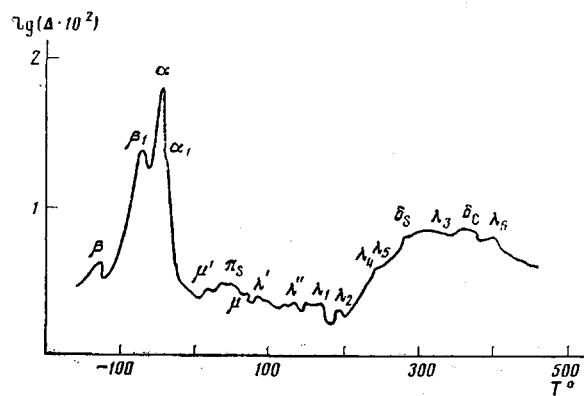


Рис. 3

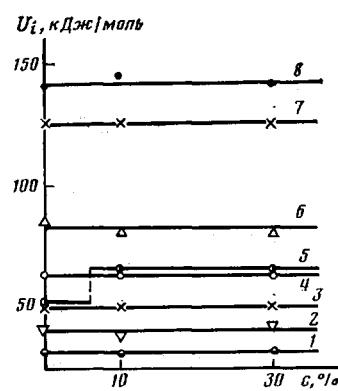


Рис. 4

Рис. 3. Спектр внутреннего трения спицового СКМС-30 (2% S), полученный на горизонтальном крутильном маятнике при частотах 3 (ниже T_g) и 2 Гц (выше T_g) на образце с упругой молибденовой подложкой

Рис. 4. Энергия активации U_i различных релаксационных процессов в зависимости от содержания с метилстирольных звеньев в бутадиеновых сополимерах: 1 - β , 2 - β_1 , 3 - β' , 4 - λ'' , 5 - λ_1 , 6 - λ_2 , 7 - λ_3 -переход, 8 - π_s -переход

В бутадиенметилстирольных сополимерах μ -переход объясняется существованием локальных ван-дер-ваальсовых узлов молекулярной сетки, образованных взаимодействием фенильных боковых групп C_6H_5 соседних цепей [10]. При температуре μ -перехода происходит распад этих относительно слабых физических узлов. Следует иметь в виду, что ниже T_μ только часть боковых привесков образует физические узлы, другая часть находится в свободном состоянии, совершая вращательное движение около поперечной оси полимерной цепи. Свободные боковые привески в стеклообразном состоянии при низких температурах ответственны за γ -переходы, связанные с замораживанием вращательных движений.

π_s -переход наблюдался в работе [11] в спицом серой *цикло*-1,4-полиизопрене. Этот переход объясняется присутствием внутримолекулярно химически связанный серы [1] (немостичная сера), образующей между полимерными цепями диполь-дипольные физические узлы молекулярной сетки.

Группа λ -переходов [2-7] с относительно малой энергией активации U_i и большими коэффициентами B_i , связана с существованием надсегментальных микроструктур флуктуационного происхождения. Такие микроструктуры представляют собой микрообъемные полифункциональные физические узлы молекулярной сетки с различными относительно большими временами жизни.

Сверхмедленный физический релаксационный δ_1 -процесс наблюдается только в спицом полимере [12] и связан с существованием химической пространственной сетки. Вулканизационная сетка представляет собой неравномерно спицую систему с микрообластями с более плотно спицой структурой. В деформированном образце перемещение этих микроструктур в процессе релаксации происходит крайне медленно.

Процессы δ_s и δ_c -релаксации являются химическими процессами релаксации, так как связаны с термофлуктуационным распадом химических поперечных сульфидных связей и слабых химических связей C-C в цепях полимера.

В работе [11] в спицом *цикло*-1,4-полиизопрене наблюдалось расщепление δ_s -процесса на два перехода с тем же самым значением $B_i = 6,6 \cdot 10^{-14}$ с и близкими энергиями активации 126 и 119 кДж/моль. На спектрах (рис. 1) максимум δ_s соответствует первому, а максимум δ_{s_1} – второму δ_s -процессу.

Расчеты позволили идентифицировать происхождение максимумов на спектрах СКМС-10 (рис. 2) и СКМС-30 (рис. 3) [3-5]. (Расщепление максимума- δ_s не наблюдалось.) Таким образом, можно сделать вывод, что данные, полученные методом релаксации напряжения и методом свобод-

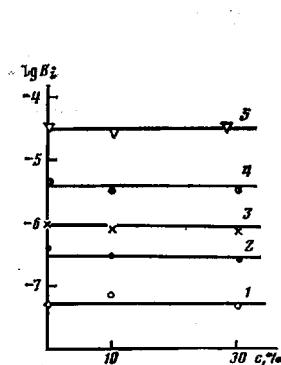


Рис. 5

Рис. 5. Коэффициент B_i λ -переходов в зависимости от содержания с метилстирольных звеньев в бутадиеновых сополимерах: 1 — λ' , 2 — λ'' , 3 — λ_1 , 4 — λ_2 , 5 — λ_3 -переход

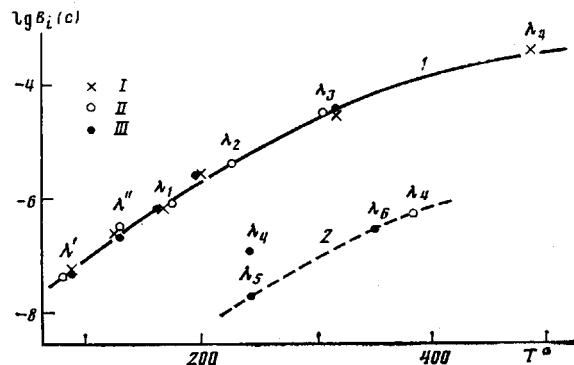


Рис. 6

Рис. 6. Корреляция между логарифмом коэффициента B_i и температурами переходов T_i λ -процессов (при частоте 2 Гц); 1 — кривая, относящаяся к бутадиеновой части, 2 — к метилстирольной части сополимеров СКМС-10 (I), СКБ (II) и СКМС-30 (III)

ных затухающих колебаний для ПБ и его сополимеров, хорошо согласуются между собой.

Проанализируем влияние бутадиеновой компоненты в сополимерах на релаксационные переходы. Из табл. 1 видно, что число релаксационных переходов, за исключением группы λ_4 , λ_5 и λ_6 -переходов одинаково как для гомополимера, так и для сополимеров. Как видно из рис. 4, в пределах точности измерения, энергии активации β - и β_1 -процессов одинаковы для трех исследуемых полимеров. Отсюда следует, что эти релаксационные процессы связаны с присутствием в сополимерах бутадиеновых звеньев. То же самое можно сказать о группе λ -переходов, которые характеризуются одной и той же энергией активации и одинаковыми значениями в пределах точности измерения ($\pm 20\%$) коэффициентами B_i (рис. 5). Температуры этих переходов T_i (таблица) для трех полимеров практически совпадают.

Данные ИК-спектроскопии [13, 14] подтверждают вывод о том, что ряд релаксационных переходов в ПБ и его сополимерах определяется вкладом бутадиеновых звеньев в формирование надсегментальных микроструктур.

Вероятно, роль бутадиеновых звеньев важна и для процесса присоединения серы в ходе вулканизации (по двойным связям C=C). Вначале остановимся на λ_s -процессе релаксации. Локальные физические узлы, образованные диполь-дипольными связями между немостично присоединенной серой, очевидно, имеют ту же природу, что и в ПБ. Поэтому энергия активации U_i и B_i , а также температура перехода этого релаксационного процесса одинаковы для гомополимера и его сополимеров.

Что касается мостичной серы, образующей химические узлы вулканизационной сетки, то природа их распада (δ_s -переход) одинакова для бутадиена и его сополимеров. Примерно та же ситуация наблюдается и для δ_s -перехода. Энергия активации (рис. 4) отличается незначительно и наиболее вероятное значение $U_i=143 (\pm 3)$ кДж/моль.

Процесс δ_1 -релаксации по своим параметрам мало отличается при переходе от ПБ к сополимерам (таблица). Это значит, что микронеоднородная структура химической сетки во всех случаях сильно не отличается друг от друга.

Существенное различие между ПБ и сополимерами наблюдается для α -переходов, μ -процесса и группы самых медленных λ -процессов (λ_4 , λ_5 и λ_6).

Как видно из таблицы, температуры α - и α_1 -переходов и энергий активации заметно различаются для исследуемых полимеров, что свидетельствует о роли не только бутадиеновой части, но и метилстирольной части сополимеров. На температуру механического T_α и структурного T_c стеклования влияет не только микроструктура бутадиеновой части, но и присутствие метилстирольных звеньев, уменьшающих гибкость цепи и увеличивающих межмолекулярное взаимодействие. Из таблицы и рис. 4 следует, что энергии активации μ -процесса в сополимерах значительно больше, чем в ПБ. Сильно различаются и коэффициенты B_i . Это свидетельствует о различных причинах появления μ -процесса в указанных случаях. В случае сополимеров локальные физические узлы возникают из-за взаимодействия групп C_6H_5 более сильного, чем взаимодействие боковых групп $CH=CH_2$ в ПБ. Вероятно, следовало ожидать, что в сополимерах должны иметь место два μ -перехода: один, связанный с бутадиеновой, а другой — с метилстирольной частью. Четко эти процессы не разрешаются в наших опытах, хотя на рис. 3 для СКМС-30 при температуре ниже λ_s -перехода наблюдается слабый μ' -максимум. Расчет температуры μ -максимума, характерного для ПБ при $v=2$ Гц, дает $T_\mu=30^\circ$, что близко μ' -максимуму (рис. 3), для которого $T_\mu=20^\circ$.

Следует отметить сложное поведение группы самых медленных процессов λ -релаксации. Так, у ПБ наблюдается только один λ_4 -процесс, у СКМС-10 λ_4 - и λ_5 -процессы, а у СКМС-30 все три. Хотя эти процессы обозначены для различных полимеров одинаково, их происхождение различно. Понять ситуацию помогает рис. 6, из которого видно, что для всех трех полимеров коэффициенты B_i первых пяти λ -процессов ложатся на единую зависимость. На эту же зависимость ложатся значения B_i для λ_4 - и λ_5 -переходов в случае СКМС-10. Что касается λ_4 -перехода в СКБ и λ_4 -, λ_5 - и λ_6 -переходов в СКМС-30, они сильно выпадают из этой зависимости. Очевидно, что самый простой случай имеет место в СКМС-10. Его бутадиеновая часть по сравнению с СКБ состоит из более регулярных бутадиеновых звеньев, способных образовывать упорядоченные структуры, микрообъемы больших размеров, что вообще характерно и для регулярных гомополимеров [15].

В СКБ, вероятно, в цепи есть звенья со структурой, способствующей образованию долгоживущих микрообластей и соответственно появлению λ_4 -перехода. В СКМС-30, согласно работе [3], λ_5 - и λ_6 -переходы объясняются существованием структурных микрообластей, состоящих из метилстирольных звеньев, а λ_4 -переход — микрообластей смешанного состава из бутадиеновых и метилстирольных звеньев. На рис. 6 B_i для λ_4 -перехода занимает промежуточное положение между B_i характерных для бутадиеновых звеньев (кривая 1) и B_i — характерных для метилстирольных звеньев (кривая 2).

ЛИТЕРАТУРА

- Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., 1972. 392 с.
- Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
- Бартенев Г. М., Ботуров К., Ревякин Б. И., Лялина Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 309.
- Bartenev G. M., Lazorenko M. V. // Plaste und Kautschuk. 1985. B. 32. № 5. S. 168.
- Bartenev G. M., Schut N. I. // Acta Polymerica. 1985. B. 36. № 5. S. 278.
- Бартенев Г. М., Килимник О. В., Айвазов А. Б., Лялина Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 792.
- Ревякин Б. И., Лялина Н. М. // Применение новых методов исследования и испытания для повышения качества резиновых материалов. Вып. 9. М., 1983. С. 115.
- Бартенев Г. М., Карасев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 582.
- Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чебурнина Г. Д., Гармашов Е. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 774.
- Бартенев Г. М., Шут Н. И., Лазоренко М. В., Дущенко В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 463.
- Бартенев Г. М., Карасев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1782.
- Bartenev G. M., Revyakin B. I., Ljalina N. M. // Acta Polymerica. 1985. B. 36. № 2. S. 331.

13. Соколова Л. В., Николаева О. А., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1544.
14. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Николаева О. А., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 352.
15. Акопян Л. А., Зобина М. В., Баргунев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 58.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
29.XI.1985

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLYBUTADIENE AND POLYBUTADIENE METHYLSTYRENES

Bartenev G. M., Tulinova V. V.

Summary

The relaxational transitions in polybutadiene and copolymers of butadiene with methylstyrene have been studied by mechanical relaxation methods in the -150-350° range. In this range up to 17 transitions of various nature are observed, most of them are related with the butadiene component of copolymers. Glass transition and some specific for copolymers relaxational processes depend on the presence of the methylstyrene component in macromolecules.