

УДК 541.64:539.199

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ПОЛИБУТАДИЕНАКРИЛОНИТРИЛАХ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ
СТЕКЛОВАНИЯ**

Бартенев Г. М., Баглюк С. В., Тулинова В. В.

Методами механической и структурной релаксации исследованы релаксационные переходы в ПБ и его сополимерах с акрилонитрилом в интервале температур $-170 - +450^\circ$. Выше T_c наблюдали трипнадцать релаксационных переходов различной природы, большинство из которых связано с бутадиеновой компонентой в сополимерах. Акрилонитрильная компонента приводит к релаксационному процессу ПН, связанному с подвижностью диполь-дипольных поперечных связей, и оказывает влияние на T_c и температуру химического распада.

Обычно сополимеры не характеризуются чисто статистическим распределением звеньев в полимерной цепи [1]. Поэтому в сополимерах должна проявляться, в частности в релаксационных явлениях, более четко индивидуальность звеньев А и В. Цель работы — выяснить роль бутадиеновых и акрилонитрильных звеньев в релаксационных явлениях, наблюдавшихся методами релаксационной спектрометрии в ПБ и в сополимерах бутадиена с акрилонитрилом.

Исследовали непрерывные и дискретные спектры времен релаксации, спектры внутреннего трения и теплоемкость атактического ПБ марки СКБ, в цепях которого содержится 34% 1,4-звеньев и 66% 1,2-звеньев, и сополимеров СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКН-50, содержащие соответственно 18, 26, 40 и 50% нитрильных звеньев. Исследовали слабо спищие образцы (вулканизованные по стандартной рецептуре с 2% серы).

Релаксационные спектры получали методом релаксации напряжения [2] на релаксометре растяжения в интервале температур $-50 - +200^\circ$. Спектры внутреннего трения получали методом свободных затухающих колебаний [3-5] в интервале температур $-170 - +450^\circ$ на крутильных маятниках двух типов: вертикальном и горизонтальном. Температурную зависимость теплоемкости измеряли методом Годовского — Барского [6]. Все наблюдаемые релаксационные переходы и спектры времен релаксации хорошо воспроизводились при повторных испытаниях аналогично результатам и для других эластомеров [6]. Кроме того, все данные о релаксационных переходах хорошо воспроизводились различными методами и на различных релаксометрах при измерениях различными операторами.

На рис. 1 представлена зависимость T_c от содержания нитрильных звеньев. T_c для ПАН взята из работы [7]. Другие данные для сополимеров и СКБ на рис. 1, взятые из различных литературных источников, приведены в одной из наших работ [8]. Из рис. 1 следует, что зависимость для T_c имеет нелинейный характер, и экстраполяция этой зависимости на ось ординат дает для атактического ПБ значение $T_c = -55^\circ$, что близко к табличным значениям для СКБ ($T_c = -50^\circ$).

Из данных по релаксации напряжения для сополимеров СКН-50 [9], СКН-26 [10], СКБ [11] следует, что выше T_c наблюдаются 13 различ-

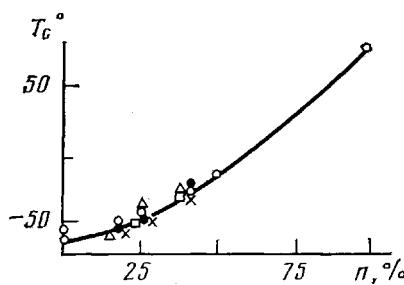


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от содержания нитрильных звеньев n в полибутадиенакрилонитрилах. Точки — данные, взятые из работ [7, 8]

Таблица 1

Релаксационные константы B_i и U_i физических и химических процессов релаксации

Мак- сумум, №	Релакс- ационные процессы	B_i , с	$U_i \pm 2$, кДж/моль					Метод
			СКБ	СКН-18	СКН-26	СКН-40	СКН-50	
1	β	$2 \cdot 10^{-13}$	31	31	31	36	32	Спектры внутрен- него трения
2	β_1	$2 \cdot 10^{-13}$	39	38,5	38	43	42	
3	α (при $v=1$ Гц)	$5 \cdot 10^{-12}$	52	52,5	53,5	57	60	
4	$\mu_{\text{ПВ}}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	51	50	51,5	51,5	51,5	Релаксация напряжения
5	π_s	$1,0 \cdot 10^{-11}$	63	61	63	61	63	
6	δ_s	$6,6 \cdot 10^{-14}$	126	126	126	126	126	
7	δ_c	$3,3 \cdot 10^{-14}$	140	145	142	151	152	

ных релаксационных процессов. Из них два — химические процессы релаксации: δ_s -процесс, связанный с распадом поперечных химических связей вулканизационной сетки, и δ_c -процесс, связанный с распадом слабых связей С—С в полимерных цепях.

Непосредственно выше T_c наблюдаются два процесса релаксации: $\mu_{\text{ПВ}}$, который связан с распадом физических узлов, образованных взаимодействием боковых групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиеновых звеньев, и π_s , который объясняется распадом диполь-дипольных поперечных связей между участками полимерных цепей с внутримолекулярно химически связанный серой. Значения релаксационных констант — энергии активации U_i и предэкспоненты B_i в уравнении Больцмана — Аррениуса для этих процессов приведены в табл. 1.

В интервале температур между этими и химическими процессами релаксации находится ряд медленных физических процессов релаксации, к которым относится прежде всего группа λ -переходов, связанных с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки. Эти узлы представляют собой различного типа ассоциаты связанных сегментов с различными временами жизни [2, 4, 9–11]. Для исследуемых полимеров наблюдалось до семи λ -переходов, для которых в табл. 2 приведены релаксационные константы U_i и B_i .

Сверхмедленный физический процесс релаксации δ_1 наблюдается только для сшитых эластомеров и объясняется микронеоднородным строением вулканизационной сетки (подвижностью более плотно «зашитых» участков химической сетки).

Специфический для бутадиен-нитрильных эластомеров π_N -процесс релаксации обнаружен в работах [2, 12]. Установлено, что этот процесс связан с распадом диполь-дипольных поперечных связей, образованных полярными CN-группами в нитрильных звеньях сополимеров. Соответствующие релаксационные константы приведены в табл. 2. Для СКБ этот процесс отсутствует.

На рис. 2 приведены полные спектры внутреннего трения для сшитых образцов СКБ, СКН-26 и СКН-50, полученные на вертикальном обратном крутильном маятнике. Точность измерений логарифмического дикремента затухания Δ , составляющая $\pm 10^{-3}$, обеспечивает надежное разрешение максимумов на спектре внутреннего трения.

На спектре внутреннего трения главный максимум соответствует α -процессу релаксации, связанному с сегментальной подвижностью. Все максимумы справа от α -максимума идентифицированы нами путем расчета температур T_i соответствующих переходов по уравнению

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

Таблица 2

Релаксационные константы B_i и U_i медленных физических процессов релаксации по данным релаксации напряжения (СКБ, СКН-26, СКН-50) и по данным спектров внутреннего трения (СКН-18, СКН-40)

Максимум, №	Релаксационные процессы	B_i , с	U_i , кДж/моль	B_i , с	U_i , кДж/моль	B_i , с	U_i , кДж/моль	B_i , с	U_i , кДж/моль	B_i , с	U_i , кДж/моль
		СКБ		СКН-18		СКН-26		СКН-40		СКН-50	
8	λ'	$5,0 \cdot 10^{-8}$	50	—	—	$3,0 \cdot 10^{-10}$	60	—	—	$4,0 \cdot 10^{-10}$	60
9	λ''	$4,0 \cdot 10^{-7}$	50	$2,5 \cdot 10^{-9}$	60	$3,1 \cdot 10^{-9}$	60	$1,4 \cdot 10^{-9}$	60	$4,0 \cdot 10^{-9}$	60
10	λ'''	—	—	$2,5 \cdot 10^{-8}$	60	$4,2 \cdot 10^{-8}$	60	$8,9 \cdot 10^{-9}$	60	—	—
11	λ_1	$1,0 \cdot 10^{-6}$	50	$3,2 \cdot 10^{-7}$	60	$2,2 \cdot 10^{-7}$	60	$2,3 \cdot 10^{-7}$	60	$1,3 \cdot 10^{-7}$	60
12	λ_2	$4,5 \cdot 10^{-6}$	50	$1,6 \cdot 10^{-6}$	60	$2,0 \cdot 10^{-6}$	60	$2,1 \cdot 10^{-6}$	60	$2,2 \cdot 10^{-6}$	60
13	λ_3	$3,2 \cdot 10^{-5}$	50	$1,4 \cdot 10^{-5}$	60	$7,0 \cdot 10^{-5}$	60	$2,3 \cdot 10^{-5}$	60	$4,5 \cdot 10^{-5}$	60
14	λ_4	$6,3 \cdot 10^{-7}$	76	—	—	—	—	—	—	—	—
15	δ_1	$2,8 \cdot 10^{-7}$	86	$0,8 \cdot 10^{-5}$	67	$3,5 \cdot 10^{-5}$	67	$3,5 \cdot 10^{-5}$	67	$3,5 \cdot 10^{-5}$	67
16	π_N	—	—	$4,0 \cdot 10^{-10}$	90	$1,0 \cdot 10^{-10}$	92	$1,0 \cdot 10^{-9}$	90	$1,0 \cdot 10^{-9}$	88

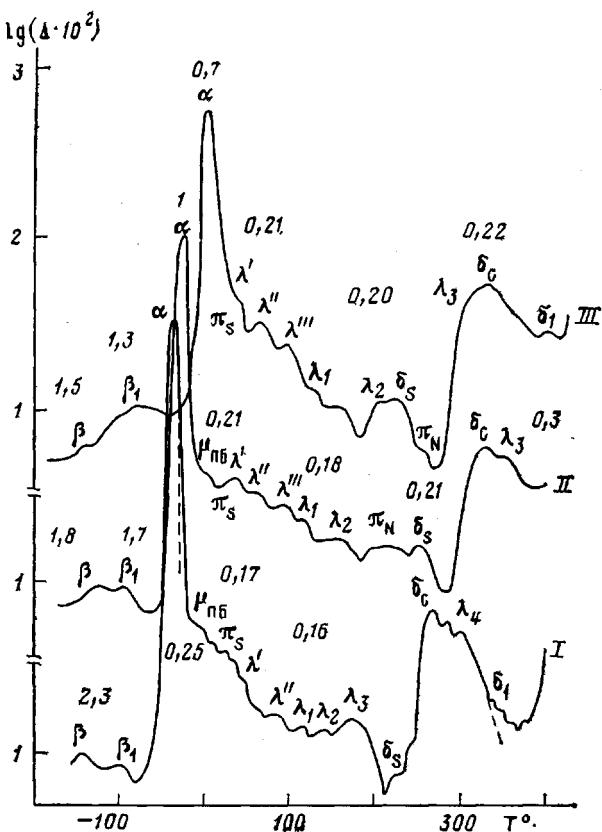


Рис. 2. Спектры внутреннего трения, полученные на вертикальном обратном крутильном маятнике для сшитых эластомеров: I — СКБ, II — СКН-26, III — СКН-50. Здесь и на рис. 3 цифры у кривых — соответствующие частоты в Гц

где значения U_i и B_i взяты из данных по релаксации напряжения (табл. 1 и 2).

На рис. 3 приведены спектры внутреннего трения для сшитых СКН-18 и СКН-40. Так как для этих эластомеров данных по релаксации напряжения нет, то идентификацию релаксационных максимумов выше T_g проводили следующим образом. Релаксационные константы переходов $\mu_{\text{пп}}, \mu_s$ и δ_s не зависят от содержания нитрильных групп. Поэтому для них были приняты значения релаксационных констант те же, что и для других бутадиен-нитрильных сополимеров.

Химическому д-процессу релаксации соответствует ярко выраженный высокотемпературный максимум. Остальные максимумы на спектрах внутреннего трения идентифицированы по аналогии с СКН-50 (для СКН-40) и с СКН-26 (для СКН-18).

На спектрах внутреннего трения ниже T_g наблюдалось два β -релаксационных перехода, связанных, как известно, с мелкомасштабными движениями полимерной цепи в пределах одного звена. Релаксационные константы для них приведены в табл. 1.

Аналогичные спектры внутреннего трения получены и на горизонтальном крутильном маятнике при частотах, больших на порядок по величине.

Температурные зависимости теплоемкости (рис. 4) получены при заданной скорости нагревания $W=\text{const}$. На кривых теплоемкости наблюдается множество релаксационных переходов, которые в отличие от механических релаксационных переходов относятся к структурным релаксационным переходам.

Согласно методике [4], температуры структурных переходов T_i можно рассчитать по данным, полученным из механической релаксации, если

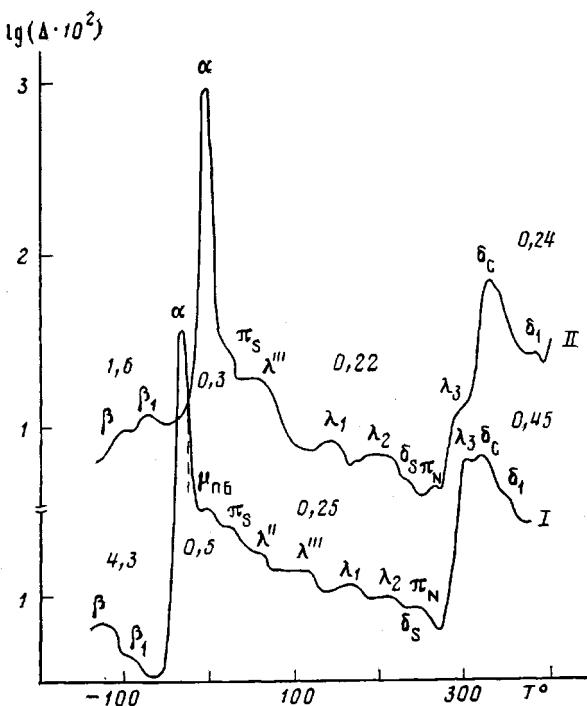


Рис. 3. Спектры внутреннего трения, полученные на вертикальном обратном крутильном маятнике для спицых эластомеров: I - СКН-18, II - СКН-40

известна эквивалентная частота

$$v_{\text{eKB}} = \frac{c_i}{2\pi c_0} W_i \quad (2)$$

где константа c_0 — определяется по формуле Волькенштейна — Птицына

$$c_0 = kT_i^2/U_i \quad (3)$$

Подставив $v_{\text{экв}}$ в формулу (1), найдем

$$T_i = U_i / 2,3k \lg \frac{c_0}{WB_i} \quad (4)$$

Так как константа c_0 входит в уравнение под знаком логарифма, то для ее расчета можно брать ориентировочные значения температур переходов T_i , например полученных из спектра внутреннего трения. Они будут несколько отличаться от истинных значений T_i , соответствующих эквивалентной частоте. Для СКБ, например, были получены следующие значения эквивалентных частот: для β и β_1 $v_{\text{экв}} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ и $v_{\text{экв}} = -2,1 \cdot 10^{-3}$ Гц, для $\mu_{\text{ПВ}}$ и μ_S $v_{\text{экв}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Гц, для λ -переходов эквивалентная частота находится в пределах $3,7 \cdot 10^{-3} - 7,3 \cdot 10^{-3}$, для δ_S - и δ_C -процессов $v_{\text{экв}} = 7,7 \cdot 10^{-4}$ и $6,5 \cdot 10^{-4}$ Гц. В соответствии с температурами T_i , рассчитанными по формуле (4), где U_i и B_i взяты по данным механической релаксации (табл. 1, табл. 2), наблюдаемые скачки теплоемкости на температурных зависимостях c_p могут быть идентифицированы, как это показано на рис. 4.

Проанализируем влияние бутадиенового и нитрильного компонентов на релаксационные переходы. Из табл. 1 и 2 следует, что почти все релаксационные переходы наблюдаются как в ПБ, так и в его сополимерах. Это значит, что в сополимерах, содержащих до 50% нитрильных звеньев, существенную роль в релаксационных явлениях играет бутадиеновый компонент. Процесс релаксации τ_s , δ_5 и δ_1 обусловлен наличием вулканизационной сетки. Для них роль бутадиеновых звеньев важна только в

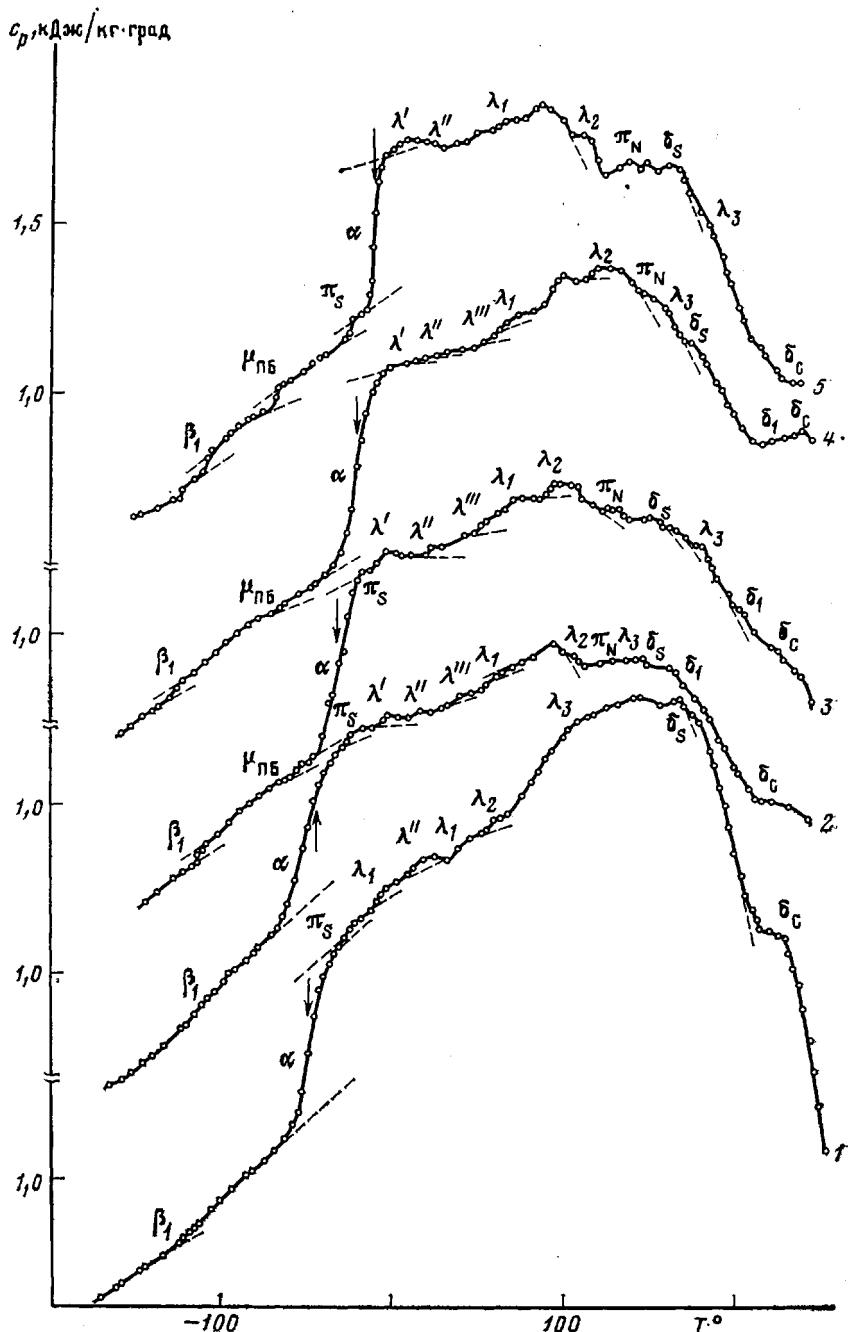


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости c_p спищих эластомеров: 1 – СКБ, 2 – СКН-18, 3 – СКН-26, 4 – СКН-40, 5 – СКН-50. Скорости нагревания $W = \text{const}$ равны для СКБ: $W = 4,2$ град/мин (ниже 0°) и $W = -3,5$ град/мин (выше 0°), для остальных эластомеров $W = 3$ град/мин для всего интервала температур

том смысле, что процесс присоединения серы при вулканизации идет по двойным связям $C=C$.

Рассмотрим π_s -процесс релаксации. Локальные физические узлы, образованные диполь-дипольными связями между «немостично» присоединенной серой, очевидно, имеют ту же природу, что и в ПБ. Поэтому энергии 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 вулканизацион-

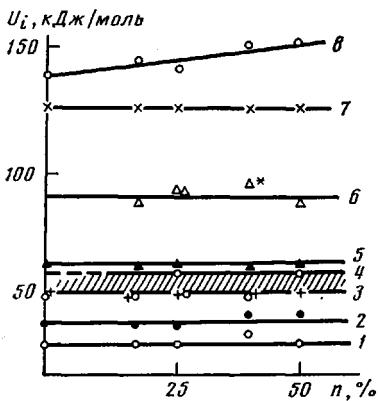


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости энергии активации различных релаксационных процессов от содержания нитрильных звеньев в цепи полимера: 1 - β , 2 - β_1 , 3 - $\mu_{\text{ПВ}}$, 4 - λ_i , 5 - π_s , 6 - $\delta_{\text{Н}}$, 7 - δ_{S} , 8 - δ_{C}

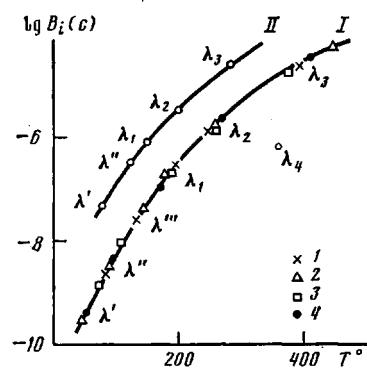


Рис. 6

Рис. 6. Температурная зависимость логарифма B_i для сополимеров (I) и ПБ (II). Температуры T_i на оси абсцисс соответствуют частоте $v=1$ Гц (1 - СКН-18, 2 - СКН-26, 3 - СКН-40, 4 - СКН-50)

ной сетки, то природа их распада (δ_{S} -переход) также одинакова для ПБ и его сополимеров.

Процесс δ_i -релаксации по своим параметрам также мало отличается при переходе от ПБ к сополимерам. Это значит, что макронеоднородные структуры химической сетки этих образцов во всех случаях сильно не отличаются.

Бутадиеновые звенья непосредственно ответственны в сополимерах за β - и α -релаксационные переходы. Это видно из рис. 5, где приведены зависимости энергии активации различных переходов от содержания нитрильных звеньев. Видно, что энергия активации β - и β_1 -переходов для сополимеров та же, что и для ПБ.

Стеклование (α -процесс) определяется в основном не акрилонитрильными звеньями, а бутадиеновыми. Из рис. 1, например, видно, что T_c в сополимерах, содержащих до 50% нитрильных звеньев, возрастает, но не существенно (T_c для ПАН 72°). Влияние нитрильных звеньев на α -процесс сказывается в том, что по мере увеличения их содержания сегментальная подвижность постепенно затрудняется.

Процесс релаксации $\mu_{\text{ПВ}}$ наблюдается как для СКБ, так и для всех исследуемых сополимеров и характеризуется практически одной и той же энергией активации. Он связан с взаимодействием боковых привесков в бутадиеновых звеньях 1, 2.

Более сложный характер носит влияние содержания нитрильных звеньев на λ -переходы. Так, например, в первой публикации [12] показано, что энергия активации λ -процессов в бутадиен-нитрильных эластомерах та же, что и в СКБ (50 кДж/моль). Наши данные дают для сополимеров значение 60 кДж/моль, т. е. сополимеры характеризуются энергией активации U_i , находящейся в некоторой полосе (рис. 5). Это связано с тем, что при различных условиях синтеза в бутадиеновые участки полимерной цепи могут входить или не входить отдельные нитрильные звенья, которые увеличивают энергию взаимодействия связанных сегментов в ассоциатах. Эту же ситуацию подтверждают данные, о том, что коэффициенты B_i соответствующих релаксационных переходов для сополимеров практически не зависят от содержания нитрильных звеньев, а для СКБ значения B_i значительно больше, чем для λ -переходов сополимеров. Величина коэффициента B_i прямо связана с размерами ассоциатов микробъеменных физических узлов. У сополимеров величина B_i меньше, вследствие меньших размеров ассоциатов, так как в сополимерах бутадиеновые участки значительно меньше, чем бутадиеновые цепи у СКБ.

Различие в микроструктуре между бутадиеновыми участками в сополимерах и полимерными цепями СКБ можно видеть из температурной зависимости логарифма коэффициента B_i (рис. 6), где все бутадиен-нитрильные сополимеры «ложатся» на единую кривую, отличную от кривой для СКБ.

Акрилонитрильные звенья непосредственно ответственны за так называемый π_N -релаксационный переход. Он наблюдается для всех сополимеров и проявляется тем сильнее, чем больше содержание нитрильных звеньев. Энергия активации этого процесса (рис. 5) практически не зависит от содержания нитрильных звеньев в сополимере, что понятно, так как структурные элементы, ответственные за этот процесс (диполь-дипольные связи), одни и те же для всех бутадиен-нитрильных сополимеров.

Наконец, несколько слов о химическом процессе релаксации δ_c . Как видно из рис. 5, энергия активации растет с увеличением числа нитрильных звеньев в полимерной цепи. Это значит, что прочность связей зависит от микроструктуры и состава цепи сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., 1972.
2. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
3. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
4. Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 405.
5. Бартенев Г. М., Лазоренко М. В., Шут Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1768.
6. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. // Пласт. массы, 1965. № 7. С. 12. Бартенев Г. М., Каравеев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2215.
7. Gupta A. K., Singal R. P. // Amorphous Mater. Proc. Symp. Bombay, 1983. Р. 443.
8. Sinicina G. M., Tulinova V. V., Bartenev G. M. // Plaste und Kautschuk. 1987. В. 34. № 4. С. 158.
9. Бартенев Г. М., Тулинова В. В., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1910.
10. Bartenev G. M., Tulinova V. V., Razumovskaja I. V. Plaste und Kautschuk. 1987. В. 34. № 3. С. 131.
11. Bartenev G. M., Tulinova V. V. Acta Polymerica. 1987. В. 38. № 9. С. 527.
12. Bartenev G. M., Ljalina N. M. // Plaste und Kautschuk. 1977. В. 24. № 11. С. 741.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
3.XI 1986

Киевский Государственный
педагогический институт
им. А. М. Горького

RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLY(BUTADIENE-ACRYLONITRILES) ABOVE GLASS TRANSITION TEMPERATURE

Bartenev G. M., Baglyuk S. V., Tulinova V. V.

Summary

Relaxational transitions in polybutadiene and its copolymers with acrylonitrile in the -170 - 450° range have been studied by mechanical and structural relaxation methods. Thirteen relaxational transitions of various nature are observed above T_g , most of them are related with the butadiene component of copolymers. The acrylonitrile component results in the relaxational π_N process related with mobility of dipole-dipole cross-links and affects T_g and chemical decomposition temperature.