

УДК 541.64:539.199

© 1990 г. Г. М. Бартев, С. В. Баглиок, В. В. Тулинова

**МИКРОСТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ  
И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИБУТАДИЕНОВ**

Методами механической и структурной релаксации получены данные о релаксационных переходах в полибутадиенах с различной микроструктурой. Выяснена роль последней в релаксационных явлениях полибутадиенов. Влияние 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньев на их свойства практически идентично. Введение в полимерную цепь виниловых 1,2-звеньев существенно изменяет релаксационное поведение полимера. При этом повышается температура стеклования и энергия активации, возрастают температуры переходов и энергии активации медленных физических процессов релаксации, изменяется энергия активации сверхмедленного физического процесса релаксации. Для полибутадиенов, имеющих в цепях 1,2-звенья, характерно появление мелкомасштабного процесса релаксации, отсутствующего у полибутадиенов с 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньями.

Хотя в полимерных цепях полибутадиенов (ПБ) различных марок химический состав повторяющегося звена одинаков (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>), микроструктура их различна, что приводит к различным физическим и химическим свойствам ПБ, полученных разными методами синтеза. Известно, что в цепях ПБ встречаются линейные *цис*- и *транс*-звенья и разветвленные 1,2-звенья в качестве элементов микроструктуры. В статье анализируется влияние микроструктуры ПБ на релаксационные процессы и выясняется природа этого явления.

В полимерах главным релаксационным переходом является стеклование ( $\alpha$ -переход) с основной характеристикой его — температурой стеклования  $T_\alpha$ . Важно помнить, что  $T_\alpha$ , как и температуры других релаксационных переходов  $T_i$ , зависит от временных режимов испытаний: времени наблюдения  $\tau$  (релаксация напряжения), частоты деформации  $\nu$  и скорости нагревания  $w$ . Поэтому температуры релаксационных переходов, полученные различными методами и при различных  $\tau$ ,  $\nu$  и  $w$  оказываются различными. Чтобы сделать сопоставимыми измерения  $T_\alpha$ ,  $T_i$  различными методами, вводятся эквивалентные времени релаксации  $\tau$  частота  $\nu_{\text{экв}}$  и скорость нагревания  $w_{\text{экв}}$  [1, 2].

Практически большинство режимов испытаний в лабораторных условиях близки к так называемым стандартным [3] с временем релаксации  $\tau^{\text{ст}}=3 \cdot 10^2$  с и эквивалентных ему  $\nu^{\text{ст}}=0,53 \cdot 10^{-2}$  Гц (для крупномасштабных переходов ( $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $\delta_1$  и др.) и  $\nu^{\text{ст}}=0,53 \cdot 10^{-3}$  Гц (для мелкомасштабных переходов  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\delta_c$  и др.), а также  $w^{\text{ст}}=2$  К/мин для всех переходов.

В случае стеклования в опытах по релаксации напряжения при различных температурах времени релаксации величине  $\tau^{\text{ст}}$  соответствует некоторая стандартная температура наблюдения процесса  $T=T_c$ . В случае динамических периодических режимов при  $\nu=\nu^{\text{ст}}$  наблюдается максимум механических или диэлектрических потерь при температуре  $T_\alpha=T_c$ . При структурной релаксации на температурной зависимости (коэффициента теплового расширения, теплоемкости) при  $w=w^{\text{ст}}$  имеется скачок при той же температуре  $T_c$ .

Для *цис*- и *транс*-ПБ, не содержащего 1,2-виниловых звеньев, температура стеклования одинакова и предельно низка<sup>1</sup> ( $T_c=-110^\circ$ ) [4]. При-

<sup>1</sup> Теоретические расчеты [5] показывают, что следует все же ожидать некоторого различия в гибкости цепей *транс*- и *цис*-ПБ, но экспериментально разница в  $T_c$  четко не обнаружена.

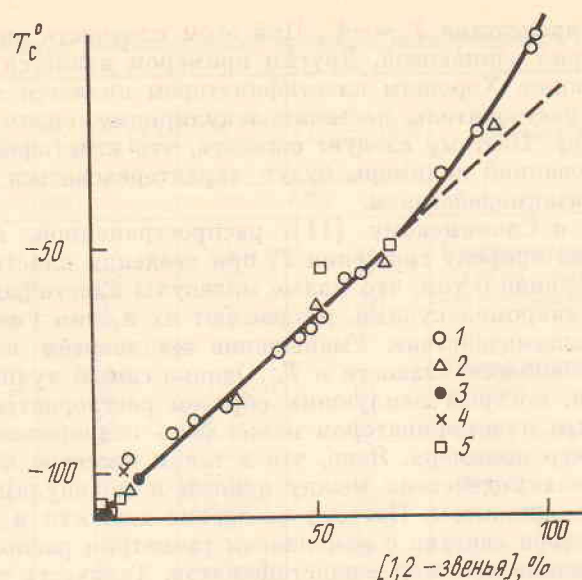


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования ПБ различной микроструктуры от содержания 1,2-звеньев по данным работ [6] (1), [7] (2), [8] (3), [9] (4) и настоящей работы (5). Штриховая кривая — линейная экстраполяция зависимости  $T_c$  от содержания 1,2-звеньев

существование же виниловых звеньев 1,2 сильно повышает  $T_c$  [6, 7]. В работе [6] авторы измеряли  $T_c$  методом ДСК с различным содержанием 1,2-звеньев (от 8 до 99%). Полимеры имели  $M_w > 5 \cdot 10^4$  и узкое ММР ( $M_w/M_n < 1,1$ ). Измерения  $T_c$  проводили при скорости нагревания от 5 до 20 К/мин, а результаты экстраполировали к  $w \rightarrow 0$ . Фактически полученные  $T_c$  соответствуют  $w \approx 1$  К/мин и, следовательно, близки к стандартным.

На рис. 1 приведены данные работ [6, 7], кроме того, данные для промышленного СКБ ( $T_c = -50^\circ$ ) с 66% 1,2-звеньев и наши данные как для СКБ ( $T_c = -55^\circ$ ) с 51% 1,2-звеньев, 21% 1,4-транс-, 28% 1,4-цис-звеньев, так и для СКД ( $T_c = -107^\circ$ ) с 2% 1,2-звеньев, 6% 1,4-транс-, 92% 1,4-цис-звеньев [2]. По данным работы [8] (метод ДСК,  $w = 1$  К/мин), для СКД с 10% 1,2-звеньев  $T_c = -103^\circ$ , тогда как в работе [9] для ПБ с 8% 1,2-звеньев приводится значение  $T_c = 99^\circ$ . Из рис. 1 следует, что для ПБ предельно низкое значение  $T_c = -110^\circ$ , а предельно высокое  $T_c = 2^\circ$ .

На температуру стеклования могут влиять как внутримолекулярные взаимодействия в самой полимерной цепи, определяющие внутреннее вращение (гибкость полимерной цепи), так и молекулярные взаимодействия, характеризующие плотностью энергии когезии. Возникает вопрос, в чем причина изменения  $T_c$  с изменением микроструктуры полимерных цепей для одного и того же полимера.

Данные работы [7], в которой изучалась зависимость  $T_c$  ПБ от содержания в полимерной цепи 1,2-звеньев, свидетельствуют о том, что микроструктура не влияет на плотность энергии когезии и, следовательно, на межмолекулярные взаимодействия. Отсюда можно сделать вывод, что наблюдаемая зависимость  $T_c$  от структуры связана не с межмолекулярными взаимодействиями (энергетическим фактором), а с изменением характера внутреннего вращения в цепях, вносимым присутствием 1,2-звеньев, т. е. гибкостью цепи (энтропийным фактором). Другие факторы, такие, как кристаллизация и стереорегулярность, в исследуемых полибутадиенах отсутствуют. Следовательно, природа влияния микроструктуры ПБ на  $T_c$  целиком энтропийная.

Такая же ситуация возникает и в других случаях. Например, в полиоксэтанах [10], различающихся активными заместителями,  $T_c$  растет с увеличением размера заместителя: для полиоксэтана  $T_c = -71^\circ$ , а для

поли-3-терт-бутилоксэтана  $T_c = -4^\circ$ . При этом плотность энергии когезии остается примерно одинаковой. Другим примером является снижение  $T_c$  при пластификации. Хорошим пластификатором является обычно низкомолекулярный растворитель, по межмолекулярным силам родственный самому полимеру. Поэтому следует ожидать, что пластифицированный и непластифицированный полимеры будут характеризоваться тем же межмолекулярным взаимодействием.

По Каргину и Слонимскому [11], распространенной, но ошибочной точкой зрения на природу снижения  $T_c$  при введении пластификатора является представление о том, что малые молекулы пластификатора, располагаясь между макромолекулами, раздвигают их и этим уменьшают межмолекулярное взаимодействие. Уменьшение же энергии взаимодействия приводит к уменьшению вязкости и  $T_c$ . Однако самый лучший пластификатор это такой, который наилучшим образом растворяется в полимере. Таким идеальным пластификатором может быть гидрированный мономер, димер или тример полимера. Ясно, что в таком растворе полимера межмолекулярные взаимодействия между цепями и молекулами растворителя практически одинаковы. Поэтому снижение вязкости и  $T_c$  при введении пластификатора связано с изменением геометрии расположения макромолекул в системе полимер — пластификатор. Текучесть системы повышается не только потому, что наряду с громоздкими макромолекулами имеются легко подвижные молекулы пластификатора, но и потому, что изменение расположения макромолекул в самом полимере геометрически более затруднено, чем в случае, когда они находятся в среде малых молекул. Если же молекулы пластификатора химически связать с макромолекулами, текучесть системы не повышается и снижения  $T_c$  не происходит.

Наряду с рассмотренными, наблюдаются случаи повышения  $T_c$  из-за увеличения межмолекулярных взаимодействий (плотность энергии когезии). Например, это относится к сополимерам, синтезированным из неполярных и полярных мономеров. В бутадиен-нитрильных сополимерах (СКН) с увеличением числа полярных акрилонитрильных звеньев возникают локальные диполь-дипольные взаимодействия между боковыми группами  $-\text{CN}$  соседних макромолекул [2]. Все СКН считаются атактическими полимерами, включая и атактический ПБ марки СКБ. Здесь основным фактором повышения температуры стеклования от  $T_c = -50$  (СКБ) до  $-10^\circ$  (СКН-50) и затем до  $72^\circ$  (ПАН) становится увеличение межмолекулярного взаимодействия (энергетическая природа эффекта).

Для выяснения влияния микроструктуры на другие релаксационные переходы (таблица) проведены исследования двух ПБ (СКД, СКБ) методами релаксационной спектроскопии [1, 2, 12]. По данным ИК-спектроскопии цепи СКД содержали 92% 1,4-цис-, 6% 1,4-транс- и 2% 1,2-звеньев, а цепи СКБ — 28% 1,4-цис-, 21% 1,4-транс- и 51% 1,2-звеньев.

Для более четкого выявления релаксационных переходов основные исследования проводили на слабосшитых полимерах (вулканизация с 2% серы по стандартной технологии) для придания упругих свойств образцам, а в отдельных случаях проводили измерения на неспитых исходных ПБ. Релаксационные свойства ПБ изучали методами механической и структурной релаксации.

Из изотерм релаксации напряжения при разных температурах в интервале от  $-50$  до  $300^\circ$  были получены непрерывные и дискретные спектры времен релаксации  $\tau_i$  [1, 2], а температурные зависимости их в аррениусовых координатах позволили для каждого релаксационного перехода найти предэкспоненциальный коэффициент  $B_i$  и энергию активации  $U_i$ . Из всех релаксационных переходов только основной процесс стеклования  $\alpha$  и дополнительный  $\alpha_1$  характеризуются зависимостью энергий активации  $U_\alpha$  и  $U_{\alpha_1}$  от температуры и частоты (таблица) значения  $U_\alpha$  и  $U_{\alpha_1}$  приведены для  $\nu = 1$  Гц).

Из динамических испытаний методами свободных затухающих колебаний (на горизонтальном и вертикальном крутильном маятниках) получены спектры внутреннего трения (рис. 2—4).

Каждый максимум и соответствующая ему температура перехода  $T_i$

### Характеристики релаксационных процессов полибутадиенов СКБ и СКД

Релаксационные переходы	$B_i, c$ ( $\pm 20\%$ )	$U_i, \frac{кДж}{моль}$ ( $\pm 2$ )	$B_i, c$ ( $\pm 20\%$ )	$U_i, \frac{кДж}{моль}$ ( $\pm 2$ )	Природа релаксационных переходов
	СКБ		СКД		
$\beta$	$2 \cdot 10^{-13}$	31	$2 \cdot 10^{-13}$	32	Вращательная подвижность групп $-CH_2$ Сегментальная подвижность
$\beta_1$	$2 \cdot 10^{-13}$	39	$2 \cdot 10^{-13}$	38	
$\alpha$	$5 \cdot 10^{-12}$	51	$5 \cdot 10^{-12}$	39	
$\alpha_1$	$5 \cdot 10^{-12}$	54	$5 \cdot 10^{-12}$	43	
		при $\nu = 1$ Гц			
$\mu_{пв}$	$1 \cdot 10^{-10}$	51,5	—	—	Распад локальных физических узлов
$\lambda_s$	$1 \cdot 10^{-11}$	63	$1 \cdot 10^{-11}$	63	
$\lambda'$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	50	$1,1 \cdot 10^{-4}$	26	Распад микрообъемных физических узлов различных типов
$\lambda''$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	50	$8,0 \cdot 10^{-4}$	26	
$\lambda_1$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	50	$4,0 \cdot 10^{-3}$	26	
$\lambda_2$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	50	$8,7 \cdot 10^{-3}$	26	
$\lambda_3$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	50	$7,9 \cdot 10^{-2}$	26	
$\lambda_4$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	76,5	—	—	
$\delta_{s_1}$	$7,0 \cdot 10^{-14}$	119	$6,6 \cdot 10^{-14}$	119	Распад химических узлов вулканизационной сетки Распад слабых связей С-С в полимерных цепях Подвижность участков вулканизационной химической сетки
$\delta_{s_2}$	$7,0 \cdot 10^{-14}$	126	$6,6 \cdot 10^{-14}$	126	
$\delta_c$	$3,3 \cdot 10^{-14}$	139	$3,3 \cdot 10^{-14}$	136	
$\delta_1$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	85	$1,6 \cdot 10^{-2}$	47	

характеризуют тот или иной релаксационный переход. Главный  $\alpha$ -максимум на каждом спектре внутреннего трения относится к замораживанию сегментальной подвижности (стеклованию). Наблюдается также второй сегментальный  $\alpha_1$ -переход, близкий к основному. Расщепление на два сегментальных  $\beta$ -перехода ( $\beta$  и  $\beta_1$ ), происхождение которого, как известно, связывают в ПБ с колебательно-вращательными движениями групп  $CH_2$  в основной цепи [11]. Причина расщепления  $\beta$ - и  $\alpha$ -переходов неоднократно обсуждалась [14] и связана с предположением о существовании аморфных структур двух типов.

Как видно (рис. 2-4), микроструктура не влияет на температуры  $\beta$ - и  $\beta_1$ -переходов, но сильно сказывается на температуре стеклования  $T_g$ , о чем речь шла в начале статьи.

Выше  $\alpha$ - и  $\alpha_1$ -переходов в области высокой эластичности наблюдается ряд известных для эластомеров релаксационных переходов [1, 2, 12, 15]. Их идентификацию можно произвести, рассчитав температуры релаксационных переходов  $T_i$  по уравнению

$$T_i = U_i / 2,3k \lg \frac{C_i}{2\nu B_i},$$

где релаксационные константы  $B_i$  и  $U_i$  взяты из данных по релаксации напряжения (таблица), а частота  $\nu$  указана на спектрах внутреннего трения. При расчете следует иметь в виду, что для мелкомасштабных переходов ( $\beta$ ,  $\delta_s$ ,  $\mu_{пв}$  и др.)  $C_i = 1$ , а для крупномасштабных ( $\alpha$ ,  $\lambda$  и  $\delta_1$ ) переходов  $C_i = 10$  [16]. Все рассчитанные  $T_i$  соответствуют максимумам на спектрах внутреннего трения. Известно, что в отличие от СКБ СКД кристаллизуется при низких температурах [17]. Максимальная скорость кристаллизации соответствует  $T_k = -60^\circ$ , а именно этой температуре соответствует максимум  $\lambda_k$  на спектрах СКД (рис. 3, 4). Другое отличие связано с максимумом  $\mu_{пв}$  у СКБ [2] и отсутствием его у СКД. Эта особенность релаксационных свойств объясняется взаимодействием боковых групп  $-CH=CH_2$ , образующих локальные физические узлы между макромолекулами. Температура  $\mu_{пв}$ -перехода соответствует распаду этих узлов при нагревании. В отличие от этого другой мелкомасштабный  $\lambda_s$ -переход наблюдается у обоих ПБ, так как этот переход связан с распадом диполь-дипольных локальных физических узлов, образованных взаимодействием внутримолекулярно присоединенной серы при вулканизации.

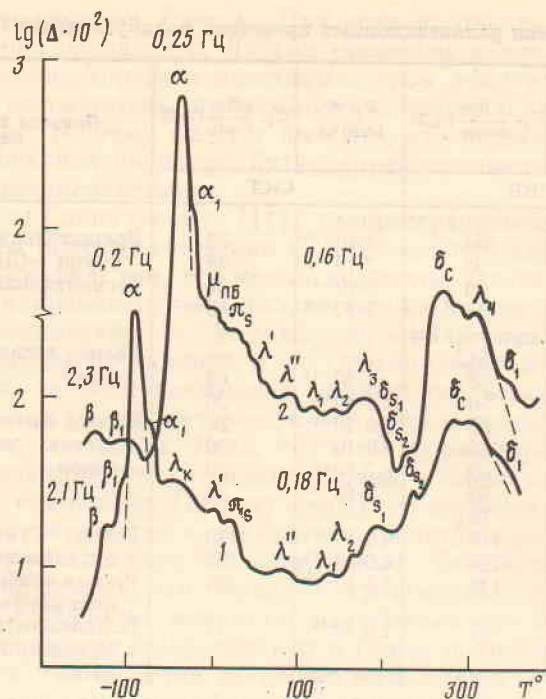


Рис. 2. Спектры внутреннего трения шпитех (2% S) СКД (1) и СКБ (2), полученные на вертикальном крутильном маятнике

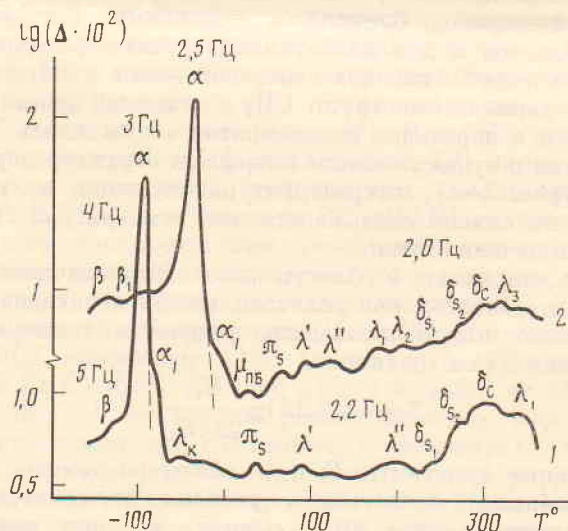


Рис. 3. Спектры трения шпитех (2% S) СКД (1) и СКБ (2), полученные на горизонтальном крутильном маятнике (на образцах с молибденовой подложкой)

Отличие в микроструктуре сказывается и на несовпадении числа  $\lambda$ -переходов и их температурного положения у СКД и СКБ. Эти релаксационные процессы объясняются распадом упорядоченных надсегментальных образований, играющих роль микрообъемных физических узлов молекулярной сетки флуктуационного происхождения. Различная микроструктура полимеров приводит к образованию различных по внутренней структуре физических  $\lambda$ -узлов с различными временами жизни. Обращает на себя внимание (таблица) и существенное различие энергий активации  $\lambda$ -процессов у СКД и СКБ (26 и 50 кДж/моль).

Вязкое течение нешпитего полимера определяется разрушением фи-

Рис. 4. Спектр внутреннего трения несшитого СКД, полученный на вертикальном крутильном маятнике

Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости  $C_p$  сшитых (2% S) полибутadiensов СКД (1) и СКБ (2) при скорости нагревания  $w=4,2$  К/мин ( $T<0^\circ$ ) и  $w=3$  К/мин ( $T>0^\circ$ ). Кривая 1 смещена на 0,5 Дж/г·К относительно кривой 2

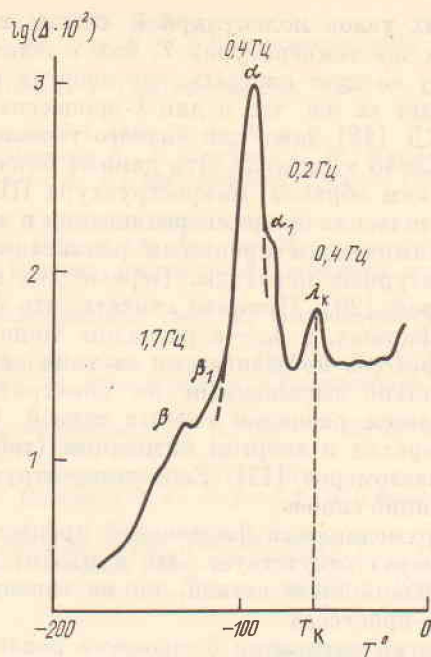


Рис. 4

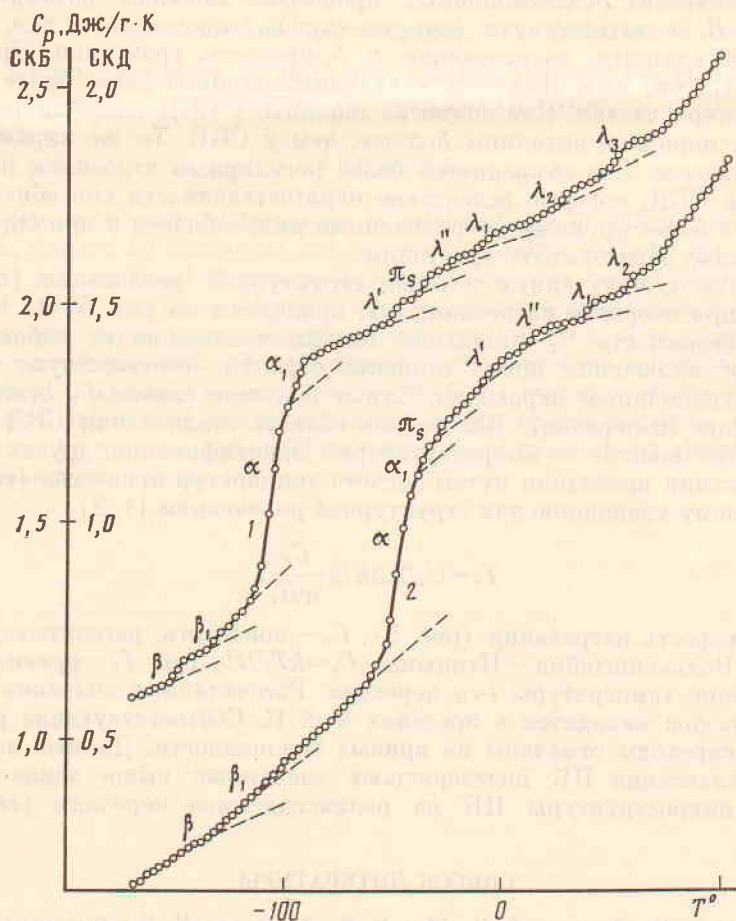


Рис. 5

зических узлов молекулярной сетки, т. е.  $\lambda$ -процессами, наблюдаемыми при тех же температурах  $T_i$  как в сшитом, так и в несшитом полимере. Поэтому следует ожидать, что энергия активации процесса вязкого течения будет та же, что и для  $\lambda$ -процессов релаксации. Имеющиеся данные для СКД [18] дают для вязкого течения  $U_\eta = 23,5$  кДж/моль и для СКБ [19]  $U_\eta = 45$  кДж/моль. Эти данные близки к энергии активации  $\lambda$ -процессов. Таким образом, микроструктура ПБ существенно влияет на медленные физические процессы релаксации и вязкое течение.

К химическим процессам релаксации относятся  $\delta_{s_1} = \delta_{s_2}$  и  $\delta_c$ -высокотемпературные переходы. Первые два наблюдаются для каучуков, сшитых серой [20]. Принято считать, что  $\delta_{s_1}$ -переход связан с распадом полисульфидных, а  $\delta_{s_2}$  — с распадом моносулфидных поперечных связей. Эти переходы не зависят ни от типа каучука, ни от микроструктуры цепей. Сильно выраженный на спектрах внутреннего трения  $\delta_c$ -переход объясняется распадом слабых связей С—С при высоких температурах. Этот переход и энергия активации (таблица) характерны для большинства эластомеров [12]. Если микроструктура и влияет на  $\delta_c$ -переход, то это влияние слабое.

Сверхмедленный физический процесс релаксации  $\delta_i$  [21] в несшитых эластомерах отсутствует. Это приводит к выводу о том, что он связан с вулканизационной сеткой, но не связан с распадом, наблюдаемым при  $\delta_{s_1}$ - и  $\delta_{s_2}$ -процессах.

Энергия активации  $\delta_i$ -процесса релаксации значительно ниже энергии активации химических процессов, и поэтому  $\delta_i$ -процесс относится к одному из физических релаксационных процессов. Большие размеры коэффициента  $B_i$  свидетельствуют (как и в случае  $\lambda$ -процессов) о том, что кинетические единицы, участвующие в  $\delta_i$ -процессе, громоздки. Предполагается [21], что ими являются в вулканизационной сетке более плотно сшитые микроучастки. Как видно из таблицы, у СКД коэффициент  $B_i$  на несколько порядков величины больше, чем у СКБ. То же характерно и для  $\lambda$ -процессов. Это объясняется более регулярным строением полимерных цепей СКД, которые вследствие неразветвленности способны упаковываться в более крупные упорядоченные микрообласти и при определенных условиях образовывать кристаллы.

Результаты, полученные методом структурной релаксации (теплоемкость  $C_p$  при скорости нагревания  $w$ ), приведены на рис. 5. На температурной зависимости  $C_p$  отдельные скачки теплоемкости, наблюдаемые вследствие включения новых степеней свободы, соответствуют различным релаксационным переходам. Самые большие скачки  $C_p$  относятся к стеклованию ( $\alpha$ -переход). Как видно, область стеклования СКД и СКБ существенно зависит от микроструктуры. Идентификацию других процессов релаксации проводили путем расчета температур процессов (таблица) по известному уравнению для структурной релаксации [1, 2].

$$T_i = U_i / 2,3k \lg \frac{C_0}{wB_i}, \quad (2)$$

где  $w$  — скорость нагревания (рис. 5);  $C_0$  — константа, рассчитываемая по формуле Волькенштейна — Птицына:  $C_0 = kT_i^2 / U_i$ , где  $T_i$  — ориентировочное значение температуры  $i$ -го перехода. Рассчитанные значения  $C_0$  для всех переходов находятся в пределах 4–9 К. Соответствующие релаксационные переходы отмечены на кривых теплоемкости. Данные по структурной релаксации ПБ подтверждают сделанные выше заключения о влиянии микроструктуры ПБ на релаксационные переходы (таблица).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баргенов Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 405.
2. Баргенов Г. М., Баглюк С. В., Тулинова В. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 821.
3. Баргенов Г. М., Сандигов Д. С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 748

4. *Догадкин Б. А.* // Химия эластомеров. М., 1972. С. 303.
5. *Рабинович А. Л., Дашевский В. Т., Рупатти П. О.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1697.
6. *Carella J. M., Graessley W. W., Fetters L. J.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2775.
7. *He T., Li B., Ren Sh.* // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 31. № 3. P. 837.
8. *Новикова Г. Е., Карлина И. А., Сидорович Е. А., Курлянд С. К., Корнер В. А., Лобач М. И., Шибалева А. Н., Чуляева Л. А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1357.
9. *Colby R. H.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1261.
10. *Bello A., Perez E.* // Thermochim. Acta. 1988. V. 134. № 1. P. 155.
11. *Каргин В. А., Слоимский Г. Л.* // Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967.
12. *Бартенев Г. М.* // Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 280 с.
13. *Бартенев Г. М., Бартенева А. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
14. *Бартенев Г. М., Шут Н. И., Баглюк С. В., Рупышев В. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2294.
15. *Бартенев Г. М., Карасев М. В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 498.
16. *Бартенев Г. М.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 943.
17. *Бузина М. Ф.* Кристаллизация каучуков и резин. М., 1973. 240 с.
18. *Бартенев Г. М., Кузнецикова В. В., Позарова З. Г., Каргин В. А.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2172.
19. *Бартенев Г. М., Захаренко Н. В.* // Коллоид. журн. 1962. Т. 24. № 2. С. 121.
20. *Бартенев Г. М., Карасев М. В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 582.
21. *Бартенев Г. М., Карасев М. В., Демьяновский В. В.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 328.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20.04.89

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

#### MICROSTRUCTURE OF POLYMER CHAINS AND RELAXATIONAL PROPERTIES OF POLYBUTADIENES

##### Summary

The data on relaxational transitions in polybutadienes of different microstructure have been obtained by mechanical and structural relaxation methods. The role of microstructure in relaxational phenomena in polybutadienes has been elucidated. The properties of 1,4-*cis*- and 1,4-*trans*-isomers are practically the same, while introducing of vinyl 1,2-units changes essentially the relaxational behaviour of a polymer.  $T_g$  and activation energy are enhanced, temperatures of transitions and activation energies of slow physical relaxational processes are increased, the activation energy of the super-slow physical relaxational process is changed. Polybutadienes containing 1,2-units are characterized by appearance of small-scale relaxational process being absent for 1,4-*cis*- and 1,4-*trans*-polybutadienes.