

УДК 541.

**ВЛИЯНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ГРУПП
НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИСТИРОЛЕ
И ПОЛИБУТАДИЕНМЕТИЛСТИРОЛАХ**

Бартенев Г. М., Шут Н. И., Лазоренко М. В., Баглюк С. В.

Как ПС, так и в полибутадиенметилстиролах фенильные боковые привески ответственны за два типа релаксационных переходов, один из которых (γ -релаксация) связан с вращательно-крутильными движениями свободных фенильных групп (быстрая релаксация), а другой (μ -релаксация) с распадом и рекомбинацией физических узлов, образующихся в результате сцепления фенильных групп (медленная релаксация).

Как известно, линейные полимеры характеризуются молекулярной сеткой, аналогичной сетчатому или сшитому полимеру, но с тем отличием, что узлы сетки имеют физическую, а не химическую природу. Молекулярная сетка может быть образована локальными и микрообъемными узлами. Например, водородные, полярные и неполярные ван-дер-ваальсовы связи могут образовывать локальные физические узлы, которые обычно называют временными, так как они существенно менее стабильны, чем химические узлы. Распад локальных физических узлов приводит к появлению специфических релаксационных переходов. Например, в бутадиен-нитрильных эластомерах наблюдался π -процесс релаксации, связанный с распадом диполь-дипольных поперечных связей между полярными группами [1]. Микрообъемные физические узлы, представляющие собой упорядоченные ассоциаты сегментов (структурные микроблоки), ответственны за так называемую группу λ -переходов, наблюдаемую выше температуры стеклования. Эти релаксационные переходы наблюдаются во всех линейных полимерах.

Следует ожидать, что в ПС и его сополимерах фенильные группы в виде боковых привесков будут взаимодействовать друг с другом, образуя локальные физические узлы, которые должны приводить к релаксационному переходу, аналогичному π -переходу. Этот переход в работе [2] обозначен как μ -переход. Так как взаимодействие фенильных групп слабее, чем взаимодействие полярных групп, μ -переход должен наблюдаться при более низкой температуре. Рассмотрим вначале релаксационные переходы в ПС ($M=3 \cdot 10^5$). На рис. 1 приведен спектр внутреннего трения, полученный на обратном вертикальном крутильном маятнике (Δ -логарифмический декремент затухания), а на рис. 2 приведена температурная зависимость теплоемкости, полученная динамическим методом Годовского — Барского.

Как видно из этих данных, в ПС наблюдаются четыре релаксационных перехода (табл. 1). Природа α и β -переходов хорошо известна: α -переход связан с проявлением сегментальной подвижности (стеклованием), а β -переход — с локальными крутильно-изгибными движениями вокруг оси цепи в пределах звена макромолекулы [3].

Согласно данным релаксационной спектроскопии [4], для гибкоцепных полимеров коэффициент B_i в уравнении Больцмана — Аррениуса равен для β -процессов $B_i=2 \cdot 10^{-13}$ с, для α -процессов $B_i=5 \cdot 10^{-12}$ с. По известным температурам переходов T_i можно по уравнению

$$U_i=2,3kT_i \lg (c_i/2\pi\nu B_i) \quad (1)$$

рассчитать энергии активации для α - и β -переходов, полученных на спект-

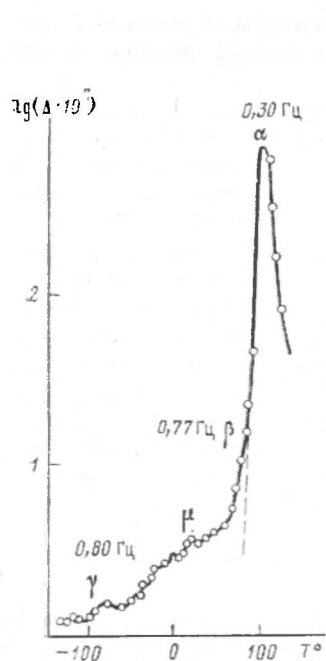


Рис. 1

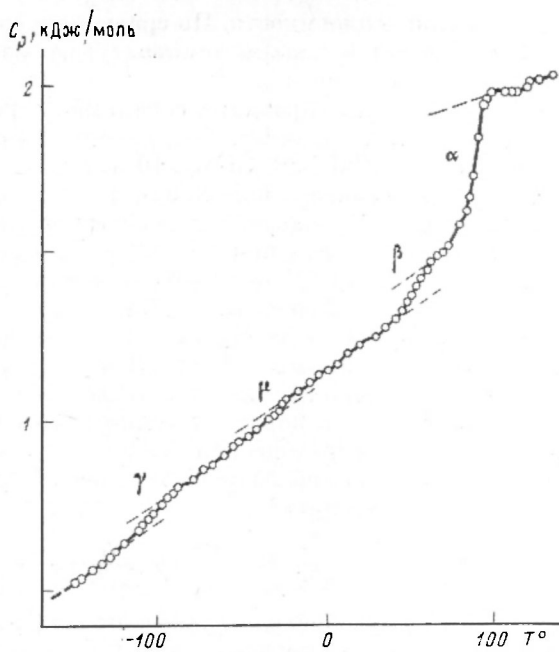


Рис. 2

Рис. 1. Спектр внутреннего трения ПС. Частоты для каждого перехода указаны на рисунке

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости ПС, полученная при медленной скорости нагревания (при $T < 0^\circ$, $w = 4,2$ град/мин, при $T > 0^\circ$, $w = 3,5$ град/мин). Скачки теплоемкости соответствуют отдельным релаксационным переходам

ре внутреннего трения (рис. 1), где $c_i \approx 10$, для α - и λ -переходов [1], а для мелкомасштабных переходов γ и β $c_i \approx 1$.

Температуры α - и β -переходов, полученные на кривой теплоемкости (рис. 2) по точкам перегиба в местах скачков теплоемкости приведены в табл. 1. По методу, предложенному в работе [4], по формуле

$$\nu_0 = \frac{w}{2\pi} \frac{c_i}{c_0}, \quad (2)$$

где w — скорость нагревания, c_0 — константа, имеющая размерность температуры, можно рассчитать эквивалентную частоту ν_0 , а затем по формуле (1) энергию активации для α - и β -переходов (табл. 1). Так как энергии активации α - и β -процессов обычно зависят от температуры [5], они при разных температурах не совпадают. Для расчета U_i применяли экспериментальные значения T_i . Известно, что для ПС $T_c = 100^\circ$ (по данным, полученным методами теплового расширения и ДСК [6, 7]). По данным внутреннего трения [8], при частоте $\nu = 1$ Гц $T_\alpha = 105^\circ$. Эти данные хорошо согласуются с полученными нами.

В области низких температур наблюдаются два релаксационных перехода, обозначенных как γ и μ . В работе [9] для ПС наблюдали четыре релаксационных перехода. Из них самый низкотемпературный (γ -переход) при $T_i = -80^\circ$ был объяснен колебательной подвижностью фенильных групп (колебательно-вращательным движением боковых групп относительно оси, нормальной к полимерной цепи). Природа μ -перехода будет обсуждена позже.

Если принять для γ -перехода разумное значение $c_0 = 5$ К (табл. 1), то при $w = 4,2$ град/мин можно рассчитать эквивалентную частоту ν_0 . Тогда по двум частотам и двум температурам можно оценить значения U_i и B_i (табл. 1).

Как видно (табл. 1), температуры γ -, β - и α -переходов, рассчитанные по эквивалентным частотам, совпадают с экспериментальными значениями.

ми T_i на кривой теплоемкости. По сравнению со спектром внутреннего трения они сдвинуты к низким температурам из-за низкой эквивалентной частоты.

В бутадиен-метилстирольных сополимерах релаксационные явления носят более сложный характер. Так, на рис. 3 приведены спектры внутреннего трения для СКМС-30, СКМС-10 и полибутадиена (ПБ) марки СКБ с содержанием звеньев в положении 1,2, равным 66%. Это означает, что в макромолекуле ПБ содержатся боковые группы $-\text{CH}=\text{CH}_2$. У бутадиен-стирольных сополимеров при 20–30° наблюдается релаксационный переход, который в работе [2] обозначен как μ -переход. Он обусловлен присутствием боковых фенильных групп, так как в ПБ он отсутствует; с увеличением концентрации C_6H_5 -групп при переходе от СКМС-10 и СКМС-30 высота этого максимума растет. Вопрос о μ -переходе обсуждался при изучении релаксационных явлений в СКМС-10 [2]. Для него наблюдалась частотная зависимость обратной температуры перехода. На рис. 4 приведены данные о μ -переходе для СКМС-10, а также для СКМС-30 и ПС (табл. 1 и 2). Из прямой на этом рисунке можно определить константы B_i и U_i согласно уравнению

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

Их значения для μ -перехода приведены в табл. 1 и 2. Если эти константы принять в качестве характеристик молекулярной подвижности фенильных групп в ПС, то расчет T_μ при $\nu=0,77$ Гц дает температуру для μ -процесса 48°, тогда как экспериментальное значение соответствует $T_\mu=30^\circ$ (табл. 1). Примерное совпадение расчетной и экспериментальной областей релаксации свидетельствует о том, что релаксационный переход в ПС при 30° является μ -переходом, связанным с присутствием фенильных групп. Немного завышенное значение температуры перехода (на 18°), по-видимому, связано с тем, что в бутадиен-метилстироле звенья метилстирола имеют кроме фенильной группы боковой привесок в виде α -метильной группы. Вероятно, последняя влияет на подвижность фенильной группы, не-

Таблица 1

Релаксационные характеристики ПС

Переход	ν , Гц	T_i°	$B_i \cdot 10^{13}$, с	U_i , кДж/моль	w , град/мин	c_0 , К	U_i , кДж/моль	$\nu_0 \cdot 10^3$, Гц	T_i° *
механическая релаксация					структурная релаксация				
γ	0,80	-80	0,0004	58	4,2	5,0	58	2,2	-107/-107
μ	0,77	30	20	64	4,2	7,5	64	1,5	-28/-17
β	0,65	85	2	82,7	3,5	9,5	93,4	1,0	55/55
α	0,3	104	50	86,6	3,5	11,7	93,6	8	90/87

* В числителе — экспериментальные значения, в знаменателе — расчетные.

Таблица 2

Релаксационные характеристики СКМС-30

Переход	ν , Гц	T_i°	$B_i \cdot 10^{13}$, с	U_i , кДж/моль	w , град/мин	c_0 , К	U_i , кДж/моль	$\nu_0 \cdot 10^3$, Гц	T_i° *
механическая релаксация					структурная релаксация				
β	1,7	-145	2	27	4,2	2,8	27	4,0	-/-174
β_1	1,6	-100	2	38	4,2	4,5	40	2,5	-128/-120
γ	1,6	-75	0,0004	58	4,2	4,1	58	2,7	-106/-106
α	0,4	-42	50	52,5	4,2	7,2	57	1,5	-50/-49
α_1	0,3	-20	50	58	4,2	7,9	63	1,4	-28/-26
μ	0,3	+25	20	64	4,2	9,0	64	1,2	-8/-18
$\mu_{\text{ПБ}}$	0,3	0	1100	51,5	4,2	7,1	51,5	1,4	-65/-50

* В числителе — экспериментальные значения, в знаменателе — расчетные.

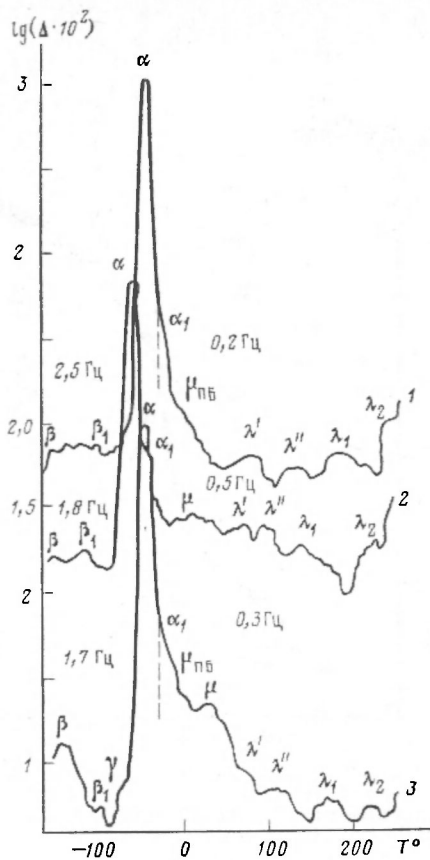


Рис. 3

Рис. 3. Спектры внутреннего трения для СКБ (1), СКМС-10 (2) и СКМС-30 (3), сшитых 2% S

Рис. 4. Частотные зависимости обратной температуры μ -перехода для сшитых полибутадиен-метилстиролов СКМС-10 (1) и СКМС-30 (2) и для ПС (3)

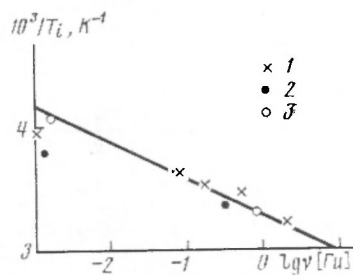


Рис. 4

сколько затрудняя ее движение. Поэтому температура T_{μ} у бутадиен-метилстиролах оказываются выше чем у ПС на 10–20°.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что с фенильными группами у ПС связаны два релаксационных перехода γ и μ . Эти релаксационные переходы должны наблюдаться и в сополимерах в тех же областях температур.

На спектре внутреннего трения СКМС-30 (рис. 3) при $T_i = -75^\circ$ наблюдается ступенька, которая может быть отнесена к проявлению γ -перехода. Если по данным U_i и V_i (табл. 1) рассчитать температуру γ -перехода, то ее значение будет составлять -77° , что фактически совпадает с $T_i = -75^\circ$. Таким образом, расчетное значение T_i совпадает с экспериментальным.

Для СКМС-10 ввиду малой концентрации фенильных групп γ -переход будет обнаруживаться с трудом. Кроме того, α -максимум у СКМС-10 сдвинут к более низким температурам и поэтому перекрывает более слабый γ -переход.

Что касается μ -релаксации, то в работе [2] она объяснялась распадом локальных поперечных связей между фенильными группами соседних цепей. Одновременное существование γ - и μ -переходов, связанных с фенильными группами, объясняется тем, что часть фенильных групп образуют локальные поперечные связи, а часть являются свободными. Физические узлы образуют только те, которые расположены близко друг к другу. Свободная часть фенильных групп может совершать вращательные движения. При высоких температурах все фенильные группы свободны и совершают вращательные движения. Но при понижении температуры часть из них образуют в области μ -перехода локальные физические узлы и вследствие этого вращательные движения этих связанных групп заблокированы. Остальные свободные фенильные группы совершают вращательные движения, которые замораживаются при еще более низкой температуре в области γ -релаксации.

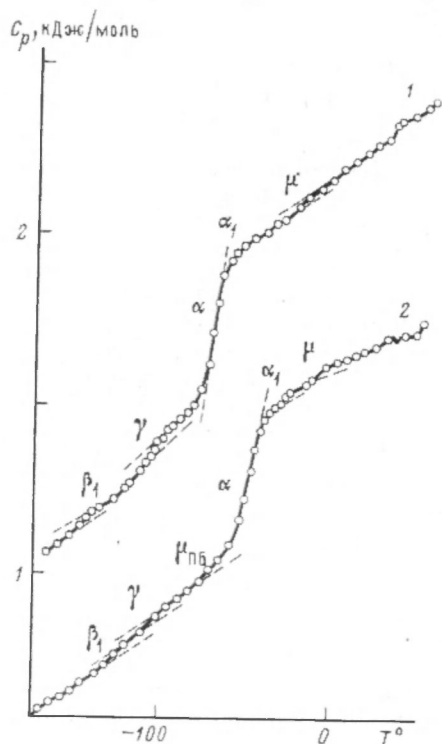


Рис. 5

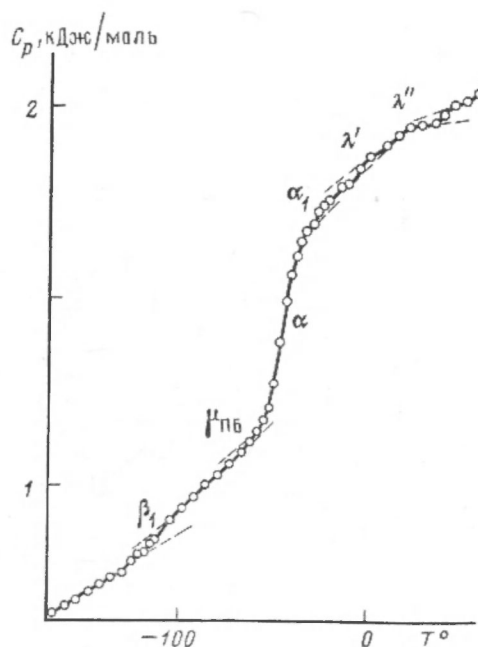


Рис. 6

Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости шитых СКМС-10 при $w=3,4$ град/мин (1) и СКМС-30 при $w=4,2$ град/мин (2)

Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости шитого СКБ при $w=4,2$ град/мин

Для эластомеров СКМС-10 и СКМС-30 получены как спектры внутреннего трения, так и температурная зависимость теплоемкости (рис. 3, рис. 5). Из шести наблюдаемых релаксационных переходов (β , β_1 , γ , α , α_1 , μ) два перехода (γ и μ) связаны с фенильными группами, тогда как другие четыре релаксационных перехода, по-видимому, связаны с присутствием ПБ-звеньев, которых нет в ПС. Поэтому T_c для СКМС-10 на 170° ниже, чем T_c ПС. Также намного ниже лежит β -переход. Разница составляет 225° .

Те же релаксационные переходы в СКМС-10 наблюдаются на кривой теплоемкости (рис. 5). Расчет температур переходов при эквивалентной частоте приводит к хорошему согласию с экспериментальными значениями.

Рассмотрим подробно СКМС-30 (табл. 2). На спектре внутреннего трения (рис. 3) наблюдается как и у СКМС-10 шесть релаксационных переходов (β , β_1 , γ , α , α_1 , μ) и группа λ -переходов. В табл. 2 приведены релаксационные характеристики для СКМС-30. Для γ -перехода U_i и V_i взяты те же, что и для ПС, для μ -перехода — те же, что и для μ -перехода у СКМС-10 и ПС. Для β - и α -переходов гибкоцепных полимеров B_i известны и равны для β -переходов $2 \cdot 10^{-13}$ с ($\pm 20\%$) и α -переходов $5 \cdot 10^{-12}$ с ($\pm 20\%$). Эти данные внесены в табл. 1 и 2 и по ним с помощью формулы (1) рассчитаны энергии активации этих переходов (табл. 2).

Для переходов, наблюдаемых на кривой температурной зависимости теплоемкости для СКМС-30 (рис. 5) при $w=4,2$ град/мин были рассчитаны эквивалентные частоты и сопоставлены экспериментальные и расчетные значения температур переходов. При этом получено хорошее согласие экспериментально наблюдаемых и рассчитанных значений T_i .

В бутадиен-метилстирольных эластомерах вторым компонентом является бутадиен. В связи с тем что бутадиен-метилстирольные эластомеры имеют микроблочное строение макромолекул, следует ожидать раздельное

влияние метилстирольных и ПБ-звеньев на релаксационные явления в сополимерах. Рассмотрим релаксационные переходы в ПБ (СКБ с 66%-ным содержанием звеньев в положении 1, 2). На рис. 3 приведен спектр внутреннего трения для этого ПБ, а на рис. 6 показана температурная зависимость теплоемкости. Ниже α -перехода, который расщеплен на α и α_1 , наблюдаются два близких максимума, соответствующих двум β - и β_1 -переходам. Расщепление α -перехода часто наблюдается в эластомерах [2, 10]. На рис. 6 ввиду малого значения $\nu_0 \approx 10^{-3}$ Гц, β -переход сдвинут к очень низким температурам и поэтому не наблюдался. На температурной зависимости теплоемкости наблюдаются β_1 -, α -, α_1 -, $\mu_{\text{ПБ}}$ -переходы и группа λ -переходов.

Очевидно, что природа β -перехода в ПБ отличается от природы β -перехода ПС, что приводит к тому, что β -переход у ПБ находится в интервале температур $-(150-100^\circ)$, а у ПС — в интервале $55-85^\circ$. То же можно сказать и об α -переходах.

Релаксационные характеристики СКБ приведены в табл. 3. Происхождение $\mu_{\text{ПБ}}$ в разветвленном ПБ аналогично μ -переходу в ПС и его сополимерах. Отличие заключается в том, что в первом случае локальные физические узлы образованы не фенильными группами, а боковыми ответвлениями $-\text{CH}=\text{CH}_2$. По-видимому, и в поли(бутадиен-метилстиролах) наблюдается $\mu_{\text{ПБ}}$ -переход: на рис. 3 при $T_i=0^\circ$ (как и для СКБ). При низкой частоте для СКМС-30 при -65° (рис. 5) и для СКБ при -62° (рис. 6). Для СКМС-10 $\mu_{\text{ПБ}}$ -переход накладывается на сильный α -переход (рис. 3).

Из приведенных данных следует, что большинство релаксационных переходов в поли(бутадиен-метилстиролах) определяются влиянием бутадиеновой компоненты. Так, β - и β_1 -переходы и α - и α_1 -переходы для СКБ, СКМС-10 и СКМС-30 наблюдаются примерно в одних и тех же температурных областях. Это значит, что мелкомасштабные (локальные) движения и сегментальное движение в полимерных цепях определяются ПБ-звеньями. То же можно сказать и о λ -группе релаксационных переходов в области высоких температур. Для всех этих релаксационных процессов отсутствие или присутствие фенильных групп принципиального значения не имеет, хотя и оказывает некоторое влияние на некоторый сдвиг температур переходов.

Принципиальное влияние фенильные группы оказывают на релаксационные явления в ПС и сополимерах в виде появления двух релаксационных областей γ и μ . Оба релаксационных перехода наблюдаются, если в цепях имеются боковые фенильные группы. Природа одного из них связана с крутильно-вращательными движениями свободных C_5H_6 -групп вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, соединяющей фенильную группу с полимерной цепью. Независимо от того, где присутствуют эти группы — в ПС или сополимерах, температура $T_\gamma = -(80-100^\circ)$, т. е. γ -релаксация наблюдается примерно при тех же значениях температуры ниже 0° (быстрая релаксация). Природа другого перехода (μ -релаксация) связана с распадом локальных физических узлов, образованных сцеплением фенильных групп соседних цепей (медленная релаксация). Эти физические узлы при температуре перехода $T_\mu = 20-30^\circ$ распадаются, и все фенильные группы становятся

Таблица 5

Релаксационные характеристики полибутадиена СКБ

Переход	ν , Гц	U_i , кДж/моль	$V_i \cdot 10^{13}$, с	T_i° *	структурная релаксация				
					w , град/мин	ν_0 , К	$\nu_0 \cdot 10^3$, Гц	U_i , кДж/моль	T_i° *
механическая релаксация					структурная релаксация				
β	2,5	31	2	-140/-132	4,2	3,2	3,5	31	-/-160
β_1	2,5	40	2	-100/-91	4,2	3,3	3,4	43	-115/-127
α	0,25	54	50	-40/-39	4,2	7,2	15	58	-48/-45
α_1	0,2	57,5	50	-26/-26	4,2	7,8	14	63	-30/-26
$\mu_{\text{ПБ}}$	0,2	51,5	1100	0/0	4,2	7,2	1,5	51,5	-62/-48

* В числителе — экспериментальные значения, в знаменателе — расчетные.

при высоких температурах свободными (свободное вращение). При распаде каждого физического узла добавляется две степени свободы вращательного движения, что должно приводить к скачку теплоемкости. Это наблюдается в наших опытах (рис. 2 и 5). В недавно опубликованной работе [11] по исследованию молекулярного движения в стеклообразных ПС методом ЯМР показано, что в ПС имеются два сорта фенильных групп. Часть групп в стеклообразном состоянии (при 20°) находится в состоянии свободного вращения и относится к быстрой γ -релаксации, другая часть находится в связанном состоянии (физические узлы) и относится к медленной μ -релаксации. Только при высоких температурах все фенильные группы находятся в свободном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бартенев Г. М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 270 с.
2. *Бартенев Г. М., Лазоренко М. В., Шут Н. И.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1768.
3. *Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е.* Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. 272 с.
4. *Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 405.
5. *Bartenev G. M.* // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 9. S. 606.
6. *Havlicek J., Vojta V., Kástner S., Schlosser E.* // Macromolec. Chem. 1978. V. 179. P. 2467.
7. *Boyer R. F.* // Macromolecules. 1982. V 15. № 6. P. 1498.
8. *Newman S., Cox W.* // J. Polymer Sci. 1960. V. 46. № 1. P. 29.
9. *Перепечко И. И.* Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 295 с.
10. *Бартенев Г. М., Карасев М. В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 582.
11. *Schaefer J., Sefcik M. D., Stejskal E. O., McKay R. A.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 1107.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
12.VI.1986

Киевский педагогический институт
им. А. М. Горького

PHENYL GROUPS EFFECT ON RELAXATIONAL PROCESSES IN POLYSTYRENE AND POLYBUTADIENE METHYLSTYRENES

Bartenev G. M., Shut N. I., Lazorenko M. V., Baglyuk S. V.

Summary

Both in PS and polybutadiene methylstyrenes the phenyl side groups are responsible for two types of relaxational transitions. The first one (γ -relaxation) is related with rotation-torsion motions of free phenyl groups (fast relaxation), while the second one (μ -relaxation) — with decay and recombination of physical crosslinks formed as a result of coupling of phenyl groups (slow relaxation).