

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 тринадцать релаксационных переходов различной природы, большинство из которых связано с бутадиеновой компонентой в сополимерах. Акрилонитрильная компонента приводит к релаксационному процессу  $\pi_N$ , 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, наблюдаемых методами релаксационной спектроскопии 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 сшитые образцы (вулканизированные 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.

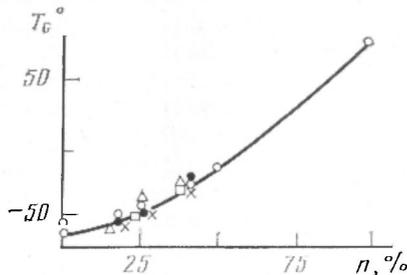


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от содержания нитрильных звеньев  $n$  в полибутадиенакрилонитрилах. Точки — данные, взятые из работ [7, 8]

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-

Релаксационные константы  $B_i$  и  $U_i$  физических и химических процессов релаксации

Максимум, №	Релаксационные процессы	$B_i$ , с	$U_i \pm 2$ , кДж/моль					Метод
			СКБ	СКН-18	СКН-26	СКН-40	СКН-50	
1	$\beta$	$2 \cdot 10^{-13}$	31	31	31	36	32	Спектры внутреннего трения
2	$\beta_1$	$2 \cdot 10^{-13}$	39	38,5	38	43	42	
3	$\alpha$ (при $\nu = 1$ Гц)	$5 \cdot 10^{-12}$	52	52,5	53,5	57	60	Релаксация напряжения
4	$\mu_{\text{пв}}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	51	50	51,5	51,5	51,5	
5	$\pi_s$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	63	61	63	61	63	
6	$\delta_s$	$6,6 \cdot 10^{-14}$	126	126	126	126	126	
7	$\delta_c$	$3,3 \cdot 10^{-14}$	140	145	142	151	152	

ных релаксационных процессов. Из них два — химические процессы релаксации:  $\delta_s$ -процесс, связанной с распадом поперечных химических связей вулканизационной сетки, и  $\delta_c$ -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  $-\text{СН}=\text{СН}_2$  бутадиеновых звеньев, и  $\pi_s$ , который объясняется распадом диполь-дипольных поперечных связей между участками полимерных цепей с внутримолекулярно химически связанной 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  $\lambda$ -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  $\lambda$ -переходов, для которых в табл. 2 приведены релаксационные константы  $U_i$  и  $B_i$ .

Сверхмедленный физический процесс релаксации  $\delta_1$  наблюдается только для шпшитых эластомеров и объясняется микронеоднородным строением вулканизационной сетки (подвижностью более плотно «запшитых» участков химической сетки).

Специфический для бутадиен-нитрильных эластомеров  $\pi_N$ -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 шпшитых образцов СКБ, СКН-26 и СКН-50, полученные на вертикальном обратном крутильном маятнике. Точность измерений логарифмического дискремента затухания  $\Delta$ , составляющая  $\pm 10^{-3}$ , обеспечивает надежное разрешение максимумов на спектре внутреннего трения.

На спектре внутреннего трения главный максимум соответствует  $\alpha$ -процессу релаксации, связанному с сегментальной подвижностью. Все максимумы справа от  $\alpha$ -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	$\lambda'$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	50	—	—	$3,0 \cdot 10^{-10}$	60	—	—	$4,0 \cdot 10^{-10}$	60
9	$\lambda''$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	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	$\lambda'''$	—	—	$2,5 \cdot 10^{-8}$	60	$4,2 \cdot 10^{-8}$	60	$8,9 \cdot 10^{-9}$	60	—	—
11	$\lambda_1$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	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	$\lambda_2$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	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	$\lambda_3$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	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	$\lambda_4$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	76	—	—	—	—	—	—	—	—
15	$\delta_1$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	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	$\pi_N$	—	—	$4,0 \cdot 10^{-10}$	90	$1,0 \cdot 10^{-10}$	92	$1,0 \cdot 10^{-9}$	90	$1,0 \cdot 10^{-9}$	88





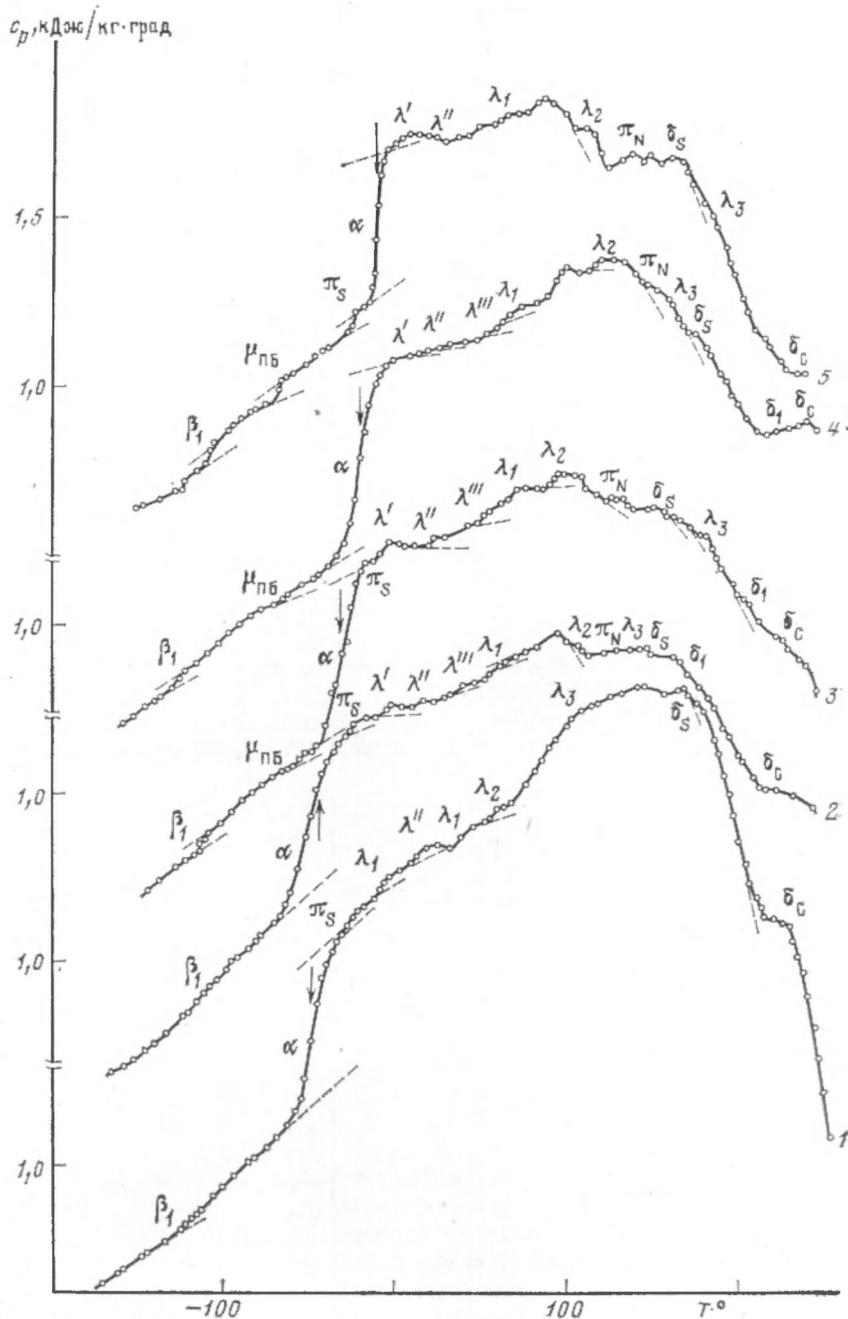


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости  $c_p$  спитых эластомеров: 1 - СКБ, 2 - СКН-18, 3 - СКН-26, 4 - СКН-40, 5 - СКН-50. Скорости нагревания  $W = \text{const}$  равны для СКБ:  $W = 4,2$  град/мин (ниже  $0^\circ$ ) и  $W = 3,5$  град/мин (выше  $0^\circ$ ), для остальных эластомеров  $W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

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

Рассмотрим  $\pi_S$ -процесс релаксации. Локальные физические узлы, образованные диполь-дипольными связями между «немостишно» 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 «мостишной» серы, образующей химические узлы вулканизацион-

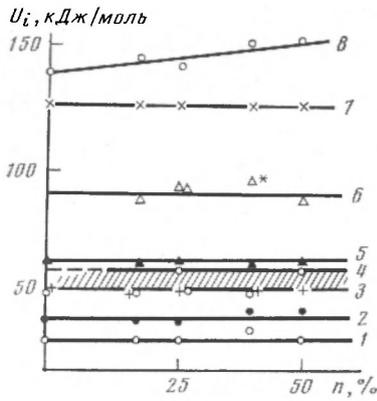


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости энергии активации различных релаксационных процессов от содержания нитрильных звеньев в цепи полимера: 1 -  $\beta$ , 2 -  $\beta_1$ , 3 -  $\mu_{\text{ПВ}}$ , 4 -  $\lambda_1$ , 5 -  $\lambda_2$ , 6 -  $\lambda_3$ , 7 -  $\delta_s$ , 8 -  $\delta_c$

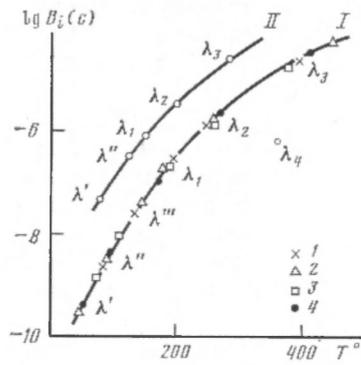


Рис. 6

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

ной сетки, то природа их распада ( $\delta_s$ -переход) также одинакова для ПБ и его сополимеров.

Процесс  $\delta_1$ -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  $\beta$ - и  $\alpha$ -релаксационные переходы. Это видно из рис. 5, где приведены зависимости энергии активации различных переходов от содержания нитрильных звеньев. Видно, что энергия активации  $\beta$ - и  $\beta_1$ -переходов для сополимеров та же, что и для ПБ.

Стеклование ( $\alpha$ -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  $72^\circ$ ). Влияние нитрильных звеньев на  $\alpha$ -процесс сказывается в том, что по мере увеличения их содержания сегментальная подвижность постепенно затрудняется.

Процесс релаксации  $\mu_{\text{ПВ}}$  наблюдается как для СКВ, 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  $\lambda$ -переходы. Так, например, в первой публикации [12] показано, что энергия активации  $\lambda$ -процессов в бутадиен-нитрильных эластомерах та же, что и в СКВ (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 СКВ значения  $B_i$  значительно больше, чем для  $\lambda$ -переходов сополимеров. Величина коэффициента  $B_i$  прямо связана с размерами ассоциатов микробъемных физических узлов. У сополимеров величина  $B_i$  меньше, вследствие меньших размеров ассоциатов, так как в сополимерах бутадиеновые участки значительно меньше, чем бутадиеновые цепи у СКВ.

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

Акрилонитрильные звенья непосредственно ответственны за так называемый  $\pi_N$ -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  $\delta_c$ . 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. Бартевев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
3. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
4. Бартевев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 405.
5. Бартевев 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. Бартевев Г. М., Карасев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2215.
7. Gupta A. K., Singal R. P. // Amorphous Mater. Proc. Symp. Bombay, 1983. P. 443.
8. Sinicina G. M., Tulinova V. V., Bartenev G. M. // Plaste und Kautschuk. 1987. B. 34. № 4. S. 158.
9. Бартевев 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. B. 34. № 3. S. 131.
11. Bartenev G. M., Tulinova V. V. Acta Polymerica. 1987. B. 38. № 9. S. 527.
12. Bartenev G. M., Ljalina N. M. // Plaste und Kautschuk. 1977. B. 24. № 11. S. 744.

Институт физической химии  
АН СССР

Киевский Государственный  
педагогический институт  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
3.XI 1986

#### 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  $-170-450^\circ$  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  $\pi_N$  process related with mobility of dipole-dipole cross-links and affects  $T_g$  and chemical decomposition temperature.