МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Т.Г.ШЕВЧЕНКО

На правах рукописи

БАГЛЮК СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

УДК 678:541.6:539.2

# РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИБУТАДИЕНЕ И ЕГО СОПОЛИМЕРАХ

01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Киев - 1988 г.

Работа выполнена на кафедре общей физики Киевского государственного педагогического института им. А.М.Горького

Научный руководитель :

Заслуженный деятель науки РСФСР, доктор химических наук, профессор БАРТЕНЕВ Г.М.

Научный консультант :

кандидат физико-математических наук, доцент ШУТ Н.И.

Официальные оппоненты :

доктор физико-математических наук, профессор БАЛАШОВ Ю.С.

кандидат физико-математических наук, доцент ЗАБАШТА Ю.Ф.

Ведущая организация :

Институт тепло-массообмена им. А.В.Лыкова АН БССР, г.Минск

Защита диссертации состоится _____ 1988 г. в ____ час. ____ мин. на заседании Специализированного совета К 068.18.02 в Киевском государственном университете / 252127, г.Киев-127, просп. акад. Глушкова, 6, физический факультет КГУ им. Т.Г.Шевченко /.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке КГУ

Автореферат разослан _____ 1988 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета /Верлан Э.М./

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы все более возрастает интерес к установлению закономерностей релаксационного поведения полимеров разных классов, так как во многих случаях именно процессы молекулярной релаксации определяют основные свойства полимерных материалов, а следовательно, и их практическое применение. В этой области выполнен ряд фундаментальных исследований. И все же, имеющая первостепенное научное и практическое значение задача установления связи между химическим составом, строением, структурой и макроскопическими свойствами полимерных материалов все еще изучена недостаточно. В частности, недостаточно изученным остается вопрос установления физической природы релаксационных свойств в полимерах и роль различных форм молекулярного движения в релаксационных явлениях.

Эластомеры, представляющие собой высокомолекулярные жидкости с более сложной и многообразной структурой, чем простые жидкости занимают особое место среди полимеров, отличаясь низкими модулями упругости, широким температурным интервалом высокоэластичности и большим разнообразием релаксационных свойств. В последнее время развиваются представления о структуре эластомеров, как о сложной системе, состоящей из большого числа подсистем, образованных структурными элементами различного вида. Это приводит к большому набору различных форм молекулярного движения структурных единиц и соответствующих им релаксационных процессов.

Для модификации структуры и получения новых свойств эластомеров создаются сополимерные материалы, включающие блок- и статистические сополимеры. Вопросы особенностей релаксационных и теплофизических свойств статистических сополимеров в связи со свойствами их составляющих компонентов до настоящего времени являются практически неизученными. Это затрудняет задачи прогнозирования необходимых эксплутационных характеристик создаваемых сополимерных материалов.

Большой набор времен релаксации определяет релаксационную природу многих физических свойств эластомеров, в том числе и теплофизические. Поэтому исследования теплофизических свойств необходимо проводить с параллельным изучением процессов молекулярной подвижности и релаксационных свойств. Кроме того, совместное при-

менение теплофизических и механических методов дает новые сведения о характере молекулярной подвижности в эластомерах, что является актуальной практической и теоретической задачей теплофизики и молекулярной физики полимеров.

Работа выполнялась по плану АН СССР /регистрационный № 80066952 и по приказу-постановлению Миннефтехимпрома и АН СССР от 04.II.8I г./ № I028/I26, пункт В/ "Исследование процессов структурообразования и релаксационных явлений в ненаполненных органических и неорганических полимерных материалах".

Работа выполнена также как составная часть одобренной коллегией Госстандарта СССР от I3.04.1987 г. Межотраслевой комплексной программы работ до 1990 г. по обеспечению народного хозяйства полной и достоверной информацией о свойствах полимерных материалов, а также координировалась Научным советом АН УССР по проблеме "Теплофизика и теплоэнергетика".

Цель работы.

I. Комплексное исследование методами релаксационной спектрометрии и теплофизическими методами молекулярной подвижности в полибутадиеновых эластомерах /гомополимерах и сополимерах/ и выявление физической природы наблюдаемых релаксационных процессов.

2. Изучение влияния структурных особенностей эластомеров на процессы молекулярной подвижности и теплофизические свойства.

3. Изучение влияния составляющих компонентов статистических сополимеров на их релаксационные и теплофизические свойства.

4. Исследование корреляции между релаксационными переходами, наблюдаемыми механическими и теплофизическими методами.

Научная новизна.

I. Комплексом методов релаксационной спектрометрии и теплофизическими методами в полибутадиеновых эластомерах впервые обнаружено до одиннадцати релаксационных переходов в высокоэластическом состоянии, установлена их природа и выяснены соответствующие им формы молекулярного движения.

2. Выяснено влияние стереорегулярности макромолекул и их микроструктуры на релаксационные процессы в эластомерах.

3. Показано, что релаксационные процессы в статистических сополимерах состоят из отдельных процессов, наблюдаемых для составляющих сополимер гомополимеров. Только процесс стеклования

является результатом существенного взаимного влияния составляющих компонентов.

4. Обнаружен новый $\mu_{ПС}$-процесс релаксации в полистироле, связанный с распадом локальных физических узлов молекулярной сетки.

5. Показано, что физическая природа релаксационных процессов, связанных с наличием в полимерных цепях боковых фенильных групп, является одинаковой при переходе от гомополимера к статистическим сополимерам.

6. Установлен характер изменения теплофизических свойств эластомеров в зависимости от различного типа и содержания в них боковых групп.

7. Предложен метод идентификации релаксационных процессов, полученных по данным релаксации напряжения и наблюдаемых на спектрах внутреннего трения.

Практическая значимость.

1. Данные о релаксационных явлениях позволили выяснить динамическую структуру и характер молекулярной подвижности в эластомерах в зависимости от микроструктуры и регулярности строения макромолекул, а также различного содержания сополимерных компонентов, что позволило раскрыть природу многих физических и химических процессов, протекающих в этих материалах.

2. Анализ проведенных исследований позволил описать релаксационные переходы количественно, что необходимо для разработки методов прогнозирования процессов, происходящих в полимерах в условиях переработки и эксплуатации.

3. Полученные теплофизические данные необходимы для инженерных расчетов и дают возможность прогнозировать тепловые режимы и оптимальные условия эксплуатации, а также экстремальные характеристики теплоизоляционных материалов на основе исследуемых эластомеров и другие тепловые параметры.

4. Экспериментальные данные теплофизических и механических исследований эластомеров переданы и приняты Государственной службой стандартных справочных данных по разделу "Полимерные материалы" для их использования в народном хозяйстве.

Защищаемые положения.

I. Природа релаксационных процессов в эластомерах /гомополимерах и сополимерах/, обусловленных различными формами молекулярной подвижности элементов их многоуровневой структуры.

2. Влияние микроструктуры и стереорегулярности полимерных цепей на процессы молекулярной релаксации в эластомерах.

3. Закономерности влияния составляющих компонентов статистических сополимеров на их релаксационные и теплофизические свойства.

4. Корреляция между релаксационными переходами, наблюдаемыми различными методами /релаксация напряжения, динамические механические и теплофизические методы/.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всесоюзном совещании "Создание сети автоматизированных банков данных о свойствах и применении полимерных материалов" /Ленинград, 1987 г./; III Всесоюзной конференции по проблемам получения и использования в народном хозяйстве данных о свойствах материалов и веществ /Москва, 1987 г./; III Всесоюзной научно-технической конференции "Композиционные полимерные материалы. Свойства, производство и применение" /Москва, 1987 г./; II Республиканской конференции "Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов" /Одесса, 1983 г./; Ежегодных научных конференциях Киевского государственного педагогического института им. А.М.Горького /Киев, 1983-1987 г.г./.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и обьем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, изложена на  страницах машинописного текста, содержит I6 таблиц, 54 рисунка и литературных ссылок из I44 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая направленность.

В первой главе кратко рассмотрены современные представления о структуре эластомеров и проанализированы различные подходы к ее модельному описанию. Отмечается, что для эластомеров характерно наличие значительного числа структурных элементов как химической так и физической природы. Каждому структурному элементу присущи определенные формы молекулярной подвижности, которые приводят к проявлению различных релаксационных процессов, определяющих специфические отклики эластомера на внешние воздействия.

Рассмотрены основы релаксационной спектрометрии как нового раздела молекулярной физики полимеров, изучающего различные формы молекулярного движения релаксационными методами. Представлена существующая классификация процессов молекулярной релаксации в эластомерах.

В конце главы, как выводы из анализа современного состояния проблемы, сформулированы конкретные задачи исследования.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследования, описаны методы исследования, проанализированы точность и достоверность получаемых экспериментальных результатов.

Объектами исследования выбраны стереорегулярный полибутадиеновый эластомер марки СКД, нестереорегулярный полибутадиеновый эластомер марки СКБ, а также статистические сополимеры полибутадиена с акрилонитрилом /эластомеры марок СКН-18, СКН-26, СКН-40, СКН-50/ и метилстиролом /эластомеры марок СКМС-10, СКМС-30/. Содержание акрилонитрила в сополимерах составляло 18, 26, 40 и 50% от общего количества мономеров, используемых при полимеризации, а метилстирола - 10 и 30%. Исследовались как линейные, так и сшитые эластомеры. Сшивание /вулканизация/ эластомеров проводилась в оптимальных условиях по стандартной рецептуре. Кроме указанных материалов, для сравнения с полибутадиенметилстиролами исследовался атактический полистирол марки ПСМД-Э с молекулярной массой $3{,}4 \cdot 10^5$. Все образцы для исследований изготовлены на промышленных установках.

онным процессам выше температуры стеклования.

На рис.I представлены спектры внутреннего трения полибутадиенов СКБ и СКД. На спектрах наблюдается ряд максимумов, каждому из которых соответствует отдельный релаксационный переход. Наиболее ярко выраженным максимумом является $\alpha$ -максимум, соответствующий процессу стеклования. Для выяснения природы и молекулярного механизма других переходов определяли их релаксационные характеристики - энергию активации $U_i$ и предэкспоненциальный коэффициент $B_i$, входящие в уравнение Больцмана-Аррениуса для времен релаксации $\tau_i$:

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/RT) \qquad /1/$$

Для полибутадиена СКБ снимали спектры внутреннего трения при разных частотах. Согласно релаксационной спектрометрии зависимость температуры релаксационного перехода $T_i$ от частоты $\nu$ определяется соотношением:

$$T_i = \frac{2{,}3R}{U_i} T_i \lg 2\pi B_i - \frac{2{,}3R}{U_i} T_i \lg \nu \qquad /2/$$

где $C_i \cong 1 + 10$ в зависимости от типа релаксационного перехода. Для каждого релаксационного перехода строили зависимости $1/T_i(\lg\nu)$, которые согласно уравнения /2/ имеют вид прямых линий /рис.2/, при условии, что релаксационные константы не зависят от температуры. Из прямых по наклону определяли энергию активации $U_i$, а по значению ординаты при $\nu = 1$ Гц- коэффициент $B_i$ для всех релаксационных переходов /таблица/. Полученные значения релаксационных констант $U_i$ и $B_i$ для большинства переходов хорошо согласуются с аналогичными данными по релаксации напряжения.

Для полибутадиена СКД получали длительные изотермы релаксации напряжения /от 1 до $10^4$с/ при различных температурах от 300 до 470 К. Из них рассчитывали непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)$ по известному методу Алфрея /первое приближение/. Дискретные спектры времен релаксации получали по положению максимумов на непрерывных спектрах и графоаналитически. Зависимости между логарифмом времени релаксации $\lg\tau_i$ и обратной температурой для наблюдаемых релаксационных процессов приведены на рис.3, где каждая прямая соответствует уравнению Больцмана-Аррениуса в виде:

$$\lg\tau_i = \ln B_i + U_i/2{,}3RT \qquad /3/$$

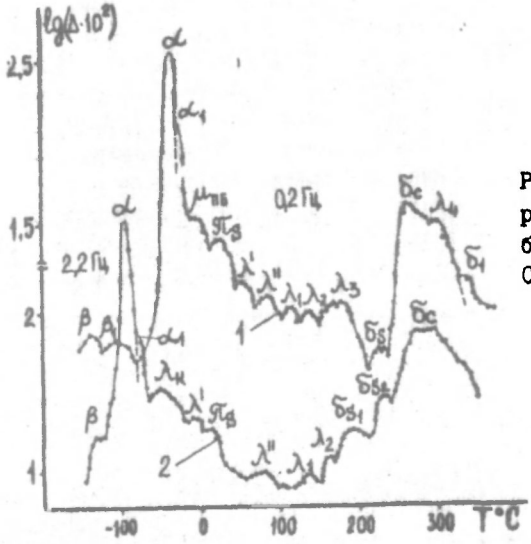



Рис.I. Спектры внутреннего трения полибутадиенов СКБ /I/ и СКД /2/

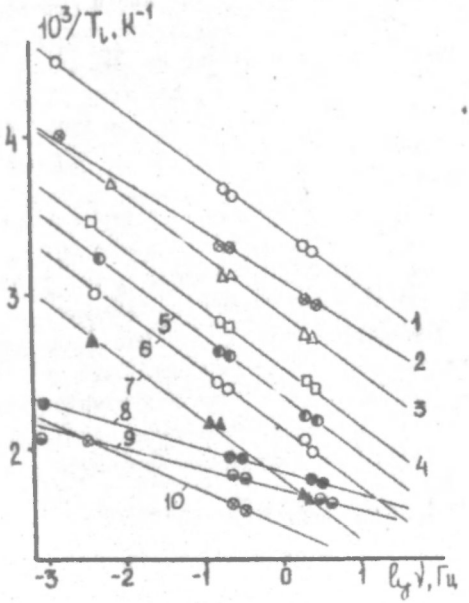



Рис.2. Зависимости обратных температур релаксационных переходов от логарифма частоты для полибутадиена СКБ: I - $\mu_{пб}$; 2 - $\pi_c$; 3 - $\lambda'$; 4 - $\lambda''$; 5 - $\lambda_1$; 6 - $\lambda_2$; 7 - $\lambda_3$; 8 - $\delta_c$; 9 - $\delta_c$; I0 - $\delta_1$

Релаксационные константы $\mathcal{U}_i$ и $B_i$ определяются соответственно из наклона прямой и из отрезка, отсекаемого на оси ординат /таблица/. Полученные значения $\mathcal{U}_i$ и $B_i$ позволили рассчитать по формуле /2/ температуры релаксационных переходов $T_i$ на спектре внутреннего трения полибутадиена СКД /рис.1, кривая 2/. Рассчитанные температуры $T_i$ соответствуют вполне определенным максимумам механических потерь, обозначенных в соответствии с данными таблицы. Только один максимум, обозначенный нами как $\lambda_к$, имеет не релаксационную природу и связан с кристаллизацией полибутадиена СКД при температуре максимальной скорости кристаллизации, равной 213 К.

Для подтверждения реальности существования релаксационных переходов и получения новых сведений о характере молекулярной подвижности в эластомерах изучали полибутадиены СКБ и СКД методами структурной релаксации. На температурных зависимостях теплоемкости наблюдаются более и менее выраженные скачки теплоемкости, которым соответствуют структурные релаксационные переходы. Температуры данного перехода при структурной и механической релаксации совпадают при определенном соотношении скорости нагревания $W$ и частоты механического воздействия $\nu$. Это соотношение имеет вид:

$$\nu = \nu_{экв} = \frac{c_i}{2\pi C_0} \cdot W \qquad /4/$$

Константа $C_0$ рассчитывается по формуле Волькенштейна-Птицына

$$C_0 = K T_i^2 / \mathcal{U}_i \qquad /5/$$

Подставив $\nu_{экв}$ в формулу/2/, получим выражение для расчета структурных релаксационных переходов:

$$T_i = \mathcal{U}_i / 2{,}3K \lg \frac{C_0}{W B_i} \qquad /6/$$

В соответствии с температурами $T_i$, рассчитанными по формуле /6/, где $\mathcal{U}_i$ и $B_i$ взяты для полибутадиена СКБ из данных спектров внутреннего трения, а для полибутадиена СКД - из данных спектров времен релаксации, наблюдаемые скачки теплоемкости на температурной зависимости $C_p$ идентифицированы так, как это показано на рис.4. Рассчитанные температуры $T_i$ для полибутадиена СКБ при соответствующих им эквивалентных частотах хорошо совпадают с соответствующими точками в низкочастотной области /рис.2/. Из приведенных

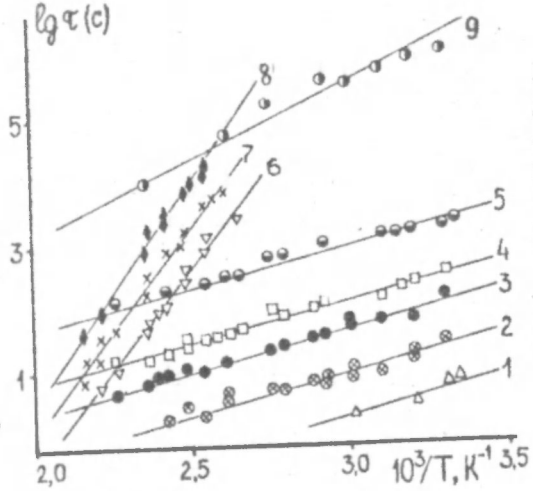



Рис.3.Зависимости дискретных времен релаксации различных релаксационных процессов от обратных температур для полибутадиена СКД: I - $\lambda'$ ; 2 - $\lambda''$ ; 3 - $\lambda_1$ ; 4 - $\lambda_2$; 5 - $\lambda_3$; 6 - $\delta_{s_1}$ ; 7 - $\delta_{s_2}$; 8 - $\delta_c$ ; 9 - $\delta_1$

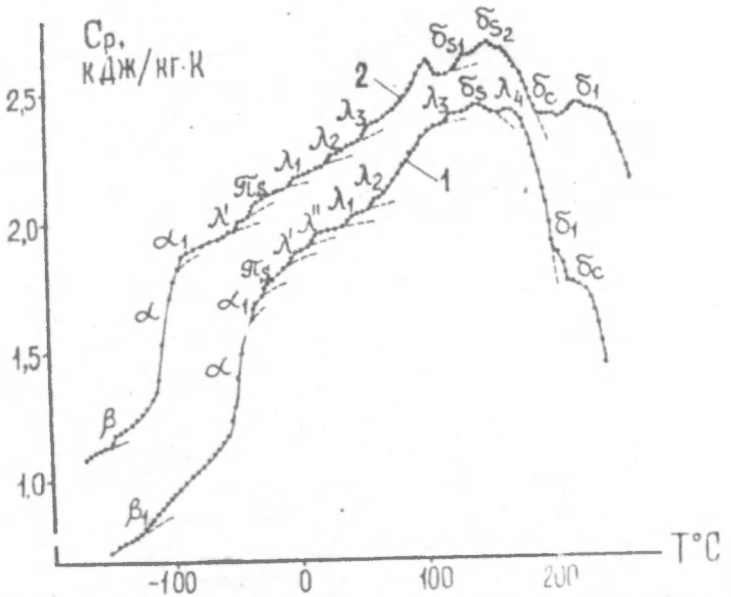



Рис.4. Температурные зависимости теплоемкости полибутадиенов СКБ /1/ и СКД /2/. Кривая 2 смещена на 0,5 кДж/кг·К относительно кривой 1

данных следует, что исследование структурной релаксации эластомеров позволяет определить и идентифицировать те же релаксационные переходы, которые наблюдаются и методами механической релаксации.

Таким образом, комплексом методов релаксационной спектрометрии и теплофизическими методами в полибутадиеновых эластомерах СКБ и СКД обнаружены четыре группы релаксационных процессов и раскрыта природа соответствующих им форм молекулярного движения /таблица/. Большинство релаксационных переходов для исследуемых эластомеров наблюдались нами впервые.

Ниже температуры стеклования наблюдается группа $\beta$ -релаксационных переходов, связанных с колебательно-вращательными движениями участков цепи макромолекулы порядка звена. Далее следует группа $\alpha$ - процессов релаксации, соответствующих стеклованию и определяемых сегментальной формой молекулярного движения. В высокоэластической области наблюдаются группа медленных физических и химических процессов релаксации. Физические процессы релаксации связаны с существованием локальных /$\pi_S$ и $\mu_{пв}$-переходы/ и микрообъемных /$\lambda$-переходы/ узлов молекулярной сетки. Группа $\delta$ - химических процессов релаксации определяется распадом и рекомбинацией углеродных /$\delta_C$/ и серных/$\delta_S$/ химических связей. Сверхмедленный физический $\sigma_1$ - процесс релаксации обусловлен подвижностью более плотно сшитых участков вулканизационной сетки.

Существенные различия в микроструктуре исследуемых полибутадиенов СКБ и СКД приводят к следующим особенностям релаксационных явлений. Прежде всего, высокая регулярность строения и более однородная линейная микроструктура определяют слабое межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей, что выражается необычно низкой температурой стеклования полибутадиена СКД /$T_c$=165 К/ и его способностью к кристаллизации. Полибутадиен СКБ имеет разветвленную микроструктуру, его температура существенно выше /$T_c$=223 К/ и он не кристаллизуется. Для обоих полибутадиенов характерно наличие двух близких $\alpha$ и $\alpha_1$-релаксационных переходов, что обусловлено существованием в этих эластомерах двух аморфных структур.

Для полибутадиена СКД наблюдается только один $\beta$ -релаксационный переход, тогда как для СКБ проявляется $\beta$ и $\beta_1$-переходы. Очевидно, локальные условия подвижности групп $CH_2$ различны в 1,2- и 1,4-звеньях, что приводит к существованию двух $\beta$ -

переходов у полибутадиена СКБ. Наличие боковых групп в полибутадиене СКБ приводит к появлению $\mu_{\beta\delta}$-релаксационного перехода, связанного с ван-дер-ваальсовым взаимодействием этих боковых групп, относящихся к соседним цепям.

Существенные различия у полибутадиенов наблюдаются для $\lambda$-процессов релаксации. Полученные данные показывают, что большие значения коэффициентов $B_i$ и малые значения энергии активации $U_i$ характерны для стереорегулярного полибутадиена СКД, что присуще всем кристаллизующимся эластомерам. Так как с $\lambda$-процессами связано существование в эластомерах ассоциатов связанных сегментов, играющих роль физических узлов молекулярной сетки, то их морфологический тип и определяет склонность эластомеров к кристаллизации.

С присутствием серы в полибутадиенах связаны два релаксационных перехода - $\alpha_S$ и $\delta_S$. Их релаксационные характеристики не зависят от микроструктуры эластомеров, однако для полибутадиена СКД обнаружено расщепление $\delta_S$-перехода на $\delta_{S_1}$ и $\delta_{S_2}$, что связано с существованием различных типов сульфидных связей. Процесс $\delta_{S_1}$ релаксации, связанный с распадом слабых химических связей, имеет несколько большее значение энергии активации для полибутадиена СКБ. Его разветвленная микроструктура со значительным межмолекулярным взаимодействием, чем в СКД, обладает более прочными химическими связями. Существенные различия у полибутадиенов наблюдаются для сверхмедленного физического $\delta_f$-процесса релаксации, что свидетельствует о сильно отличающейся микронеоднородной структуре химической сетки СКБ и СКД.

Микроструктура полибутадиенов также оказывает значительное влияние на их теплофизические свойства и, в частности, на теплопроводность. Регулярность строения макромолекул полибутадиена СКД способствует большей интенсивности передачи тепла и, следовательно теплопроводность СКД больше, чем СКБ.

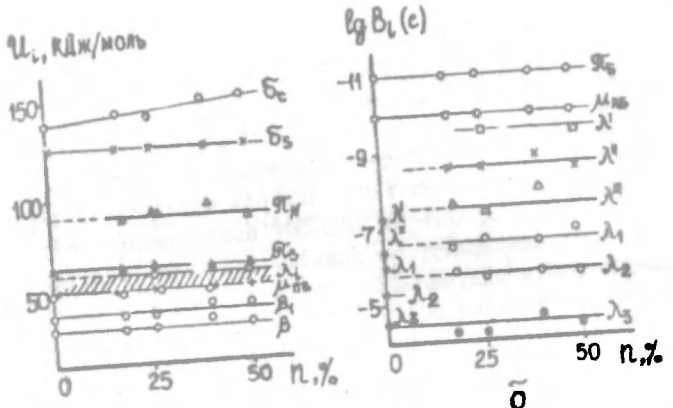
Таким образом, на примере полибутадиенов СКБ и СКД выявлено влияние регулярности строения макромолекул и их микроструктуры на релаксационные и теплофизические свойства эластомеров. Полученные данные для полибутадиенов послужили основой дальнейшего анализа свойств полибутадиеновых сополимеров.

Четвертая глава посвящена изучению процессов молекулярной релаксации в статистических бутадиенакрилонитрильных сополимерах и выяснению вклада каждого составляющего компонента в наблюдаемые релаксационные явления и теплофизические свойства.

Для изучения релаксационных процессов и соответствующих им форм молекулярного движения в сополимерах бутадиена с акрилонитрилом /СКН-I8, СКН-26, СКН-40, СКН-50/ исследовали спектры внутреннего трения и температурные зависимости теплоемкости. Данные этих исследований и полученных в предыдущей главе позволяют заключить, что практически все релаксационные переходы наблюдаются как в полибутадиене, так и в его сополимерах. А это значит, что в сополимерах, содержащих до 50% акрилонитрильных звеньев, существенную роль в релаксационных явлениях играет бутадиеновый компонент. Экстраполяция зависимости температуры стеклования бутадиенакрилонитрильных сополимеров от содержания в них акрилонитрильных звеньев дает для полибутадиена значение $T_c$= 218 К, что близко к табличному значению для СКБ /$T_c$= 223 К/. Стеклование сополимеров / $\alpha$ -процесс/ определяется, в основном, бутадиеновыми звеньями, потому что температура стеклования в сополимерах до 50% акрилонитрильных звеньев /для СКН-50 $T_c$=283 К/ хотя и возрастает, все же остается достаточно низкой по сравнению с $T_c$ полиакрилонитрила /$T_c$=345 К/. Влияние акрилонитрильных звеньев сказывается в том, что по мере увеличения их содержания увеличивается межмолекулярное взаимодействие и уменьшается гибкость цепи.

Бутадиеновые звенья в сополимерах непосредственно ответственны за большинство релаксационных переходов, это подтверждают данные рис. 5а, где видно, что энергия активации $\beta$ , $\beta_1$ , $\mu_{пб}$ , $\mathcal{T}_3$ и $\delta_a$ -процессов релаксации не зависит от содержания акрилонитрильных звеньев и остается постоянной при переходе от гомополимера к сополимерам. Акрилонитрильные звенья оказывают некоторое влияние на химический процесс релаксации $\delta_c$ , незначительно увеличивая его энергию активации /рис. 5а/. Это значит, что прочность химических связей зависит от физических межмолекулярных взаимодействий, связанных с микроструктурой цепи сополимера.

Более сложный характер носит влияние акрилонитрильных звеньев на $\lambda$ -переходы. В сополимерах $\lambda$ -переходы характеризуются энергией активации, находящейся в некотором интервале значений /рис.5а/.




а б

Рис. 5. Зависимости энергии активации $U_i$ /а/ и логарифма $B_i$ /б/ от содержания акрилонитрильных звеньев для различных релаксационных процессов.

Это связано с тем, что при различных условиях синтеза в бутадиеновые участки полимерной цепи могут входить или не входить отдельные акрилонитрильные звенья, которые увеличивают энергию взаимодействия связанных сегментов в ассоциатах. Эту же ситуацию подтверждают данные рис.5б, из которого следует, что коэффициенты $B_i$ $\lambda$ -переходов для сополимеров практически не зависят от содержания акрилонитрильных звеньев и значительно меньше, чем значения $B_i$ для полибутадиена. Величина коэффициента $B_i$ прямо связана с размерами ассоциатов микрообъемных физических узлов. У сополимеров значение $B_i$ меньше, вследствие меньших размеров ассоциатов, так как в сополимерах бутадиеновые участки значительно меньше, чем в полибутадиене.

Акрилонитрильные звенья непосредственно отвечают за $\pi_N$ -релаксационный переход. Он наблюдается для всех сополимеров, имеет одинаковое значение энергии активации /рис. 5а/ и проявляется тем сильнее, чем больше содержание акрилонитрильных звеньев.

Таким образом, в статистических бутадиенакрилонитрильных сополимерах для большинства процессов релаксации проявляется индивидуальность звеньев каждого составляющего компонента.

В главе также подробно проанализировано влияние акрилонит-

рильных звеньев на теплофизические свойства сополимеров. Присутствие полярных групп в этих звеньях приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, к повышению теплопроводности бутадиенакрилонитрильных сополимеров в среднем на 25-30% по сравнению с полибутадиеном. По этой же причине численные значения теплоемкости сополимеров ниже, чем для гомополимера.

На примере бутадиенакрилонитрильных сополимеров рассмотрен и предложен метод идентификации релаксационных переходов, полученных по данным релаксации напряжения и наблюдаемых на спектрах внутреннего трения. Сущность метода заключается в том, что релаксационные максимумы на спектрах внутреннего трения обозначаются по порядку возрастания времен релаксации, рассчитанных по формуле Больцмана-Аррениуса для каждого перехода из данных по релаксации напряжения. Обратный расчет релаксационных характеристик переходов, обозначенных указанным методом, по данным спектров внутреннего трения приводит к тем же значениям. Этот метод также позволил впервые из данных механической и структурной релаксации определить значение безразмерной константы $C_i$ в известном условии максимума механических потерь $\omega\tau_i = C_i$. Для мелкомасштабных релаксационных процессов / $\gamma$, $\beta$, $\mu$, [illegible], $\pi_N$, [illegible], $\delta_c$ / $C_i = 1$, а для крупномасштабных / $\alpha$, $\lambda$, $\delta_1$ / - $C_i \approx 10$, что подтверждает значения константы $C_i$, принятые ранее в релаксационной спектрометрии.

В пятой главе рассмотрены особенности релаксационных процессов в статистических бутадиенметилстирольных сополимерах СКМС-10 и СКМС-30 в связи с присутствием в них боковых фенильных групп.

На спектрах внутреннего трения этих сополимеров наблюдался $\mu_{\text{пс}}$-релаксационный переход, который связан с фенильными группами /рис. 6а/. Подтверждением такой природы этого перехода является то, что в полибутадиене он не наблюдается, а с увеличением концентрации фенильных групп при переходе от СКМС-10 к СКМС-30 высота $\mu_{\text{пс}}$-максимума растет. Для температуры этого перехода наблюдалась частотная зависимость, из которой были определены его релаксационные характеристики: $B_i = 3\cdot10^{-13}$ с и $U_i = 68$ кДж/моль.

Для подтверждения природы этого процесса релаксации при переходе от гомополимера к статистическим сополимерам [illegible]ми методами механической и структурной релаксации были подробно исследованы релаксационные процессы в полистироле в стеклообразном состоянии, включая $\alpha$-процесс. Анализ спектров внутреннего трения и

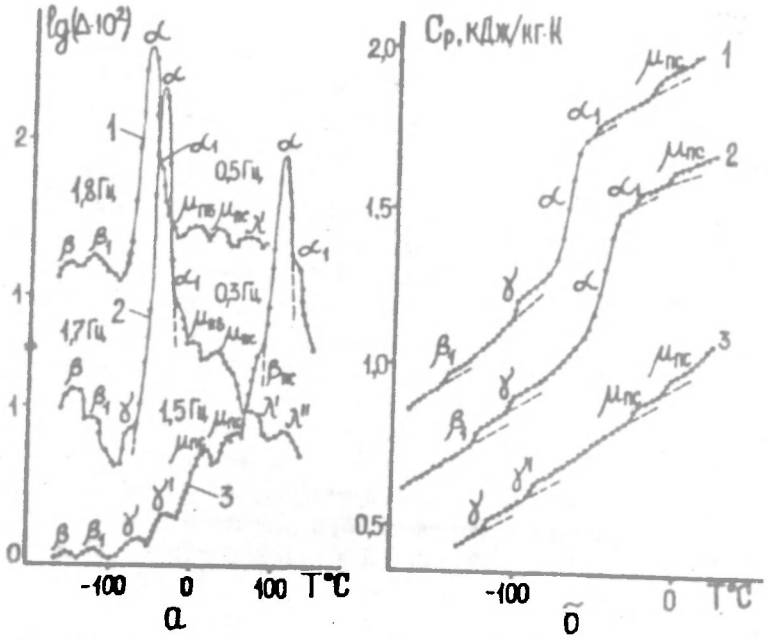



Рис. 6. Спектры внутреннего трения /а/ и температурные зависимости теплоемкости /б/ эластомеров СКМС - I0 /I/, СКМС-3( /2/ и полистирола /3/. Кривые теплоемкости I и 3 смещены на 0,3 кДж/кг·К относительно кривой 2.

температурных зависимостей теплоемкости и линейного расширения дал возможность установить следующие релаксационные переходы в полистироле: $\beta$ и $\beta_1$ -переходы, связанные с подвижностью групп $CH_2$ ; $\gamma$ и $\gamma'$ -переходы, обусловленные колебательно-вращательной подвижностью свободных фенильных групп; $\mu_{пс}$ и $\mu'_{пс}$-переходы, связанные с распадом локальных физических узлов, образованных ван-дер-ваальсовым взаимодействием фенильных групп соседних цепей; $\beta_{пг}$ -переход, ответственный за подвижность участка цепи, порядка звена, с фенильной группой, и $\alpha$ -переходы, связанные с сегментальной подвижностью. Нами впервые был обнаружен $\mu_{пс}$-процесс релаксации, а также мультиплетность для большинства релаксационных переходов в полистироле /рис. 6а, кривая 3/.

Данные исследования полистирола показали, что полученные

релаксационные константы для $\mu_{ac}$ -перехода / $B_i = 3 \cdot 10^{-13}$с и $U_i$ = =70 кДж/моль/ практически совпадают с соответствующими характеристиками этого перехода в сополимерах, а это свидетельствует об одинаковой природе $\mu_{ac}$-релаксации в полистироле и бутадиенметилстирольных сополимерах. Очевидно, что в сополимерах должен проявляться и обнаруженный в полистироле $\gamma$ -переход. Это мы отчетливо наблюдаем на температурных зависимостях теплоемкости сополимеров /рис. об/, где $\gamma$ -переход проявляется при более низких температурах и не перекрывается интенсивным $\alpha$ -процессом, как это имеет место на спектрах внутреннего трения.

Таким образом, независимо от того, где присутствуют фенильные группы - в полистироле или статистических сополимерах, они приводят к двум типам релаксаций - $\gamma$ и $\mu_{ac}$. Одновременное существование $\gamma$ и $\mu_{ac}$ -переходов объясняется тем, что часть фенильных групп являются свободными, а часть - образуют локальные физические узлы, которые распадаются при температуре $\mu_{ac}$-релаксации и все фенильные группы становятся свободными. При распаде каждого физического узла добавляется две степени свободы вращательного движения, что приводит к скачку теплоемкости /рис. 6б/.

В главе также рассмотрены теплофизические свойства полибутадиенметилстирольных сополимеров. Сравнивая с данными, полученными для полибутадиенакрилонитрилов, было установлено, что присутствие полярных боковых групп увеличивает теплопроводность эластомеров, а неполярных - уменьшает.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В заключении сформулированы основные выводы и результаты, полученные в диссертационной работе. Они состоят в следующем:

I. В полибутадиеновых эластомерах СКБ и СКД обнаружены четыре группы релаксационных переходов и выяснена природа соответствующих им форм молекулярной подвижности. Это группа мелкомасштабных $\beta$ -переходов, группа $\alpha$ -процессов сегментальной подвижности, группа физических процессов релаксации, связанных с существованием локальных /$\pi_S$ и $\mu_{ac}$-переходы/ и микрообъемных/ $\lambda$ -переходы/ физических узлов молекулярной сетки, а также группа медленных физических и химических процессов релаксации / $\delta$ -переходы/. Основное число релаксационных переходов, входящих в различные

группы, для исследуемых эластомеров наблюдалось нами впервые.

2. Установлено влияние регулярности строения и микроструктуры макромолекул эластомеров на их релаксационные свойства. Высокая регулярность строения и более однородная микроструктура макромолекул полибутадиена СКД по сравнению с СКБ приводит к относительно большей упорядоченности аморфной структуры, к меньшему межмолекулярному взаимодействию и склонности к кристаллизации. Разветвленная микроструктура полибутадиена СКБ приводит к появлению нового $\mu_{\alpha\delta}$-процесса релаксации, не наблюдаемого в стереорегулярном полибутадиене СКД.

3. Показано, что большинство релаксационных переходов в сополимерах бутадиена с акрилонитрилом определяется именно бутадиеновыми звеньями. Акрилонитрильный компонент оказывает существенное влияние на температуру стеклования и незначительное - на температуру химического распада полимера, а также приводит к появлению релаксационного процесса, связанного с подвижностью локальных диполь-дипольных поперечных связей, образованных взаимодействием боковых полярных групп.

4. Установлено, что для статистических сополимеров в релаксационных явлениях проявляется индивидуальность каждого составляющего компонента, за исключением процессов релаксации, связанных со стеклованием. Это дает возможность прогнозировать релаксационные свойства статистических сополимеров по данным релаксационных свойств гомополимеров как их составляющих компонентов.

5. Предложен метод идентификации релаксационных процессов, полученных по данным релаксации напряжения и наблюдаемых на спектрах внутреннего трения. Метод позволил независимо определить значения безразмерной константы $C_1$ в известном условии максимума механических потерь для мелко- и крупномасштабных релаксационных переходов.

6. Методами релаксационной спектрометрии и теплофизическими методами в полистироле обнаружен новый процесс релаксации- $\mu_{\pi c}$, связанный с распадом локальных физических узлов, образованных ван-дер-ваальсовым взаимодействием боковых фенильных групп соседних цепей. Показано, что в полистироле и бутадиенметилстирольных эластомерах боковые фенильные группы приводят в двум типам релаксаций- $\gamma$ и $\mu_{ar}$, природа и молекулярный механизм которых не изменяются при переходе от гомополимера к статистическим сополимерам.

7. Показана корреляция между релаксационными переходами, наб-

людаемыми тремя независимыми методами /релаксация напряжения, динамические механические и теплофизические методы/. Это позволяет предложить метод расчета релаксационных свойств полимеров, используя данные одних методов для других.

8. Установлено, что присутствие в полимерных цепях полярных боковых групп приводит к повышению теплопроводности, а присутствие неполярных - к ее снижению в сравнении с линейными эластомерами. Этот факт имеет практическое значение для прогнозирования необходимых тепловых свойств эластомеров.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Бартенев Г.М., Шут Н.И., Лазоренко М.В., Баглюк С.В. Влияние фенильных групп на релаксационные процессы в полистироле и полибутадиенметилстиролах.// ВМС.Сер.А.-1987.-Т.29-№ 11.-с.2425-2432.

2. Бартенев Г.М., Баглюк С.В., Тулинова В.В. Релаксационные переходы в полибутадиенакрилонитрилах выше температуры стеклования.// ВМС.Сер.А.-1988.-Т.30.-№ 4.-с. 821-828.

3. Šut N.I., Bagljuk S.V., Lazorenko M.V., Bartenev G.M. Über zwei Gruppen von Relaxationsübergängen im Polybutadien und seinen Copolymeren oberhalb der Glastemperatur.//Plaste und Kautschuk. - 1988. - Bd.35. - №5. - S.155-159.

4. Bartenev G.M., Shut N.I., Baglyuk S.V., Tulinova V.V. The effect of butadiene and acrylonitrile components on relaxation properties of butadieneacrylonitrile copolymer.//Acta Polymerica. - 1988. - V.39. -№7. -p.391-394.

5. Дущенко В.П., Касперский А.В., Клименко Н.В., Баглюк С.В., Шут Н.И. Влияние условий структурообразования на релаксационные и теплофизические свойства полиэтилена и полисульфона. /В кн.: Тез. докл. II Респ. конф. "Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов".- Киев: Наукова думка.-1983.-с. 165-166.

6. Лазоренко М.В., Баглюк С.В., Лопес О.С., Шут Н.И. Получение и обработка экспериментальных данных по тепловым и механическим свойствам полимерных материалов./В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещания "Создание сети автоматизированных банков данных о свойствах и применении полимерных материалов".-Ленинград: 1987.-с. 18-19.

7 Касперский А.Б., Свечникова О.С., Валентик Н.М., Сташкевич А.Н., Баглюк С.В., Карпович Н.Б. Изменение теплофизических

свойств и структуры полиэтилена и полипропилена при введении дисперсных наполнителей различной формы частиц. /В кн.: Тез.докл. III Всесоюз. науч.-тех. конф. "Композиционные полимерные материалы. Свойства, производство и применение". -М.: 1987.- с. 58-59.

8. Лазоренко М.В., Шут Н.И., Баглюк С.В., Валентик Н.М., Заболотный В.Ф., Иваницкий В.Б. Теплофизические свойства наполненных полимеров и оценка достоверности полученных результатов./В кн.: Тез. докл. III Всесоюзн. конф. по проблемам получения и использования в народном хозяйстве данных о свойствах материалов и веществ.- М.: 1987.- с. 116-117.

Подписано к печати 12.09.1988 г.Объем 1,0.Формат 60x84 1/16
Печать офсетная .Тираж 100.Зак599.Бесплатно. БФ 19120.
Ротапринтный участок КГПИ им.Горького,Киев,Пирогова,9.

Таблица

Характеристики релаксационных переходов полибутадиенов СКБ и СКД

| Релаксационные переходы | СКБ | | СКД | | Природа релаксационных переходов |
|---|---|---|---|---|---|
| | $B_i$, с /± 20%/ | $U_i$, кДж/моль /±2/ | $B_i$, с /± 20%/ | $U_i$, кДж/моль /±2/ | |
| $\beta$ | $2 \cdot 10^{-13}$ | 31 | $2 \cdot 10^{-13}$ | 32 | подвижность участков цепи порядка звена |
| $\beta_1$ | $2 \cdot 10^{-13}$ | 39 | - | - | |
| $\alpha$ | $5 \cdot 10^{-12}$ | 51 | $5 \cdot 10^{-12}$ | 39 | сегментальная подвижность |
| $\alpha_1$ при $\nu$=1Гц | $5 \cdot 10^{-12}$ | 54 | $5 \cdot 10^{-12}$ | 43 | |
| $\mu_{пб}$ | $1{,}0 \cdot 10^{-10}$ | 51,5 | - | - | распад локальных физических узлов |
| $\mu_s$ | $1{,}0 \cdot 10^{-11}$ | 63 | $1{,}0 \cdot 10^{-11}$ | 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 | - | - | |
| $\delta_{s1}$ | - | - | $6{,}6 \cdot 10^{-14}$ | 119 | распад поперечных серных связей |
| $\delta_{s2}$ | $7{,}0 \cdot 10^{-14}$ | 126 | $6{,}6 \cdot 10^{-14}$ | 126 | |
| $\delta_c$ | $3{,}3 \cdot 10^{-14}$ | 139 | $3{,}3 \cdot 10^{-14}$ | 136 | распад слабых углеродных связей |
| $\delta_1$ | $3{,}0 \cdot 10^{-7}$ | 85 | $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ | 47 | подвижность участков химической сетки |