

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 54.03

ИССЛЕДОВАНИЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ МЕТОДОМ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2020 г. А. Н. Забелина<sup>а</sup>, М. И. Глушак<sup>а</sup>, А. С. Щербинин<sup>а</sup>, Ю. В. Хорошавина<sup>а,\*</sup>,  
А. С. Рамш<sup>а</sup>, С. К. Курлянд<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева (ФГУП “НИИСК”),  
198035 Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: julhor@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.03.2019 г.

После доработки 20.05.2019 г.

Принята к публикации 11.06.2019 г.

Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС) изучен ряд бутадиен-нитрильных каучуков различного состава в широком температурно-частотном интервале. Определены основные релаксационные параметры по Фогелю–Фулчеру–Тамману и параметры фрагильности. Впервые представлены диэлектрические спектры кластерных переходов в низкочастотной высокотемпературной области и определены их релаксационные характеристики.

*Ключевые слова:* бутадиен-нитрильные каучуки, диэлектрическая релаксационная спектроскопия,  $\alpha$ -переход, фрагильность,  $\beta$ -переход,  $\lambda$ -переход, кластерная область, кооперативно перестраиваемые области

DOI: 10.31857/S0044453720010367

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) [1, 2] – основа бензомаслостойких резин – характеризуются широким комплексом релаксационных процессов, связанных с различными механизмами химической и физической релаксации [3–6]. Комплекс высоких физико-механических свойств резины на основе БНК обусловлен высоким уровнем полярных взаимодействий благодаря наличию нитрильных групп [3, 4], а также физическим узлам термофлуктуационного происхождения – кластерам, образованным звеньями акрилонитрила и бутадиена [6].

Задача настоящей работы – исследование релаксационных процессов в БНК методом диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС), в том числе и в низкочастотной высокотемпературной области.

В [6] описана релаксационная картина вулканизатов ряда каучуков, полученная методом динамического механического анализа (ДМА), где наряду с известными  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходами видна мультисплетная структура переходов в низкочастотной высокотемпературной области (область  $\lambda$ -переходов). Часть из них относится к подвижности узлов, в роли которых выступают элементы надмолекулярной аморфной структуры каучука, другая часть

отнесена к химической релаксации и релаксационным процессам в самой цепи полимера.

Метод ДРС имеет ряд преимуществ перед ДМА, позволяя выделять взаимодействия, непосредственно связанные с полярным дипольным взаимодействием, а также работать с образцами невулканизованных каучуков. Кроме того, частотный диапазон диэлектрических спектрометров существенно расширен по сравнению со спектрометрами ДМА.

В то же время в методе ДРС полимеров имеются известные методические сложности, связанные со значительным вкладом потерь проводимости в ионно-релаксационной области. Однако в современных диэлектрических спектрометрах типа Novoscontrol BDS-80 использование высокоточной немостовой измерительной системы, предназначенной для работы с высокопроводящими материалами, позволяет обойти эти проблемы. Помимо этого корректный выбор температурно-частотного окна измерений, а также наличие высокой полярности термофлуктуационных кластеров, обеспечиваемой значительным суммарным дипольным моментом элементов, участвующих в его построении, могут, в частности, существенно облегчить поиск релаксационных переходов в низкочастотной высокотемпературной кластерной области.

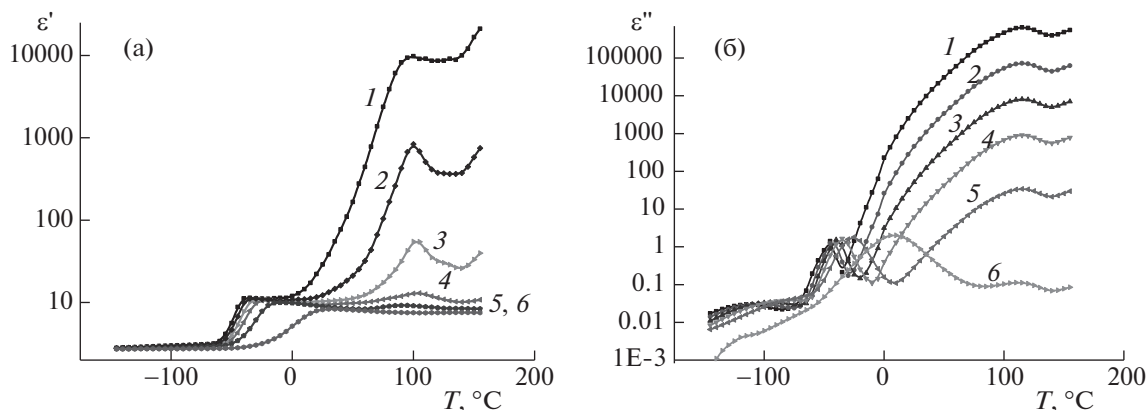


Рис. 1. Температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) каучука БНКС-18АМН на различных частотах: 1 – 0.1 Гц, 2 – 0.9 Гц, 3 – 8.1 Гц, 4 – 72.9 Гц, 5 – 1.968 кГц, 6 – 1 МГц.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – промышленный каучук БНКС-18АМН производства ОАО “Красноярский завод СК” (содержание акрилонитрильных звеньев – 18 мол. %, вязкость по Муни – 55 единиц) в сопоставлении с промышленными каучуками марки Rebrupan с содержанием акрилонитрильных звеньев 18, 28 и 44 мол. %.

ДРС-спектры снимали на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS-80 со стандартными программами обработки данных в температурном интервале от  $-100$  до  $+150^\circ\text{C}$  в интервале частот от 0.1 Гц до 10 МГц. Это позволило исследовать широкий диапазон температурно-частотных зависимостей параметров комплексной диэлектрической проницаемости и их отклонения от дебаевского поведения, оценить неаррениусовский характер температурных зависимостей времен диэлектрической  $\alpha$ -релаксации, провести обработки по Фогелю–Фулчеру–Тамману с возможностью, в частности, количественной оценки фрагильности полимера [7].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Температурно-частотные спектры БНК; область $\beta$ -релаксации

На рис. 1 приведены тепловые диэлектрические спектры в температурном интервале от  $-100$  до  $+150^\circ\text{C}$  каучука БНКС-18АМН – температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ .

В приведенных спектрах можно выделить три характерные для исследованного каучука температурные области: область  $\beta$ -релаксации, связанной с дипольной подвижностью нитрильных групп (температуры ниже  $-50^\circ\text{C}$ ),  $\alpha$ -релаксации, соответствующей дипольно-сегментальному движению (температуры от  $-80$  до  $+20^\circ\text{C}$ ) и область ионной поляризации с кластерной зоной при вы-

соких температурах (при температурах выше  $20^\circ\text{C}$ ). Как и следовало ожидать, температуры классических  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов [7] зависят от частоты и растут с ее увеличением.

Энергию активации для  $\beta$ -релаксации рассчитывали по уравнению Аррениуса при построении зависимости времени релаксации  $\tau$  как обратной функции от температуры  $\ln\tau = f(1/T)$ ; зависимость получается в виде прямой с наклоном, равным  $E_a$ :

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT),$$

где  $\tau$  – время релаксации,  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации,  $T$  – температура процесса,  $k$  – постоянная Больцмана.

Обработка соответствующих частотных зависимостей для  $\beta$ -перехода позволила определить значения энергии активации  $E_a$ , лежащие в интервале от 46 до 59 кДж/моль и рассчитать время релаксации процесса; полученные данные укладываются в диапазон, характерный для каучуков с полярными группами.

#### Частотные спектры БНК; область $\alpha$ -релаксации

На рис. 2 представлены частотно-температурные зависимости компонент  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) комплексной диэлектрической проницаемости для каучука БНКС-18АМН в области стеклообразного  $\alpha$ -перехода.

Скачок (ступенька падения, рис. 2а) диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  ( $\Delta\epsilon' \sim 7$ ) связан, как известно [8, 9], с дипольным моментом релаксирующей единицы, в данном случае с проявлением сегментальной подвижности каучука. Представленные на рис. 2б частотные зависимости  $\epsilon''$ , снятые при различных температурах с шагом  $5^\circ\text{C}$ , дают необходимый для расчета времен релаксации набор частот положений максимумов потерь  $f_{\max}$  и их температурных зависимостей. Зависимость логарифма времени релаксации  $\tau = 1/2\pi f_{\max}$  (соот-

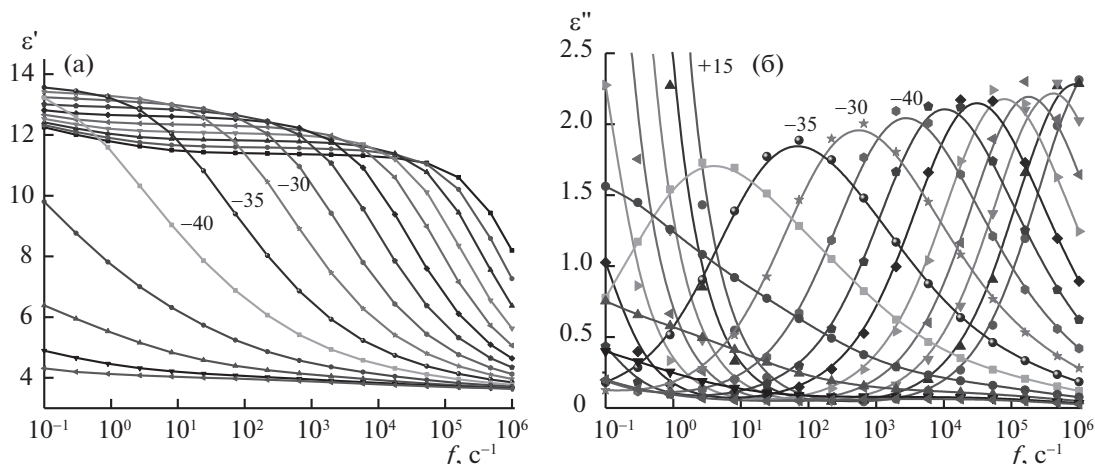


Рис. 2. Частотные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) каучука БНКС-18АМН в диапазоне температур от  $-60$  до  $+10^\circ\text{C}$  (через  $5^\circ\text{C}$ ).

ветствующего положения максимума, рис. 2б) от температуры ( $1000/T$ ) для исследованных каучуков (рис. 3) имеет нелинейный характер, указывающий на то, что уравнение Аррениуса не работает в  $\alpha$ -области для всех исследованных БНК.

Энергию активации рассчитывали из наклона касательной при соответствующей температуре. Эта энергия активации зависит от температуры, и ее уменьшение с ростом температуры, превышающей температуру перехода, есть снижение высоты энергетического барьера соответствующего релаксационного процесса. С понижением температуры и приближением к температуре стеклования (для БНКС-18 это  $\sim 215$  К) величина  $E_a$  резко возрастает, и значительно падает при температуре выше  $\alpha$ -перехода, что можно интерпретировать как температурный развал кооперативно перестраиваемых областей (КПО) [10], существующих при температуре стеклования.

#### Обработка области $\alpha$ -релаксации по Фогелю–Фулчеру–Тамману

Дальнейшую обработку температурно-частотных зависимостей времен  $\alpha$ -релаксации проводили по формуле Фогеля–Фулчера–Таммана (ФФТ) [7], вытекающей из теории Адама–Гиббса [10] и широко используемой в настоящее время:

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{B}{T - T_k}$$

Здесь  $T_k$  – так называемая предельная абсолютная температура истинного идеального стеклования полимера, при которой, в соответствии с моделью Адама и Гиббса [10] и концепцией Козмана [11], обращается в ноль конфигурационная энтропия [12], а  $B$  – константа, равная  $B = DT_k$ , где  $D$  – безразмерная константа, связанная с так на-

зываемой хрупкостью (ломкостью). Вывод этой формулы, первоначально эмпирической, основан на идее, согласно которой, при приближении к температуре  $T_k$  (а для каучуков  $T_k$  много ниже температуры стеклования на  $\sim 50$  К) со стороны высоких температур релаксационные процессы резко замедляются.

Предельная абсолютная температура стеклования  $T_k$  у БНКС-18АМН заметно выше, чем у каучука Perbunan при том же содержании нитрильных групп. Для каучуков Perbunan величина  $T_k$  растет вместе с температурой стеклования с ростом содержания нитрильных групп. Следует отметить, в соответствии с формулой ФФТ, что предельная температура  $T_k$  соответствует гипотетической нулевой частоте перехода, т.е. бесконечно большому кластеру (весь образец рассматривается как один кластер) или наивысшей сте-

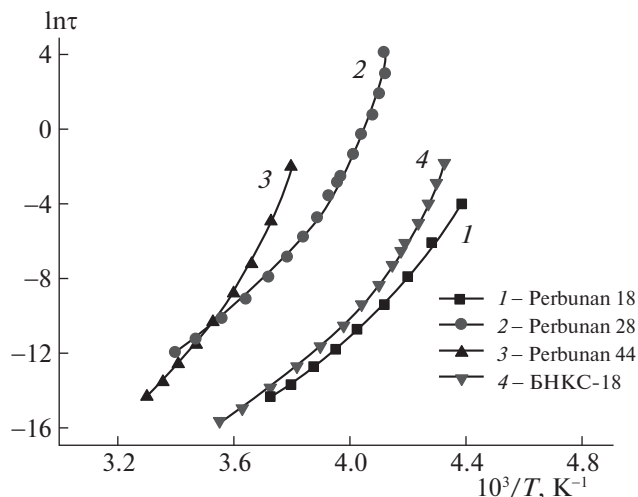


Рис. 3. Зависимости логарифма времени релаксации  $\tau$  от температуры.

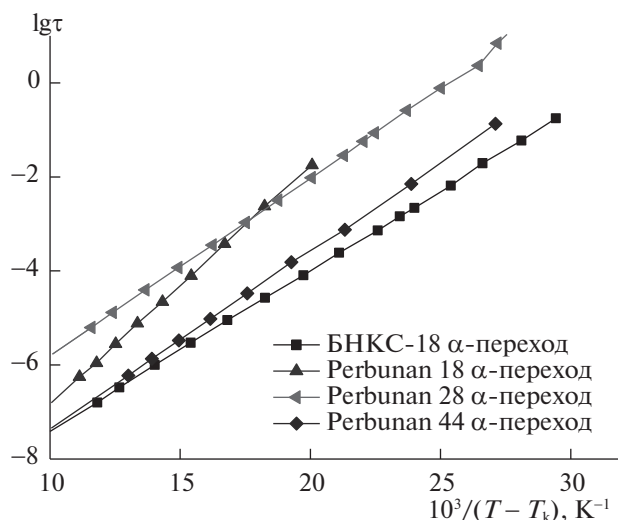
**Таблица 1.** Релаксационные параметры исследованных БНК

Каучук	$-\ln\tau_0$	$T_k$ , К	$B$ , К	$T_g$ , К	$M$
БНКС-18 АМН	24.5	196.9	753.7	222.8	108.5
Perbunan 18	27.5	178.2	1170	214.7	81.9
Perbunan 28	22.0	207.4	869	240	85.1
Perbunan 44	25.6	226.1	868	257	100.1

пени кооперативности молекулярного движения. Рост или уменьшение  $T_k$  соответствует повышению или понижению кооперативности молекулярного движения. Иначе говоря,  $T_k$  – структурно чувствительный параметр, отражающий степень упорядоченности в системе. И она тем выше, чем выше степень кооперативности в сравниваемых образцах, представленных в табл. 1.

Ключевая идея теории Адама–Гиббса (АГ) основана на представлении, что скоррелированное перемещение сегментов цепей осуществляется за счет кооперативной перестройки больших структурных областей. Особенности молекулярной подвижности в такой системе ограничивают количество локальных стабильных состояний и ведут к росту времени релаксации и соответственно к отклонению от линейности на графике в координатах Аррениуса (рис. 3). Кроме того, в формуле ФФТ в правой части в числителе дроби стоит не величина энергии активации, а величина, которую лучше, видимо, связать с так называемой фрагильностью  $m$  [10, 12, 13]:

$$m = \frac{\partial \lg \tau_\alpha}{\partial (T_g/T)^{T-T_g}}$$

**Рис. 4.** Зависимости логарифма времени релаксации от температуры для  $\alpha$ -релаксационных процессов каучуков согласно уравнению ФФТ.

где  $T_g$  – температура стеклования, а производная берется в точке стеклования. В соответствии с релаксационной природой стеклования, за температуру стеклования  $T_g$  принимают температуру максимума  $\alpha$ -перехода, рассчитанную на частоте 0.01 Гц. Тогда

$$m = \frac{BT_g}{(T_g - T_v)^2 \ln 10}$$

Физический смысл фрагильности – скорость роста времени релаксации в зависимости от температуры при ее понижении вблизи температуры стеклования; величина фрагильности коррелирует с температурой стеклования и размером кооперативно перестраиваемых областей (КПО). Чем  $m$  выше, тем сильнее выражено замедление релаксационных процессов при понижении температуры. Позднее выяснилось, что параметр фрагильности растет с ростом кооперативно перестраиваемых областей [10] и непосредственно связан с эмпирическим параметром  $B = DT_k$  в уравнении ФФТ.

На рис. 4 показаны зависимости логарифма времени релаксации от температуры для  $\alpha$ -релаксационных процессов исследованных каучуков согласно уравнению ФФТ.

Расчеты, выполненные с использованием уравнения ФФТ, демонстрируют обратную линейную зависимость времени релаксации от температуры (рис. 4). В табл. 1 приведен набор основных релаксационных параметров изученных БНК.

Релаксационные параметры, приведенные в табл. 1, демонстрируют зависимость температуры стеклования  $T_g$ , предельной температуры стеклования  $T_k$  (уравнение ФФТ), а также зависимости коэффициента  $B$  (уравнение ФФТ) и фрагильности  $m$  от природы полимера и содержания акрилонитрильных звеньев. Следует отметить более низкие значения параметра фрагильности каучуков Perbunan по сравнению с БНКС-18АМН, что предположительно свидетельствует о более высокой однородности каучуков этой марки и возможно лучшей морозостойкости резин на его основе.

#### Кластерная область каучуков БНК

В основе трактовки диэлектрических спектров полимеров в массе лежат представления о них как о мезоскопических системах, в которых уровень взаимодействия может меняться от слабо- до сильнокоррелированного.

В кластерной модели Диссато–Хилла (ДХ) [7, 14] при построении исходной корреляционной функции вводятся два параметра  $n$  и  $m$ , характеризующие степень упорядоченного расположения полимерных цепей внутри кластеров и самих кластеров друг относительно друга. Диапазон из-

менения параметров  $m$  и  $n$ :  $0 \geq n$ ,  $m \leq 1$ . Предельное значение  $n = 0$  соответствует отсутствию кластеров (корреляция в процессе ориентации внутри кластеров отсутствует),  $n = 1$  соответствует совершенной кристаллической форме материала кластера. Величина  $m = 0$  соответствует идеальной кристаллической решетке во взаимном расположении кластеров, а  $m = 1$  – бесструктурной системе взаимного расположения кластеров, подобной идеальной жидкости [14]. Подстановка в формулу ДХ значений  $n = 0$  и  $m = 1$  приводит к соответствующей формуле Дебая.

Видно, что параметр  $n$  изменяется приблизительно от 0.8 до 0.6, а  $m$  – от 0.4 до 0.6, что далеко от  $n = 0$  и  $m = 1$ , соответствующих полному отсутствию кластеров в системе. Это свидетельствует о том, что с ростом температуры происходит неокончательный развал КПО. Остатки кластеров, ответственные за надмолекулярные структуры при повышенных температурах, сохраняют при этом роль физических узлов, образованных этими структурами.

На рис. 1 видна область ионной поляризации с кластерной зоной выше  $+20^\circ\text{C}$ . На представленных кривых видны начальный интенсивный рост компонент комплексной диэлектрической проницаемости с выходом на плато и кластерный переход при температуре около  $+120^\circ\text{C}$ . Последнее сопровождается максимумом на кривой потерь и соответствующей ступенькой на действительной части комплексной диэлектрической проницаемости.

Рост сразу за  $\alpha$ -переходом связан с ионной проводимостью аморфной матрицы и находящимися в ней кластерами (с их упорядоченной внутренней структурой) и последующими изменениями, связанными с перестройкой кластерной структуры при подъеме температуры. Иными словами, всю область до кластерного перехода при температуре около  $+120^\circ\text{C}$  следует рассматривать как динамический переход, отвечающий перестройке кластерной структуры полимера при повышении температуры. Начало этого перехода должно соответствовать развалу самого слабого кластера, а сам переход должен быть достаточно широк.

Представляло интерес более подробно рассмотреть область  $\lambda$ -переходов на низких частотах в кластерной зоне. На рис. 5 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  на шести низких частотах в диапазоне 0.1 до 24.7 Гц в интервале температур от 0 до  $+150^\circ\text{C}$ . В этом спектре присутствуют две характерные области переходов. Первая (от 0 до  $+100^\circ\text{C}$ ) – это частотно зависимая часть релаксационного происхождения, связанная с дипольной подвижностью внутри самого кластера. Вторая (от  $+100$  до  $+150^\circ\text{C}$ ) связана предположительно с высокоэнергетическими переходами или,

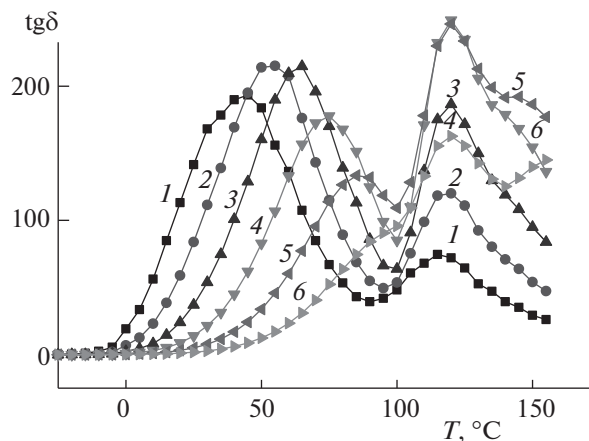


Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла потерь каучука БНКС-18АМН в области кластерных переходов на низких частотах: 1 – 0.1, 2 – 0.3, 3 – 0.9, 4 – 2.7, 5 – 8.1, 6 – 24.3 Гц.

возможно, с фазовыми переходами первого рода. При температуре выше  $140^\circ\text{C}$  (рис. 5) проявляются переходы, связанные с началом химических изменений в каучуке – циклизацией по нитрильным группам [2].

Подобная картина с множественной структурой переходов в кластерной зоне наблюдается и для всех остальных нитрильных каучуков (табл. 2). Так, для Perbunan18 подобный спектр несколько отличается от спектра БНКС-18АМН в высокотемпературной области, но общий характер зависимостей остается одинаковым. При больших содержаниях нитрильных групп картина переходов для каучуков Perbunan заметно изменяется, что отражает особенности надмолекулярной структуры каучука. Наиболее существенны изменения в температурной области частотно зависимых кластерных переходов.

Следует обратить внимание на два принципиальных момента: 1) аррениусовский характер температурной зависимости времени релаксации, указывающий на независимость энергии активации от температуры; 2) из сопоставления релаксационных данных для области  $\beta$ -релаксации и кластерной области видно, что мы имеем дело с кооперативным процессом, который следует трактовать как результат преодоления нескольких последовательных релаксационных процессов одной по сути природы с суммарной энергией активации, существенно превышающей (в  $\sim 2$  раза) энергию активации  $\beta$ -перехода.

Полученный впервые подобный результат для различных БНК указывает, что наличие нитрильной группы сводится не только к определяющей роли в межмолекулярном дипольном взаимодействии [3–5], но и к формированию достаточно сложной кластерной структуры, проявляемой в наличии в кластерной зоне множественной

**Таблица 2.** Релаксационные параметры кластерной области каучуков БНКС-18АМН и Perbunan

Каучук	$-\ln \tau_0$	$E_a$ , кДж/моль
БНКС-18АМН	35.77	95.20
Perbunan 18	36.65	97.66
Perbunan 28	36.24	87.18
Perbunan 44	45.04	121.10

структуры переходов. Из них низкотемпературный переход, имеющий релаксационную природу по Аррениусу, по всей видимости, принадлежит собственно телу кластера. Одновременно с этим присутствует частотно независимый переход, предположительно принадлежащий упорядоченной жидкокристаллической структуре ядра кластера.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при исследовании бутадиен-нитрильных каучуков различного состава методом ДРС в широком диапазоне частот и температур показано, что в области стеклообразного перехода может быть определен ряд важнейших констант в формуле Фогеля—Фулчера—Таммана. Рассчитаны температуры стеклования каучуков (отождествляемые с температурой максимума  $\alpha$ -перехода на частоте 0.01 Гц), а также параметры, связанные со структурной организацией каучуков: предельные температуры идеального стеклования  $T_g$ , энергии активации переходов и впервые (!) диэлектрический критерий хрупкости (фрагильность  $m$ ). Показано, что при низких температурах в области стеклообразного  $\alpha$ -перехода упорядоченное расположение диполей в кластерной структуре БНК может быть оценено на основе модели Диссато—Хилла.

Расчетами корреляционных параметров  $n$  и  $m$  БНКС-18АМН показано, что модель ДХ работает в пределах интервала температур стеклообразного перехода, и указанные корреляции уменьшаются вследствие распада кластеров при повышении температуры. При температурах выше интервала стеклования наличие термофлуктуационных кластеров проявляется в наличии  $\lambda$ -переходов в низкочастотной высокотемпературной области, что отражает дипольную подвижность внутри кластера и, возможно, элементы структуры с взаимным расположением диполей внутри кластера, предположительно, жидкокристаллического типа.

Впервые для БНК обнаружены низкочастотные кластерные переходы в высокотемператур-

ной области, что указывает на достаточно сложную структуру кластеров БНК. Низкотемпературная часть этих переходов оказалась аррениусовского типа и, предположительно, принадлежит телу кластера. Высокотемпературный переход при температуре около  $+120^\circ\text{C}$  оказался частотно независимым и предположительно принадлежит высокоупорядоченному ядру кластера.

В области кластерных переходов характер релаксационный картины существенно зависит от структуры каучука (имеются в виду различия в условиях синтеза каучуков БНКС и Perbunan) и содержания нитрильных групп. При этом изменяется не только количество, но и природа переходов. Частотно-зависимые релаксационные переходы в кластерной зоне имеют свои температурно-частотные параметры, которые можно вычислить, используя соотношения Аррениуса. Сложная картина кластерной релаксации в представленных полимерах отражает принципиальные различия в строении нитрильных кластеров и открывает новые возможности в исследованиях кластерного строения каучуков и резин.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-нитрильные каучуки, синтез и свойства. Воронеж: [б. и.], 2014. 218 с.
2. Машуков В.И., Мاستушкина И.В., Максимов Д.А., Казаков Ю.М. и др. // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316. № 3. С. 106.
3. Андреева О.А., Буркова Л.А. // ЖПС. 1987. Т. 46. № 4. С. 663.
4. Андреева О.А., Тараканов Б.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. № 10. С. 2105.
5. Омельченко А.Н., Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А. и др. // Каучук и резина. 2014. № 6. С. 16.
6. Бартнев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
7. Kremer F., Schonhals A. Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin: Springer, 2003. 729 p.
8. Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Васильева К.В. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 8. С. 1528.
9. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И. и др. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 5. С. 967.
10. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
11. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 219.
12. Richert R., Angell C.A. // J. Chem. Phys. 1986. V. 108. P. 9016.
13. Angell C.A. // Sci. 1995. V. 267. P. 1924.
14. Журавлев В.И., Усачева Т.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 6. С. 406.