

УДК 541.64:678.674

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. БАРТЕНЕВ, Н. М. ЛЯЛИНА

О ПРИРОДЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛАСТОМЕРАХ В СВЯЗИ С ИХ СТРУКТУРОЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 8 VI 1971)

В эластомерах релаксационные процессы состоят из набора различных механизмов быстрой и медленной релаксации. С повышением температуры вначале размораживается движение мелких кинетических единиц, к которым относятся атомные группы в основных цепях, боковые группы и т. д., а затем более крупных кинетических единиц (свободных сегментов, не входящих в микроблоки надмолекулярной структуры, различных элементов надмолекулярной структуры и т. д.). Это же явление последовательного «включения» все более крупных кинетических единиц наблюдается и в процессе релаксации напряжения при переходе от малых к большим временам наблюдения (¹).

Структуру ненаполненных эластомеров в первом приближении можно представить как состоящую из двух частей: из свободных цепей и сегментов, не входящих в элементы надмолекулярной структуры, и из распределенной по всему объему молекулярно-упорядоченной структуры в виде упорядоченных микрообластей или микроблоков (²⁻⁵), причем сегменты, входящие в микроблоки, в отличие от «свободных» сегментов, называются «связанными». В целом упорядоченная и неупорядоченная часть связаны друг с другом в единую структуру, так как различные части одних и тех же макромолекул находятся как в свободном, так и в связанном состоянии.

Быстрая стадия релаксации происходит в неупорядоченной части эластомера, в то время как медленная стадия физической релаксации протекает в упорядоченной части структуры эластомера.

В эластомерах, содержащих активный наполнитель, наблюдается, кроме того, медленный релаксационный процесс, обусловленный перегруппировкой сетки, образованной частицами активного наполнителя (⁶⁻⁸). Для сшитых эластомеров добавляется еще более медленный процесс химической релаксации, связанный с перестройкой пространственной сетки, образованной при вулканизации (⁹).

Ранее нами было показано (¹), что медленная стадия физической релаксации как в ненаполненных, так и в наполненных эластомерах состоит из трех процессов, которым соответствуют три времени релаксации τ_1 , τ_2 и τ_3 . В наполненных эластомерах (резинах) к ним добавляется еще один релаксационный процесс, связанный с перегруппировкой сажекаучуковых структур и характеризующийся временем релаксации τ_4 . При этом первые три процесса характеризуются одной и той же энергией активации, из чего следует, что эти элементарные процессы медленной стадии физической релаксации имеют один и тот же общий механизм. Этот механизм связан с перестройкой в процессе релаксации надмолекулярной структуры, состоящей из микроблоков различных размеров. Каждому характерному размеру микроблоков соответствует одно из времен релаксации τ_1 , τ_2 и τ_3 . Это предположение, однако, доказано не было.

Цель этой работы — показать на основании анализа длительных кривых релаксации напряжения эластомеров, что дискретные времена релаксации

τ_1 , τ_2 и τ_3 имеют реальный смысл и связаны с учетом указанных особенностей структуры эластомеров. Исследования проводились на резинах на основе бутадиенстирольного каучука СКС-30А (неаполненной и наполненной 20 об. % печной активной сажи марки «Вулкан-З»). Релаксацию напряжения измеряли на релаксметре Проблемной лаборатории физики полимеров МГПИИ им. В. И. Ленина в интервале температур от 20 до 100° С при деформации от 20 до 100% растяжения.

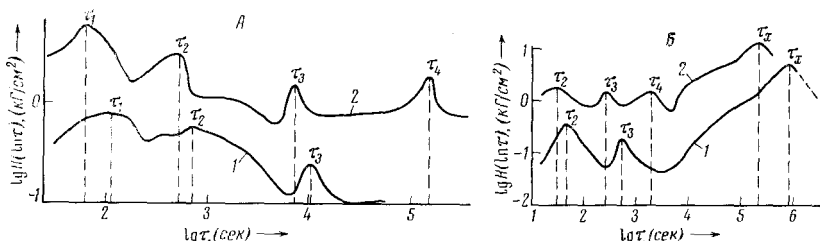


Рис. 1. Непрерывные спектры времен релаксации неаполненной (1) и наполненной (2) резины из СКС-30А при 20° и $\epsilon = 100\%$ (А) и при 70° (Б). Штриховыми линиями отмечены дискретные времена релаксации (τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 , τ_x)

Если исходить из существования дискретного спектра времен релаксации, то процесс релаксации напряжения $\sigma(t)$ при заданной деформации $\epsilon = \text{const}$ может быть выражен суммой экспонент:

$$\sigma(t) = \epsilon \sum_{i=1}^n E_i e^{-t/\tau_i}, \quad (1)$$

где E_i — коэффициент с размерностью модуля упругости, величина которого указывает на относительный вклад i -го релаксационного процесса; τ_i — время релаксации i -го механизма релаксации, причем

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT}, \quad (2)$$

где U_i — энергия активации и B_i — предэкспоненциальный член i -го процесса релаксации.

Расчет дискретных спектров времен релаксации проводился методом Бартенева — Брюханова (¹⁰) и Тобольского — Мураками (¹¹).

Расчет функции распределения времен релаксации $H(\ln \tau)$ — непрерывного спектра времен проводился по известным формулам второго приближения Шварцля и Ставермана (¹²). В этом случае уравнение релаксации напряжения имеет следующий вид (^{9, 12}):

$$\sigma(t) = \epsilon \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau, \quad (3)$$

где $H(\ln \tau) = \tau E(\tau)$; функция $H(\ln \tau) d \ln \tau$ определяет вклад релаксационных элементов с временами релаксации, лежащими в интервале $\ln \tau$ и $\ln \tau + d \ln \tau$.

Непрерывные спектры времен релаксации для неаполненной и наполненной резины из СКС-30А при 20° представлены на рис. 1А. В случае неаполненной резины (кривая 1) непрерывный спектр времен релаксации имеет три максимума, которые почти точно соответствуют рассчитанным трем дискретным временам релаксации τ_1 , τ_2 и τ_3 медленной стадии физической релаксации.

Для наполненной резины непрерывный спектр времен релаксации при 20° содержит четыре максимума, которые также соответствуют дискретным временам релаксации τ_1 , τ_2 , τ_3 и τ_4 (кривая 2). Энергия активации первых трех релаксационных процессов, как и в случае неаполненной резины,

имеет одно и то же значение ($U_{1, 2, 3} = 13$ ккал/моль). Следовательно, эти три релаксационных процесса протекают в каучуковой части саженнаполненной резины. В наполненной резине эти три времени релаксации меньше, чем в случае ненаполненной резины (рис. 1). Уменьшение времен релаксации для наполненной резины, по-видимому, связано с влиянием напря-

Таблица 1

Релаксационные характеристики сшитого каучука
СКС-30А, наполненного 20 об. % сажи «Вулкан-3» при
20° С

Время релаксации τ_i , сек.	B_i , сек.	U_i , ккал/моль	ω_i , см ³	α_i , Å
$\tau_1 = 60$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	13	$1,6 \cdot 10^{-17}$	250
$\tau_2 = 5,6 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	13	$2,2 \cdot 10^{-16}$	600
$\tau_3 = 6,6 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	13	$4,0 \cdot 10^{-15}$	1600
$\tau_4 = 1,5 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	17,5	$2,8 \cdot 10^{-17}$	300
$\tau_x = 1,2 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	30	—	—

жения на времена релаксации медленной стадии физической релаксации, так как при одной и той же деформации ϵ в наполненной резине каучуковая часть напряжена сильнее.

Четвертый максимум τ_4 , отсутствующий в ненаполненной резине, относится к релаксационному

процессу в сажекаучуковой части с энергией активации 17,5 ккал/моль (¹).

В области больших времен релаксации при 70° (рис. 1Б) наблюдается новый максимум, соответствующий химической релаксации τ_x . Энергия активации этого процесса 30 ккал/моль совпадает с данными (⁹) для химической релаксации вулканизатов каучука. Так как при 70° время релаксации τ_1 меньше времени наблюдения, то медленная стадия физической релаксации описывается двумя временами релаксации τ_2 и τ_3 , а максимум, соответствующий времени релаксации τ_1 отсутствует. Максимум, соответствующего времени релаксации τ_4 , для ненаполненной резины не наблюдается.

Таким образом, в сшитых наполненных эластомерах проявляется пять главных релаксационных механизмов (табл. 1), в то время как в ненаполненных эластомерах — четыре. Эти главные релаксационные механизмы соответствуют максимумам непрерывного спектра времен релаксации и связаны со структурой эластомеров.

Три времени релаксации τ_1 , τ_2 и τ_3 значительно превышают время релаксации свободного сегмента $\tau_0 = 10^{-4}$ сек. при 20° С. Однако энергия активации для свободных сегментов ($U_0 = 10$ ккал/моль) отличается ненамного от энергии активации медленной стадии физической релаксации ($U_{1, 2, 3} = 13$ ккал/моль).

Таким образом, размеры свободных и связанных сегментов не сильно различаются, так как энергия активации релаксационных процессов зависит от размера кинетических единиц. Значительное различие во временах релаксации быстрой и медленной стадии физической релаксации объясняется различием коэффициентов B_i ($i = 0, 1, 2, 3$) в уравнении (2). Так, рассчитанные величины коэффициентов B_i из значений времен релаксации τ_i и энергий активации U_i значительно больше, чем коэффициент $B_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ сек. для свободного сегмента (см. табл. 1). Большие значения коэффициентов B_i для процессов на медленной стадии свидетельствуют о том, что в этих релаксационных процессах участвуют более крупные структурные элементы, чем свободные и связанные сегменты. Это могут быть упорядоченные микроблоки. Процессы медленной стадии физической релаксации более сложны, чем релаксационные процессы быстрой стадии. Это связано с тем, что в исследуемых медленных релаксационных процессах участвуют два вида структурных единиц — сегменты и микроблоки. Особенность этих релаксационных механизмов заключается в том, что разрушение и образование микроблоков происходит путем отрыва или прилипания связанных сегментов, как отдельных кинетических единиц. Связанные сегменты несколько больше свободных сегментов, поэтому и энергия

активации U_i больше U_0 . Ввиду того, что разрушение микроблоков происходит посегментально, значения энергии активации трех процессов медленной стадии физической релаксации относительно малы. Если энергия активации этих трех процессов одинакова, то для микроблоков всех размеров связанные сегменты одни и те же. Так как процесс отрыва — прилипания сегментов многократный, то время жизни микроблоков велико по сравнению с временем жизни свободных сегментов, а следовательно, τ_1 , τ_2 и τ_3 значительно больше τ_0 , хотя энергии активации различаются мало.

То, что процесс медленной стадии физической релаксации характеризуется не одним, а тремя главными временами релаксации, которые отличаются только значением B_i , свидетельствует о том, что в спектре размеров микроблоков имеются микроблоки трех преимущественных размеров. Расшифровка коэффициента B_i в уравнении (1) сделана в работе (13), где была предложена следующая формула для объема кинетической единицы:

$$\omega_i = [B_i^6 (6kT/\rho)^3]^{1/3}, \quad (4)$$

где ρ — плотность полимера; $\omega_i \cong a_i^3$, a_i — линейный размер кинетических единиц. Полученные нами расчетные данные для размеров микроблоков наполненной резины из СКС-30А приведены в табл. 1. Из этих данных следует, что объем микроблоков ω_i значительно больше, чем объем свободного сегмента $\omega_0 = 1,0 \cdot 10^{-21}$ см³.

По электропографическим данным (14) в расплавах линейных полимеров минимальные линейные размеры ориентированных агрегатов равны 50 Å, что соответствует наименьшему объему микроблока $1,3 \cdot 10^{-19}$ см³. Несомненно, размеры микроблоков в высокоэластическом состоянии должны быть больше, чем в расплавах полимеров.

Четвертый более длительный процесс релаксации (τ_4) в наполненном эластомере относится к сажекаучуковой компоненте и связан с перегруппировкой сетки, образованной частицами активного наполнителя сажи. Линейные размеры кинетических единиц, рассчитанные из формулы (4) для четвертого процесса (300 Å), практически совпадают с размерами сажевых частиц, полученных из данных по электронной микроскопии (15) (300—400 Å).

Проблемная лаборатория физики полимеров
Московского государственного
педагогического института
им. В. И. Ленина

Поступило
1 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. М. Бартепев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед. А, **12**, 368, 922 (1970).
- ² В. И. Касаточкин, Б. В. Лукин, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 209 (1951).
- ³ Г. М. Бартепев, Высокомолек. соед., **6**, 2155 (1964).
- ⁴ Г. М. Бартепев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед. А, **10**, 400 (1968).
- ⁵ Г. М. Бартепев, А. М. Кучерский, Высокомолек. соед. А, **12**, 794 (1970).
- ⁶ Б. Догадкин, К. Печковская, Ц. Мильман, Колл. журн., **14**, 346 (1952).
- ⁷ П. А. Ребиндер, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, **8**, 162 (1963); Сборн. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966.
- ⁸ Г. М. Бартепев, Л. А. Вишницкая, Колл. Журн., **18**, 135 (1956).
- ⁹ А. В. Тобольский, Свойства и структура полимеров, 1964.
- ¹⁰ Г. М. Бартепев, А. В. Брюханов, ДАН, **113**, 1046 (1957).
- ¹¹ A. V. Tobolsky, K. Murakami, J. Polymer Sci., **40**, 443 (1959).
- ¹² F. Schwarzl, A. Staverman, Physica, **18**, 791 (1952).
- ¹³ Г. М. Бартепев, Н. В. Ермилова, Сборн. Физико-химическая механика дисперсных структур, Изд. АН СССР, 1966, стр. 378.
- ¹⁴ Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Наргин, ДАН, **170**, 1368 (1966); Высокомолек. соед. А, **11**, 329 (1969).
- ¹⁵ К. А. Печковская, Сажа как усилитель каучука, М., 1968.