ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
1970
Том (А) XII № 6

УДК 541.64:530

О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ РЕЛАКСАЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ В ЭЛАСТОМЕРАХ

Е. А. Сидорович, А. И. Марей, Н. С. Гаштольд

В настоящее время имеется обширная информация относительно релаксационных переходов, связанных с проявлением подвижности сравнительно мелких структурных единиц (содержащих несколько или десятки углеродных атомов). Переходы, отражающие подвижность молекулярных цепей как единого целого, изучены очень мало [1]. Отсутствие работ по исследованию подобных релаксационных процессов связано со специфичностью условий, в которых проявляются такие переходы.

В нашей работе были использованы модельные полимерные системы с бимодальным молекулярно-весовым распределением, что позволило отчетливо наблюдать явление высокотемпературной, или низкочастотной релаксации, связанной с проявлением подвижности молекулярных цепей, и изучить закономерности его проявления.

Экспериментальная часть

В качестве моделей полимеров с бимодальным молекулярно-весовым распределением служили бинарные смеси 1,4-бутадиенового каучука (ПБ) разного молекулярного веса M, полученные методом ионной полимеризации *. Содержание звеньев 1,4-*цис*- и 1,4-*транс* было примерно одинаковым и колебалось в пределах 40—50%, количество звеньев 1,2 составляло 9—15%. Температура стеклования полимеров лежала в интервале —90 — —97°.

Бинарные смеси каучуков разного молекулярного веса готовили как путем вальцевания, так и через растворы. При этом оказалось, что способ смешения практически не влияет на динамические свойства смесей, поэтому в дальнейшем он оговариваться не будет.

Вязкоупругие свойства в широком температурном интервале (—100—150°) исследовали на маятниковом эластометре [2]. Длительность удара ~0,01 сек., что соответствовало ~50 *гц*. Измерения проводили в широком частотном интервале (0,01—100 *гц*) на приборе, разработанном в ЛПИ [3].

Результаты и их обсуждение

На температурной зависимости тангенса угла механических потерь tg δ образцов ПБ разного молекулярного веса, как это видно из рис. 1, *а*, наблюдается одна область дисперсии (связанная со стеклованием), которая практически не зависит от молекулярного веса. В то же время величина и температурное положение минимума на кривых tg δ являются функцией молекулярного веса каучуков [4]. В области более высоких температур потери монотонно возрастают.

Поведение смесей каучуков разного молекулярного веса резко отличается от вышеописанного. Из рис. 1, *б* видно, что в этом случае проявляется второй (высокотемпературный) переход **. Температура перехода

* Полимеры были приготовлены в лаборатории Г. Н. Петрова.

** Ввиду независимости перехода от M, как на этом графике, так и на последующих рисунках, область основного перехода приводиться не будет.

является функцией молекулярного веса низкомолекулярной компоненты смеси; уменьшение последнего приводит к сдвигу области дисперсии в сторону низких температур.

При достаточно малом молекулярном весе низкомолекулярной компоненты высокотемпературный переход сливается с основным. Из рис. 2 видно, что зависимость температуры перехода от молекулярного веса низкомолекулярной составляющей смеси носит линейный характер. Уменьшение содержания последней приводит лишь к падению величины максимума tgδ, но не отражается на его температурном положении, что видно из сравнения рис. 1 и 3.

Температурный ход кривой тангенса угла механических потерь до температуры ее максимума определяется среднечисленным молекулярным весом $\overline{M}_n$ смесей, т. е. в основном наличием низкомолекулярной составляющей. Зависимость tg δ в минимуме от $\overline{M}_n$ имеет следующий вид: $\overline{M}_n = \frac{1{,}44 \cdot 10^3}{\mathrm{tg}^2\,\delta}$. Это соотношение хорошо описывает поведение смесей и исходных полимеров (рис. 4).

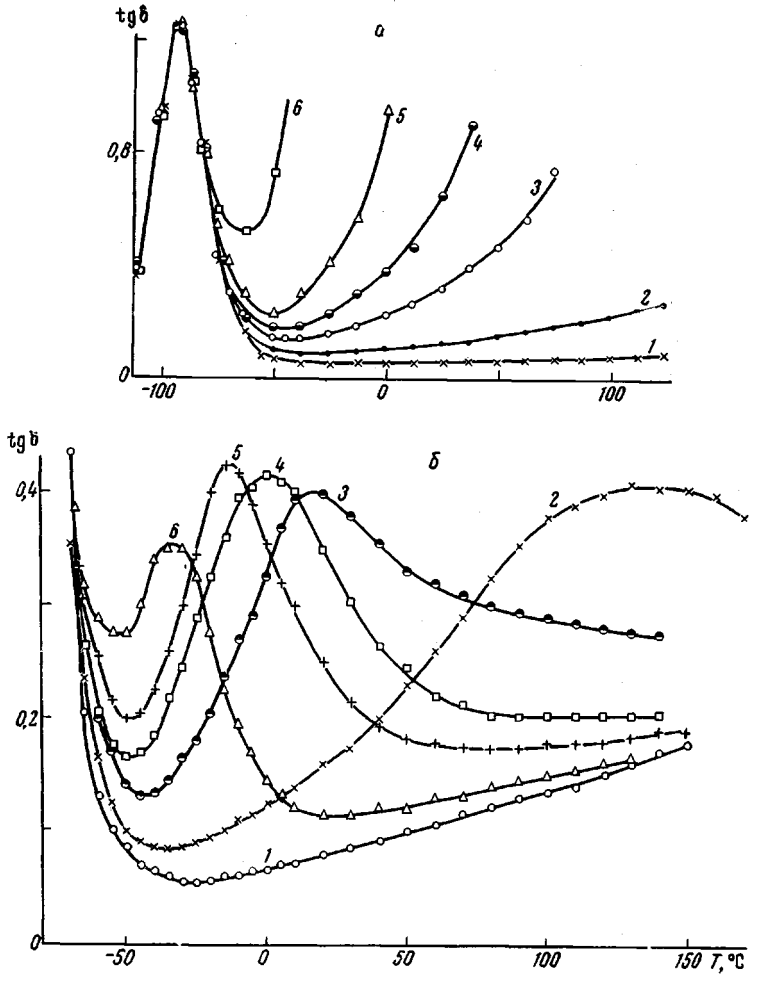

Рис. 1. Температурный ход tg δ для образцов ПБ разного молекулярного веса (*а*) и смесей образца с M = 1 000 000 с низкомолекулярными каучуками (соотношение 1 : 1) (*б*):

а: *1* — 1 000 000; *2* — 305 000; *3* — 95 000; *4* — 61 000; *5* — 38 000 и *6* — 18 000; *б* — *2* — 105 000; *3* — 38 000; *4* — 27 000; *5* — 18 000 и *6* — 10 000

Если молекулярный вес низкомолекулярного компонента в значительной степени определяет вязкоупругое поведение смесей в области температур ниже дисперсии, то при температурах, лежащих выше области перехода, ход кривой определяется молекулярным весом высокомолекулярного компонента (рис. 5). В области температур выше перехода кривые тангенса угла механических потерь полностью совпадают с кривыми для исходных высокомолекулярных каучуков, т. е. присутствие низкомолекулярной составляющей вообще не проявляется. Температурное положение перехода в этих опытах сохраняется неизменным, так как определяющий его молекулярный вес низкомолекулярного компонента не меняется. При изменении молекулярного веса последнего общие закономерности сохраняются, но происходит сдвиг области дисперсии по температурной шкале.

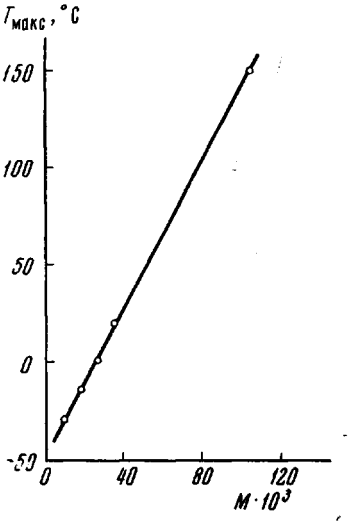

Рис. 2. Зависимость температуры максимума tg δ смесей от молекулярного веса низкомолекулярного компонента

На рис. 6 представлена температурная зависимость динамического модуля смесей с различной низкомолекулярной составляющей (соотношение 1 : 1). В области дисперсии кривая претерпевает незначительный излом. Значения динамического модуля меняются менее, чем на полпорядка, в отличие от основного перехода, где динамический модуль изменяется на 3—4 порядка. В области температур выше дисперсии динамический модуль чувствителен к наличию низкомолекулярной составляющей. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что величина динамического модуля в этой области пропорциональна содержанию последней и слабо зависит от ее молекулярного веса.

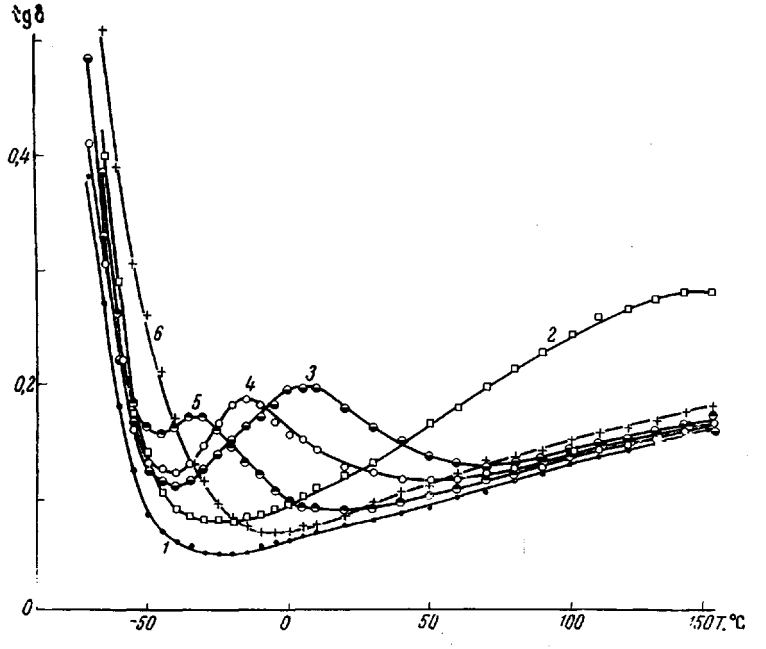

Рис. 3. Температурная зависимость tg δ для каучука с $M = 1\,000\,000$ (кривая *1*) и смесей на его основе с низкомолекулярными каучуками (соотношение 3 : 1):
2 — 105 000; *3* — 27 000; *4* — 18 000; *5* — 10 000 и *6* — 4000

Рис. 7 иллюстрирует изменение характера кривой tg δ в релаксационной области при введении химических поперечных узлов. При увеличении концентрации цепей в единице объема от 0 до $0{,}5 \cdot 10^4$ *моль/см*^{3} существенных изменений в области максимума не происходит. Однако при дальнейшем увеличении густоты вулканизационной сетки наблюдается уменьшение максимального значения tg δ, и при достаточно высокой концентрации (2,6 *моль/см*^{3}) максимум вырождается.

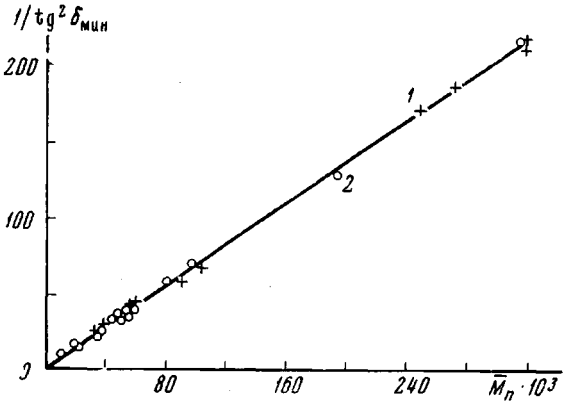

Рис. 4. Связь $tg\,\delta_{мин}$ с $\overline{M}_n$ каучуков (*1*) и смесей (*2*)

Если вышеописанное явление носит релаксационный характер, то было естественным ожидать появления области дисперсии и на частотных кривых вязкоупругих функций.

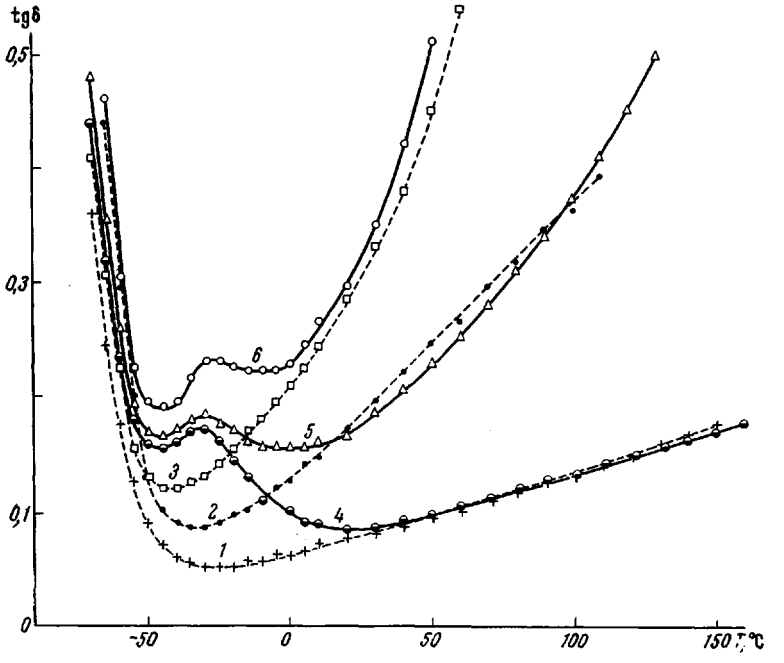

Рис. 5. Влияние молекулярного веса высокомолекулярной составляющей смеси (соотношение 3 : 1) на температурный ход tg δ:

1, 2, 3 — кривые для исходных высокомолекулярных каучуков 1 000 000, 245 000, 105 000 соответственно; *4, 5, 6* — смеси этих каучуков с низкомолекулярным образцом ($\overline{M}$ = 10 000)

Действительно, из рис. 8, на котором представлена зависимость tg δ от частоты для смеси каучуков с $M = 1\,000\,000$ и 27 000 в соотношении 1 : 1, следует, что и на частотной зависимости при всех исследуемых температурах наблюдается релаксационная область. Причем, чем выше температура измерения, тем при более высокой частоте наблюдается максимум tgδ. Аналогичные данные получены и для другого соотношения компонентов смеси.

Для расширения частотного диапазона до 6—8 порядков данные, полученные при различных температурах, с помощью метода редуцирован-

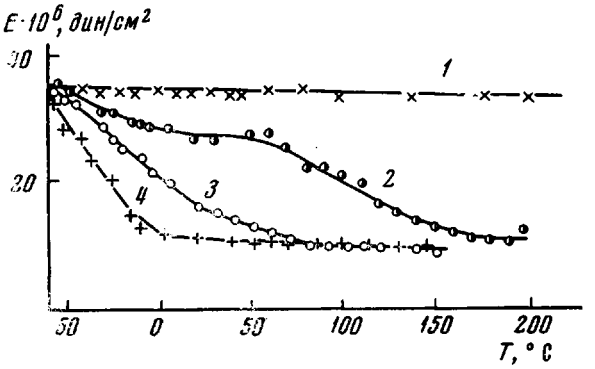

Рис. 6. Температурный ход динамического модуля упругости каучука с $M = 1\,000\,000$ (*1*) и смесей на его основе с низкомолекулярными каучуками (соотношение 1 : 1): 105 000 (*2*); 36 000 (*3*); 27 000 (*4*)

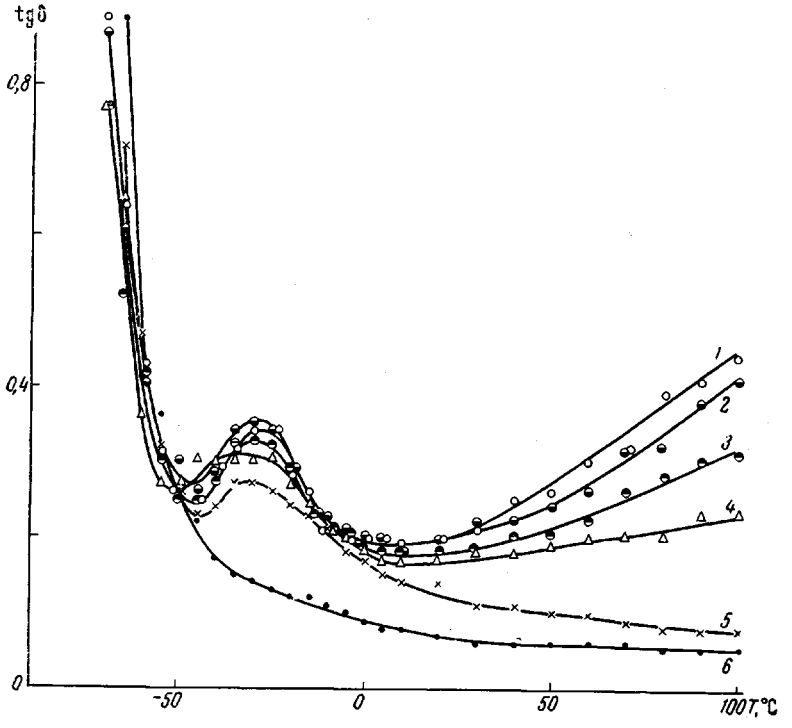

Рис. 7. Влияние степени поперечного сшивания на температурную зависимость tg δ смесей каучуков ($M = 200\,000$ и 10 000) в соотношении 1 : 1, сшитых перекисью дикумила; концентрация цепей в единице объема $\nu \cdot 10^4$:

1 — 0,04; *2* — 0,05; *3* — 0,10; *4* — 0,5; *5* — 0,85 и *6* — 2,6

ных переменных, были приведены к 25°. Результаты редуцирования для образцов с соотношением 1 : 1 и 3 : 1 и монодисперсного высокомолекулярного компонента представлены на рис. 9, из которого видно, что для данного значения $M = 27\,000$ максимум лежит при частоте ~ 50 *гц*, что свидетельствует об относительно медленном релаксационном процессе.

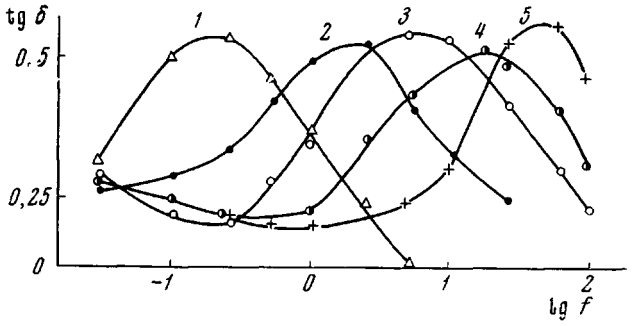

Рис. 8. Частотный ход tg δ для смеси каучука с $M =$ $= 1\,000\,000$ и 38 000 (соотношение 1 : 1) при температурах: *1* — —35; *2* — —20; *3* — — 10; *4* — 0 и *5* — 25°

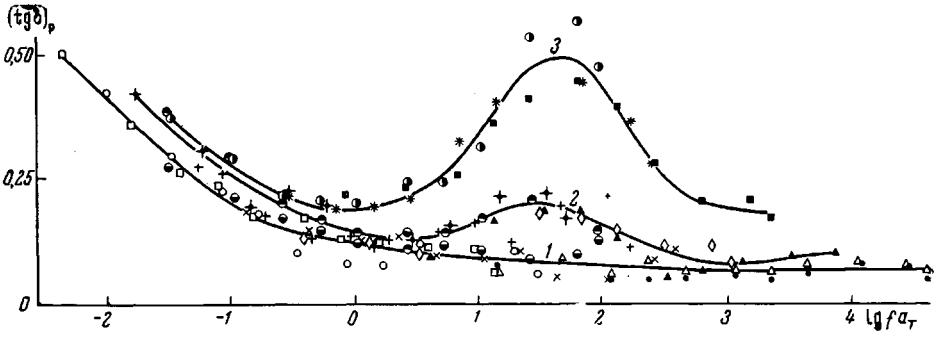

Рис. 9. Зависимость tg δ от редуцированной частоты (температура приведения 25°) каучука с $M = 1\,000\,000$ (*1*) и его смесей с каучуком $M = 38\,000$; *2* — соотношение 3 : 1; *3* — соотношение 1 : 1. Значки на кривых соответствуют значениям температуры от —35 до 60°.

Увеличение содержания низкомолекулярного компонента приводит к росту величины tg δ в максимуме, но не изменяет его положения по частотной шкале, что аналогично поведению tg δ, наблюдаемому на температурной зависимости. В области частот ниже и выше максимума кривые для смесей приближаются к кривой для монодисперсного образца.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что обнаруженный переход имеет релаксационную природу. Температурно-частотное положение этого перехода и его зависимость от молекулярного веса позволяет полагать, что он связан с проявлением подвижности низкомолекулярных цепей как целого. Можно предположить, что последние в температурно-частотной области выше перехода начинают играть роль «инертного разбавителя», и упругость при повышенных температурах (или пониженных частотах) создается лишь за счет «физической» сетки, образованной высокомолекулярной составляющей смеси.

В пользу высказанного положения свидетельствует тот факт, что температурные и частотные области дисперсии смесей совпадают с областями резкого роста потерь для исходного низкомолекулярного компонента,

связанного с началом течения соответствующего низкомолекулярного компонента (рис. 10, кривые *1* и *4*, *2* и *5*, *3* и *6*). Кроме того, значение рассчитанной энергии активации процесса, равное 10,5 *ккал/моль*, хорошо согласуется с энергией активации вязкого течения ПБ.

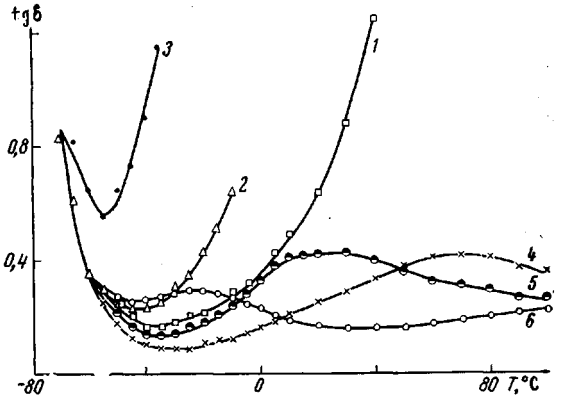

Рис. 10. Сопоставление температурного хода tg δ для низкомолекулярных каучуков и смесей (соотношение 1 : 1) на их основе:

1 — 70 000; *2* — 33 000; *3* — 20 000; *4*, *5*, *6* — их смеси с каучуком с M = 620 000

В заключение следует отметить, что явление высокотемпературной релаксации не следует приписывать индивидуальным особенностям 1,4-бутадиенового каучука. Совершенно аналогичные закономерности были нами получены на изопреновом, пропиленоксидном и других каучуках. Отсюда можно сделать вывод, что полученные закономерности являются общими для полимерных систем, находящихся в высокоэластическом состоянии.

Выводы

1. На бинарных смесях полибутадиенов разного молекулярного веса обнаружен высокотемпературный (или низкочастотный) переход, температурно-частотное положение которого является функцией молекулярного веса низкомолекулярного компонента, но не зависит от концентрации последнего; величина максимума тангенса угла механических потерь определяется концентрацией низкомолекулярного компонента.

2. Вязкоупругое поведение смесей в области температур ниже перехода отражает в основном наличие низкомолекулярного компонента, а при температурах выше перехода — высокомолекулярного компонента.

3. Обнаруженный переход связан с проявлением подвижности молекул низкомолекулярного компонента как целого.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию 23 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. Boyer, J. Polymer Sci., C14, 267, 1966.
2. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 26, 878, 1956.
3. В. П. Володин и др., Приборы и техника эксперимента, 1961, № 4, 1.
4. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, Каучук и резина, 1965, № 4, 1.

HIGH TEMPERATURE RELAXATION TRANSITION IN ELASTOMERS

E. A. Sidorovich, A. I. Marei, N. S. Gashtol'd

Summary

Phenomen of high temperature (or low frequency) relaxation has been discovered in the polymeric systems with bimodal molecular-weight distribution (binary mixtures of 1,4-butadiene of different molecular weight M). Temperature of the relaxation transition does not depend on the content of the low molecular weight component but linearly depends upon its M. Decrease of the latter by ten times decreases the transition temperature on some 200°. If the molecular weight is low enough, the high temperature transition is merged with the main one. At temperatures below (higher frequences) dispersion region tangent of the mechanical losses mainly depends on the low molecular component, at temperatures above the transition on the high molecular weight component of the mixture. Slight crosslinking does not considerably effect position of tg δ, deep crosslinking results in degeneration of the maximum. The observed transition has been attributed to motion of a polymer chain as a whole. The described phenomenon is typical for different polymers in high elastic state.