

УДК 541.64:539

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ  
УПОРЯДОЧЕННОСТЬ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина

В работах [1—3] при изучении реологического поведения каучукоподобных полимеров с различной тепловой предысторией наблюдались процессы медленного молекулярного упорядочения. Определяемая в этих опытах «вязкость ползучести» (или вязкость в процессе ползучести) при деформации сдвига являлась условной величиной, имеющей размерность вязкости. Она характеризует внутреннее трение линейного полимера, связанное с непрерывно меняющейся надмолекулярной структурой полимера в процессе его деформации. В этих работах отмечалось, что интенсивность процессов структурообразования в каучуках определяется строением и природой полимера. В этой работе внимание обращалось на влияние различных факторов (температуры, напряжения сдвига и природы полимера) на процессы структурообразования эластомеров.

Как известно, линейные полимеры обладают пространственной сеточной структурой, образованной вторичными узлами различного происхождения. Эти узлы не являются столь прочными, как химические узлы сшитых полимеров, и в результате этого линейный полимер ведет себя как сеточный только в области не очень высоких температур и при малых напряжениях. При малых напряжениях вязкость каучукоподобных полимеров очень высока, а при кратковременных деформациях она не проявляется, так как вторичные узлы еще не разрушены. При длительных деформациях вторичные узлы под действием напряжения и теплового движения разрушены, и реализуется вязкое течение.

Для описания ползучести линейных полимеров может быть использована физически обоснованная модель (рис. 1), предложенная для высокоэластического состояния [4]. Элементам этой модели приписывается определенный физический смысл, а именно:  $E_\infty$  — квазиравновесный модуль, определяемый числом узлов пространственной сетки,  $E_1$  — неравновесная часть модуля высокоэластичности, спределяемого внутренним трением полимера. Начальный высокоэластический модуль системы в момент  $t = 0$  равен  $E_0 = E_\infty + E_1$ ;  $\eta_1$  — микровязкость — характеризует внутреннее трение в системе и вместе с  $E_1$  зависит от размеров сегмента полимера и межмолекулярного взаимодействия.

Это физическая модель линейного полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии и имеющего пространственную сетку, образованную локальными узлами различной природы. Такими узлами могут быть локальные поперечные связи между полярными группами, зацепления и переходы, а также упорядоченные микрообласти и т. д. Упругой составляющей деформации пренебрегаем как малой величиной. Высокоэластическая деформация полимеров при малых напряжениях сдвига объясняется ориентацией свободных сегментов, не входящих в упорядоченные микрообласти [3], так как последние ведут себя подобно частям активного наполнителя, но в отличие от них легко разрушаются при увеличении напряжения.

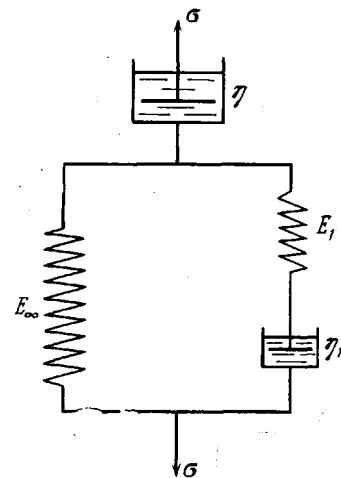


Рис. 1. Модель линейного каучукоподобного полимера в высокоэластическом состоянии, имеющего вторичную пространственную сетку

При действии напряжения молекулярная сетка, образованная вторичными узлами, постепенно разрушается, что в модели учитывается переменным квазиравновесным модулем, зависящим от числа узлов. Здесь  $E_1$  и  $\eta_1$  не меняются, так как являются характеристиками сегментов цепей. Поскольку величина условно-равновесного модуля определяется числом временных узлов молекулярной сетки  $N$ , которые весьма подвижны и легко разрушаются, то можно предположить, что при приложении напряжения  $E_\infty$  уменьшается во времени.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали нитрильные каучуки, имеющие одинаковую природу молекулярной цепи, но различающиеся процентным содержанием нитрила акриловой кислоты: СКН-18м, СКН-26м, СКН-40м, а также натрийбутадиеновый каучук СКБ-35, не содержащий нитрильных групп. Эти полимеры относятся к серийным каучукам промышленного назначения. Молекулярный вес натрийбутадиенового каучука не превышает 150 000, а для бутадиеннитрильных каучуков  $\sim 100 000 - 110 000$ .

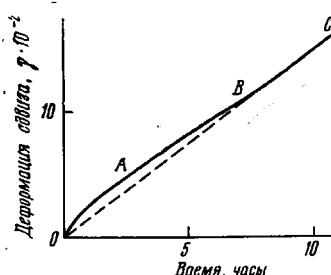


Рис. 2. Кривая ползучести для СКН-26м при  $70^\circ$  и  $P = 0,07 \text{ кГ/см}^2$

Образцы каучуков выдерживали при  $100^\circ$  в течение 30 мин. для стабилизации структуры. За это время тепловой обработки молекулярная структура каучуков практически не изменялась, что контролировали измерением вязкости 2%-ных растворов каучуков в бензоле.

После тепловой обработки образцы быстро охлаждали до  $30^\circ$  и при этой температуре выдерживали различное время — 1,24 и 72 часа. После выдержки образцы испытывали на приборе типа плоскость — плоскость, работающем в режиме постоянного напряжения сдвига, где снимали кривые ползучести.

Из рис. 2, на котором приведена экспериментальная кривая деформации сдвига — кривая ползучести ОАВС для бутадиеннитрильного каучука СКН-26м, видно, что кривая ОАВ выходит на прямолинейный участок, установившейся ползучести, характеризующийся постоянной скоростью развития деформации и лежащий на пунктирной линии, проходящей через начало координат точку 0. Определение вязкости ползучести проводи-

коэффициент  $\alpha$  ( $\text{см}^2/\text{кГ}$ ) в уравнении (1) и энергия активации процесса ползучести  $U$  ( $\text{ккал/моль}$ ) для каучуков с различной надмолекулярной структурой, сформированной при  $30^\circ$  в течение различного времени выдержки

Каучук	Время выдержки, часы					
	1		24		72	
	$\alpha$	$U$	$\alpha$	$U$	$\alpha$	$U$
СКБ-35	8,4	7,4	9,0	9,2	12,9	10,8
СКН-18м	8,8	11,9	10,5	13,0	12,0	14,2(14,0)
СКН-26м	6,1	12,3	7,8	13,6	10,9	15,5(15,0)
СКН-40м	6,4	19,4	8,1	21,2	10,4	22,9(28,0)

Примечание. В скобках указаны значения энергий активации, полученные в работе [9] из вискозиметрических данных.

ли на участке установившейся ползучести ВС. Расчет микровязкости, обозначаемой согласно модели Бартелева в предыдущих работах [2, 3], как  $\eta_1$ , вели по методике, предложенной в [2]. Измерения вязкости ползучести проводили при различных напряжениях сдвига в диапазоне  $0,03 - 0,3 \text{ кГ/см}^2$  в изотермических условиях при различных температурах в пределах от  $30$  до  $110^\circ$ .

### Обсуждение результатов

В одном из опытов для всех каучуков с различной выдержкой образцов при  $25^\circ$  (1, 24 и 72 часа) были получены данные при постоянной температуре и различных напряжениях сдвига. Эти данные обрабатывали таким образом, чтобы на графиках представить изохронные кривые зависимости

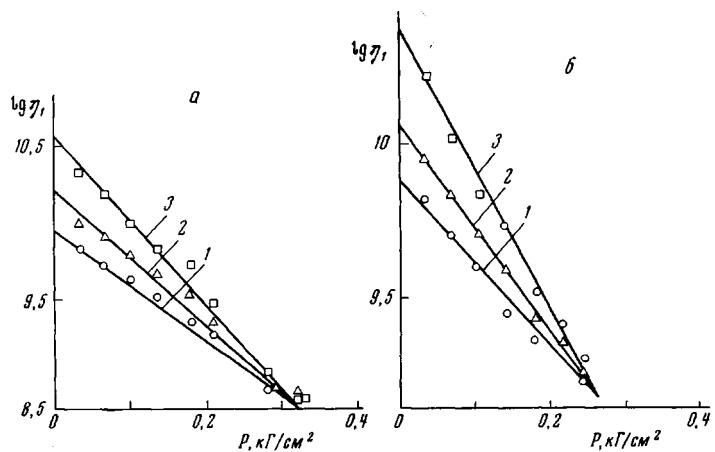


Рис. 3. Зависимость логарифма вязкости ползучести (пуазы) от напряжения сдвига для каучуков СКБ-35 (а), СКН-26м (б) при  $30^\circ$  и времени выдержки 1 (1), 24 (2) и 72 часа (3)

вязкости от напряжения сдвига (рис. 3). Из приведенных результатов следует: 1) вязкость ползучести аморфных каучукоподобных полимеров зависит от времени выдержки образцов, что подтверждают выводы, сделанные в работах [1—3]; 2) при напряжениях, больших  $0,3 \text{ кG/cm}^2$ , различие между исходными надмолекулярными структурами стирается, что связано с разрушением при данных напряжениях надмолекулярных структур, образовавшихся в процессе медленного упорядочения при  $30^\circ$ .

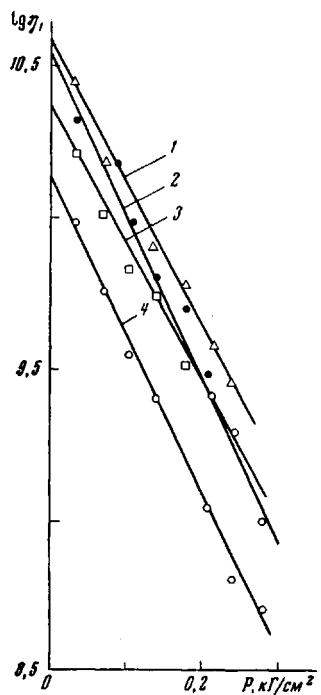


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость логарифма вязкости ползучести от напряжения сдвига для ряда каучуков с выдержкой образцов при  $30^\circ$  в течение 72 час. для СКН-40м (1), СКБ-35 (2), СКН-26м (3) и СКН-18м (4)

Рис. 5. Зависимость вязкости ползучести от температуры испытания для каучука СКБ-35 при  $30^\circ$  при временах выдержки 1 (1), 24 (2) и 72 часа (3)

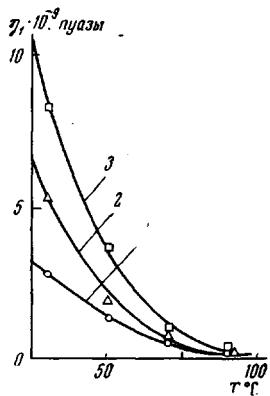


Рис. 5

Кроме того, зависимости вязкости  $\eta_t$  от напряжения сдвига  $P$  для всех перечисленных каучуков в исследованных пределах напряжений сдвига (рис. 4) подчиняются экспоненциальному уравнению, предложенному в работах одного из авторов [7, 8].

$$\eta_t = \eta_0 e^{-\alpha P} \quad [1]$$

Значения коэффициента  $\alpha$ , являющегося коэффициентом, чувствительным к особенностям структуры, рассчитанные из уравнения [1], приведены в таблице. Отсюда видно, что чем больше время формирования структуры, тем выше значение  $\alpha$ .

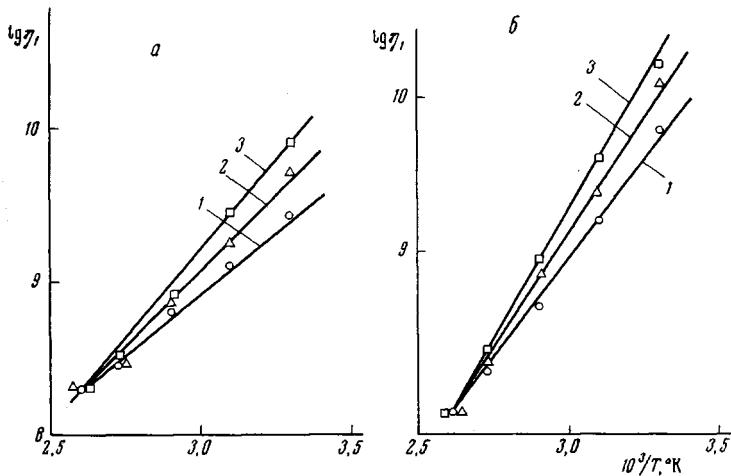


Рис. 6. Зависимость логарифма вязкости ползучести от обратной температуры для натрийбутадиенового каучука СКБ-35 (а) и СКН-26м (б) при 30° и времени выдержки 1 (1), 24 (2) и 72 часа (3)

В следующей серии опытов изучали влияние температуры на процессы структурообразования в аморфных каучуках. Формирование структуры проводили как и в первой серии опытов. Формирование структуры проводили как и в первой серии опытов. Кривые ползучести снимали при наименьшем постоянном напряжении сдвига 0,03 кГ/см<sup>2</sup> и различных температурах. Полученные при этом данные представлены в виде изохронных температурных зависимостей вязкости ползучести для СКБ-35 и СКН-26м на рис. 5, 6.

Влияние времени формирования структуры на вязкость ползучести видно из рис. 5 для натрийбутадиенового каучука. Характерно, что чем ниже температура, тем изохроны больше расходятся, что указывает на более глубокие процессы структурообразования. При 100° значения вязкости ползучести совпадают для всех времен выдержки образцов при 30°. Так как опыт при 100° длится свыше 30 мин., то установившаяся вязкость ползучести соответствует микровязкости равновесной высокотемпературной структуры, характерной для 100°. Из рис. 5 также видно, что при 90—110° исчезает влияние предыстории формирования структуры образцов. Повышение температуры увеличивает молекулярную подвижность и вызывает разрушение сформировавшейся в процессе предварительной выдержки образцов структуры. Подобные кривые получены также и для СКН-18м, СКН-26м и СКН-40м.

Данные, приведенные на рис. 6 для двух каучуков, позволяют определить условную величину энергии активации и для трех времен выдержки образцов при 30°. Тот факт, что веер прямых сходится в одной точке, свидетельствует о том, что при высокой температуре структура каучуков во всех случаях становится одинаковой (равновесной, соответствующей высокотемпературной структуре).

В таблице приведены значения  $U$ , изменения которой с изменением времени выдержки при  $30^\circ$  свидетельствует о формировании надмолекулярной структуры в процессе выдержки образцов. Подтверждением тому служат также данные, полученные при измерении электропроводности бутадиеннитрильного каучука СКН-26м, проведенные в ЦНИИ физико-технической лаборатории АН Армянской ССР под руководством Барсамяна. Сохраняя тот же способ формирования структуры образцов, через определенные интервалы времени проводили измерения их электропроводности при различных температурах в интервале  $-100 - 20^\circ$ , идя вверх по температурной шкале, а затем рассчитывали зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho_v$  от обратной температуры. Эти результаты представлены на рис. 7. Как видно из этих данных, с увеличением продолжительности выдержки образцов наряду с падением  $\lg \rho_v$  наблюдается закономерное смещение температуры стеклования  $T_c$ , определяемой по минимуму кривых в сторону более высоких температур. Повышение  $T_c$  и уменьшение  $\rho_v$  с увеличением длительности выдержки образцов можно связать с протекающими процессами упорядочения структуры каучука. Дальнейшее увеличение длительности выдержки образцов не меняет положения  $T_c$ , что свидетельствует о стабилизации процесса молекулярного упорядочения в каучуке.

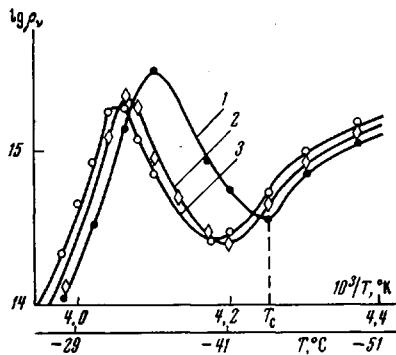


Рис. 7. Зависимость  $\rho_v$  ( $\text{ом}\cdot\text{см}$ ) от обратной температуры для каучука СКН-26м при  $30^\circ$  и времени выдержки 1 (1), 24 (2) и 72 часа (3)

## Выводы

1. Методом ползучести и электропроводности исследованы процессы молекулярного упорядочения в аморфных натрийбутадиеновом и бутадиен-нитрильных каучуках, различающихся процентным содержанием полярных групп — нитрила акриловой кислоты. Показано, что вязкость ползучести аморфных каучукоподобных полимеров зависит от времени выдержки образцов, что подтверждает выводы, сделанные ранее.

2. Исследовано влияние напряжения сдвига на сформированную в процессе длительной выдержки образцов структуру каучуков. Установлено, что при напряжениях, больших  $0,3 \text{ кГ}/\text{см}^2$ , различия между исходными надмолекулярными структурами, сформированными в процессе предварительной выдержки каучуков, стираются, что связано с их разрушением при данных напряжениях.

3. Зависимость вязкости ползучести от напряжения сдвига для всех исследованных каучуков в определенном интервале напряжений подчиняется экспоненциальному уравнению  $\eta_1 = \eta_0 e^{-\alpha P}$ . Рассчитаны значения коэффициента  $\alpha$  в этом уравнении. Чем больше время формирования структуры, тем большее значение  $\alpha$ .

4. Исследовано влияние температуры испытания на сформированную в аморфных каучуках структуру. При  $90 - 110^\circ$  стирается влияние предыстории формирования структуры каучуков. Повышение температуры увеличивает молекулярную подвижность и приводит к разрушению сформированной в процессе предварительной выдержки каучуков структуры. Для всех каучуков рассчитана величина условной энергии активации для трех времен выдержки образцов при  $30^\circ$ . Изменение энергии активации со вре-

менем выдержки каучуков свидетельствует о формировании структуры в аморфных каучуках.

5. Метод электро проводности позволяет исследовать процессы молекулярного упорядочения, протекающие в аморфных каучуках.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
12 XI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., А10, 400, 1968.
2. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Механика полимеров, 1969, 970.
3. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., Б12, 185, 1970.
4. Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж., 12, 408, 1950.
5. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
6. Г. М. Бартенев, Т. М. Хазаючи, Высокомолек. соед., 2, 20, 1960.
7. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 2155, 1964.
8. Г. М. Бартенев, Пласт. массы, 1964, № 12, 20.
9. В. В. Кузнецов, Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, Совещание по вопросу реологии каучуков и резиновых смесей, Москва, 1968; В. В. Кузнецов, Высокомолек. соед., А12, 154, 1970.

---

#### EFFECT OF STRESS AND TEMPERATURE ON THE MOLECULAR ORDER OF RUBBERLIKE POLYMERS

*G. M. Bartenev, L. G. Glukhatkina*

#### Summary

The molecular ordering in amorphous sodium-butadiene and butadiene-nitrile rubbers differing in the content of acrylonitrile polar groups has been studied by the creep and electrical conductivity methods. A study has been also made of the effect of stress and temperature on the rubbers structure formed during prolonged exposure. It has been found that at stresses over  $0.3 \text{ kg/cm}^2$  the difference between the initial supermolecular structures disappears, which is accounted for by their breaking at such stresses. The dependence of the creep viscosity  $\eta$  on the shear stress  $P$  for all the rubbers studied obeys the exponential equation  $\eta_1 = \eta_0 e^{-\alpha P}$ . The temperature increase has a similar effect on the rubber structure formed. At  $90-110^\circ$  the effect of the pre-history of rubbers on their creep viscosity disappears as the result of breaking of their supermolecular structure. Increase in the apparent activation energy for all rubbers studied, calculated for three exposure times, testifies to molecular ordering processes. This is also supported by the fact that increase of the exposure time of nitrile rubber samples is accompanied by a certain temperature rise, which was proved by the electrical conductivity method.

---