

УДК 541.64:539.107

К МЕХАНИЗМУ НИЗКОЧАСТОТНОЙ (ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ)
РЕЛАКСАЦИИ В ЭЛАСТОМЕРАХ

E. A. Сидорович, Г. Н. Павлов, А. И. Марей

При исследовании динамических механических свойств бинарных смесей каучуков различного молекулярного веса с узким МВР показано, что на таких системах с бимодальным МВР наблюдается релаксационный процесс в высокоэластическом состоянии. Установлено, что частотное положение релаксационной области является функцией молекулярного веса низкомолекулярной компоненты смеси — обратная частота пропорциональна молекулярному весу в степени 3,2. Предложена механическая модель, которая предсказывает наличие описанного релаксационного перехода и определяет его частотное положение; параметры модели задаются вязкоупругими характеристиками исходных каучуков разного молекулярного веса.

В работе [1] сообщалось о явлении высокотемпературной релаксации, наблюдаемом в высокоэластическом состоянии на каучуках с бимодальным молекулярно-весовым распределением. С целью более детального изучения обнаруженного явления в данной работе в широком частотном интервале исследованы динамические механические свойства каучуков различного молекулярного веса и бинарных смесей на их основе.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили полибутадиеновые каучуки, полученные на литьйорганическом катализаторе, коэффициент полидисперсности которых не превышал 1,05. Содержание *cis*-1,4- и *trans*-1,4-звеньев составляло 40—50%, 1,2-звеньев — 10%. Молекулярный вес исходных каучуков изменялся от $10 \cdot 10^3$ до $780 \cdot 10^3$.

Вязкоупругие измерения производили на установке, работающей по принципу «сила — смещение», в которой сдвиговые колебания в образце возбуждаются с помощью электромагнитного преобразователя. На основании измеряемых угла сдвига фаз и величин смещения и напряжения рассчитывали комплексный динамический модуль сдвига и тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$.

Измерения проводили в широком частотном диапазоне от 0,01 до 500 Гц при постоянной температуре. Для расширения частотного интервала методом температурно-временной суперпозиции измерения производили в диапазоне температур -80 — 120° .

Как видно из рис. 1, кривые, относящиеся к разным температурам, хорошо перекрываются, и разброс точек на редуцированной кривой очень невелик. Для упрощения подачи иллюстративного материала точки на редуцированных кривых в дальнейшем будут опускаться.

Связь между коэффициентом редукции a_T и температурой хорошо описывается уравнением Вильямса — Ландела — Ферри в области низких температур; при более высоких температурах наблюдается отклонение. Эта зависимость может быть описана уравнением

$$\lg a_T = \frac{-6,6(T - T_s)}{95 + (T - T_s)}$$

Бинарные смеси каучуков готовились как на вальцах (при 60°), так и через растворы (концентрация $\sim 0,1\%$). Поскольку способ смешения практически не влиял на динамические свойства смесей, в дальнейшем он оговариваться не будет.

Результаты и их обсуждение

Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от частоты, полученная в диапазоне частот 12 полрядков на каучуках различного молекулярного веса (115 000–780 000), показывает, что в области частот от 10^9 до 10^3 влияние молекулярного веса в указанном интервале практически не сказывается на величине $\operatorname{tg} \delta$. В области же низких частот наблюдается существенное различие в поведении полимеров — область резкого возрастания $\operatorname{tg} \delta$ наблюдается при тем более низкой частоте, чем выше молекулярный вес каучука (рис. 2).

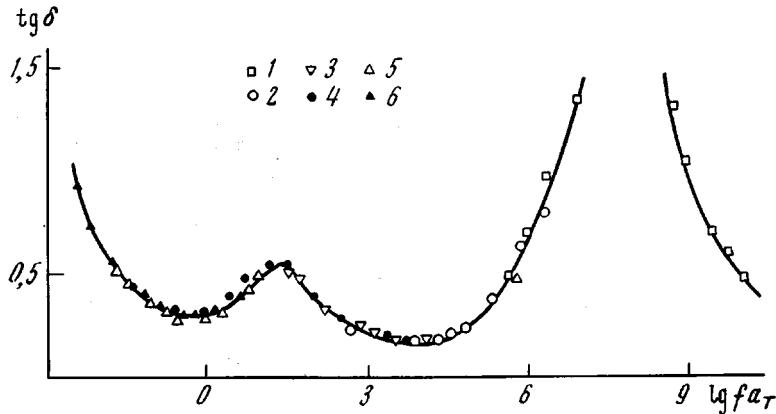


Рис. 1. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от редуцированной частоты при температуре приведения 20°

Температуры измерения -80 (1); -60 (2); -30 (3); 20 (4); 50 (5) и 80 (6)

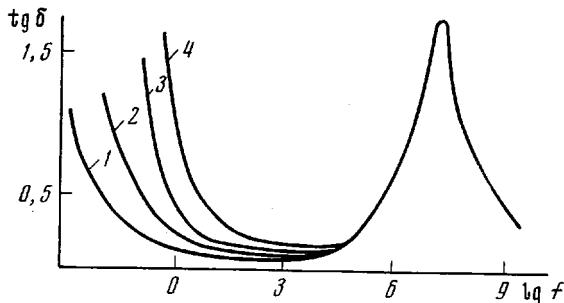


Рис. 2. Частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ каучуков с $M \cdot 10^{-3} = 780$ (1); 315 (2); 175 (3) и 115 (4)

Можно было ожидать, как это обычно принято, что при смешении двух каучуков со столь узким МВР динамические свойства смесей будут аддитивно изменяться. Расчет для случая аддитивного изменения (пунктирная кривая, рис. 3) свидетельствует о том, что в этом случае характер кривой для смеси сохраняется тем же, что и для исходных компонентов. Эксперимент, однако, показывает (рис. 3, кривая 4), что кривая для смеси носит экстремальный характер, причем, до определенной частоты, соответствующей максимуму на экспериментальной кривой, расчетные точки хорошо совпадают с экспериментальными. Однако при дальнейшем уменьшении частоты в области, где $\operatorname{tg} \delta$ низкомолекулярного компонента уходит в бесконечность, $\operatorname{tg} \delta$ для смеси начинает падать, и при более высоких частотах кривая для смеси совпадает с соответствующей кривой для высокомолекулярного компонента.

С целью получения более подробных сведений исследовали динамические механические свойства смесей полимеров, у которых в качестве высокомолекулярного компонента использовали полимер с одним и тем же

молекулярным весом (780 000), а низкомолекулярные – широко варьировали от молекулярного веса $10 \cdot 10^3$ до $175 \cdot 10^3$ (рис. 4). Помимо основного перехода, который проявляется при 10^7 – 10^8 Гц (и на этом рисунке опущен), при более низких частотах для всех смесей наблюдается максимум $\text{tg } \delta$, которому соответствует перегиб на кривой динамического модуля. Частотное положение перехода меняется в зависимости от молекулярного веса низкомолекулярного компонента. По мере понижения молекулярного веса частота перехода повышается; для смесей с молекулярным весом низкомолекулярного компонента $4 \cdot 10^3$ и ниже (на рис. не приведены) оба

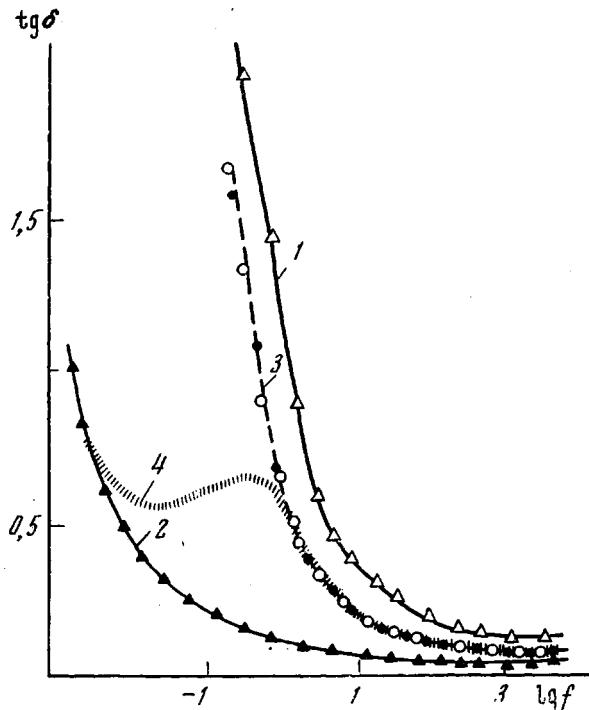


Рис. 3. Частотная зависимость $\text{tg } \delta$ для каучуков с $M \cdot 10^{-3} = 115$ (1); 780 (2) и смесей (весовое соотношение 1:1) на их основе (3, 4); 3 – рассчитана из предположения аддитивности, 4 – экспериментальная кривая

перехода (α -переход и низкочастотный) сливаются в единую релаксационную область. При этом в области частот, лежащих ниже низкочастотного перехода, кривая $\text{tg } \delta$ смеси приближается к кривой для исходного высокомолекулярного компонента, т. е. в этой частотной области поведение полимера с бимодальным МВР определяется только лишь высокомолекулярной компонентой, и наличие низкомолекулярной составляющей вообще не проявляется. Это означает, что при каждой частоте, соответствующей максимуму $\text{tg } \delta$, выключаются молекулы строго определенной длины.

Обработка данных через действительную G' и минимуму G'' части комплексного модуля представлена на рис. 5. Как и следовало ожидать, в области высоких частот все кривые, относящиеся к смесям с различными низкомолекулярными компонентами, практически совпадают. При частотах ниже 10^5 начинает проявляться расхождение в характере изменения как упругого модуля G' , так и модуля потерь G'' . Аналогично тому, что наблюдалось для $\text{tg } \delta$, на кривых G'' появляется максимум, частотное положение которого является функцией молекулярного веса низкомолекулярного компонента. Эта зависимость может быть описана выражением

$$\nu_{\max} = \frac{1,8 \cdot 10^{15}}{M^{3,2}}$$

На кривой G' области максимума G'' соответствует перегиб. При более низких частотах (10^{-2} – 10^{-3} Гц) наблюдается второй (более слабо выраженный) максимум G'' . Сопоставление частотной зависимости модуля потерь для смесей с соответствующими кривыми для исходных каучуков разного

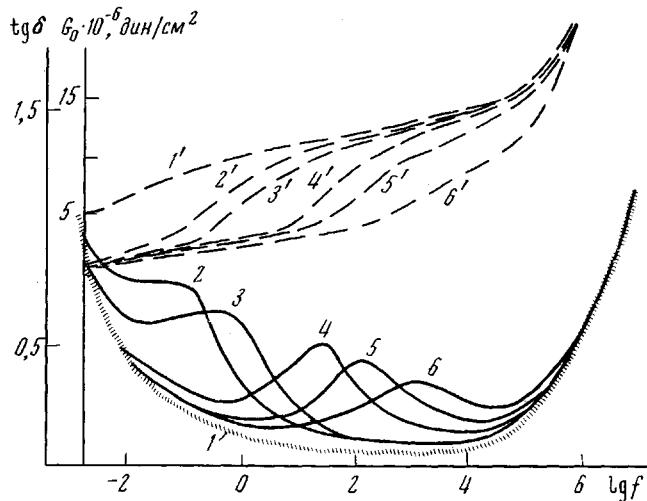


Рис. 4. Частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (1–6) и динамического модуля упругости $G_0 = \sqrt{G'^2 + G''^2}$ (1'–6') каучука с $M = 780 \cdot 10^3$ (1) и бинарных смесей (в соотношении 1:1) на его основе с низкомолекулярными каучуками с $M \cdot 10^{-3} = 175$ (2); 115 (3); 38 (4); 18 (5) и 10 (6)

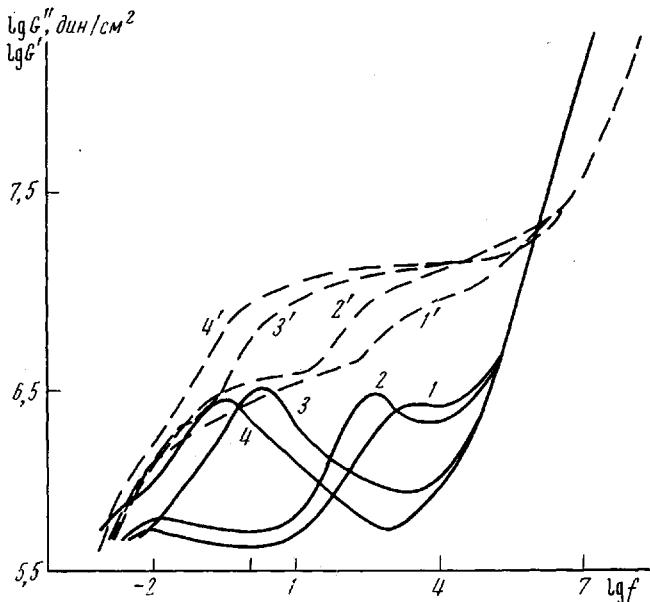


Рис. 5. Частотная зависимость G' (1'–4') и G'' (1–4) смесей на основе высокомолекулярного каучука ($M = 780 \cdot 10^3$) с низкомолекулярными каучуками с $M \cdot 10^{-3} = 10$ (1); 18 (2); 115 (3) и 175 (4)

молекулярного веса показывает, что максимумам, которые имеют место для смесей, соответствуют максимумы для исходных компонентов.

Спектры времен релаксации, рассчитанные в первом приближении для вышеприведенных смесей (рис. 6), имеют характер, аналогичный вышеописанному. Учитывая сказанное ранее, а также тот факт, что максимумам на спектрах соответствует концентрация релаксационных процессов,

такой характер спектров можно было ожидать. Соответствующие максимумы времени релаксации τ зависят от молекулярного веса низкомолекулярного компонента смеси ($\tau \sim M^{3/2}$) и изменяются от 10^{-4} до 1 сек. при изменении молекулярного веса от $10 \cdot 10^3$ до $175 \cdot 10^3$.

С целью более детального изучения механизма динамического поведения полимеров с бимодальным МВР были проведены модельные опыты. Закладывая по-разному в установку каучуки различного молекулярного веса, можно осуществлять их последовательное или параллельное соединение. Оказалось, что в случае последовательного присоединения образцов разного молекулярного веса их динамические показатели полностью вос-

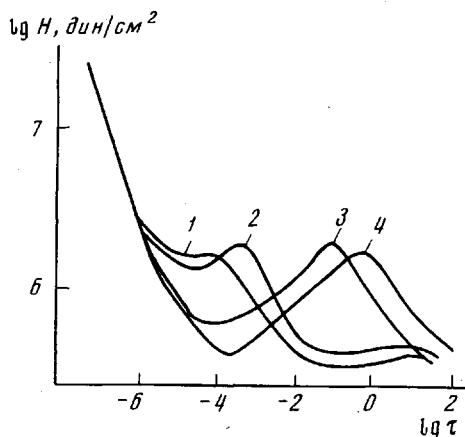


Рис. 6

Рис. 6. Спектр времен релаксации смесей каучуков с различными молекулярными весами. Обозначения см. на рис. 5

Рис. 7. Модель для описания динамического поведения бинарных смесей разного молекулярного веса. G_1, G_2 , η_1 , η_2 — модули упругости и вязкости исходных компонентов смеси

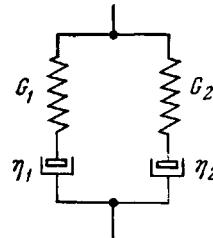


Рис. 7

производят кривые, полученные расчетным методом для случая аддитивного сложения (круглые точки на кривой 3, рис. 3). При параллельном же соединении образцов наблюдается поведение, аналогичное получаемому экспериментально на смесях разного молекулярного веса (кривая 4, рис. 3).

Эти опыты подсказали путь для феноменологического описания динамического поведения систем с бимодальным МВР. Такие системы можно представить как два параллельно присоединенных элемента Максвелла (рис. 7). Параметры G_1 , G_2 , η_1 , η_2 соответствуют модулям упругости и вязкостям исходных образцов разного молекулярного веса.

Уравнение движения для такой модели имеет следующий вид:

$$S'' + \frac{G_1 G_2 (\eta_1 + \eta_2)}{(G_1 + G_2) \eta_1 \eta_2} S' = \frac{1}{G_1 + G_2} \sigma'' + \frac{G_1 \eta_2 + G_2 \eta_1}{\eta_1 \eta_2 (G_1 + G_2)} \sigma' + \frac{G_1 G_2}{\eta_1 \eta_2 (G_1 + G_2)} \sigma$$

В случае гармонического режима ($\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$) зависимость между $\operatorname{tg} \delta$ и частотой через параметры модели представлена следующим образом:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega^2 (G_1^2 \eta_2 + G_2^2 \eta_1) \eta_1 \eta_2 + (G_1 G_2)^2 (\eta_1 + \eta_2)}{\omega (G_1^2 G_2 \eta_2^2 + G_1 G_2^2 \eta_1^2) + \omega^3 (\eta_1 \eta_2)^2 (G_1 + G_2)}$$

где S' и σ' , S'' и σ'' — первые и вторые производные по времени деформации и напряжения соответственно, ω — круговая частота.

Подставляя конкретные параметры G_1 , G_2 , η_1 , η_2 исходных каучуков, составляющих смесь, можно получать соответствующие частотные зависимости для $\operatorname{tg} \delta$. Такие расчеты показывают, что действительно вышеописанная модель предсказывает экстремальную зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от частоты

и позволяет с большой точностью рассчитывать частотное положение максимума.

Таким образом, исследование моделей разных типов соединений каучуков с различным молекулярным весом и рассмотрение представлений выше элементарной четырехпараметрной модели свидетельствуют о том, что молекулы разного молекулярного веса в смесях работают параллельно при их динамическом деформировании.

Можно полагать, что описанный релаксационный процесс связан с проявлением подвижности низкомолекулярного компонента как целого. В результате этого процесса низкомолекулярная составляющая выходит из общей сетки, которая в дальнейшем создается лишь за счет физических узлов (зацеплений, перехлестов и др.) высокомолекулярного компонента. Об этом говорят как сама зависимость температурно-частотного положения этого релаксационного перехода от молекулярного веса низкомолекулярной составляющей, так и тот факт, что температурно-частотным областям перехода соответствует начало течения исходного низкомолекулярного каучука. Полученные данные позволяют четко сказать, молекулы какого молекулярного веса вносят основной вклад в механизм механических потерь при данной частоте и, следовательно, дают возможность наглядно проследить за участием молекул данной длины в процессе динамического деформирования.

В заключение авторы выражают благодарность проф. Е. В. Кувшинскому за проявленный интерес к работе.

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

Поступила в редакцию
7 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Сидорович, А. И. Марей, Н. С. Гаштолльд, Высокомолек. соед., A12, 1333, 1970.