

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Алексеев В. В.

Методом механических потерь доказано существование в высокоэластичном состоянии группы λ -процессов релаксации, связанных с микроблоками надмолекулярной структуры, а также релаксационных переходов, возникающих при введении активного наполнителя. Совокупность методов механических потерь и спектров времен релаксации, рассчитанных по релаксации напряжения бутадиен-стирольных полимеров, позволила уточнить природу этих релаксационных процессов.

Методами релаксационной спектрометрии в эластомерах установлена группа релаксационных процессов [1—3]. К ним относятся так называемые λ -процессы релаксации, обусловленные существованием в эластомерах микроблоков надмолекулярной структуры, составляющих упорядоченную часть эластомера, а также процессы, обусловленные сегментальной подвижностью в адсорбционных слоях полимера на активном наполнителе и подвижностью частиц активного наполнителя. Все эти процессы лежат при температурах выше температуры стекловидности T_g , при которой замораживается подвижность свободных сегментов, не входящих в упорядоченную часть эластомера (α -процесс).

Существование механизмов релаксации [1—3], связанных с надмолекулярной структурой и наполнителями, во многом является дискуссионным. Возникает вопрос, насколько реально отражают релаксационные спектры эти процессы релаксации. Одним из прямых методов идентификации тех или иных релаксационных механизмов является наблюдение максимумов механических потерь на температурной зависимости коэффициента механических потерь (метод внутреннего трения).

В связи с этим прецизионные исследования механических потерь эластомеров позволяют сопоставить эти данные с релаксационными спектрами, полученными из длительных кривых релаксации напряжения. При этом максимумы механических потерь должны соответствовать максимумам на непрерывном спектре времен релаксации.

Этот вопрос был нами исследован на примере спицых ненаполненных и наполненных бутадиен-стирольных эластомеров (СКС-30 АРКМ-15) с содержанием активного наполнителя — технического углерода (сажи) ПМ-100 20 об. %. Вулканизующая группа содержала 2,5 вес. ч. серы, 1,2 вес. ч. сульфениамида Ц и 0,3 вес. ч. альтакса на 100 вес. ч. каучука. Вулканизацию проводили при 143° в течение 25 мин. для ненаполненного и в течение 35 мин. для наполненного эластомеров.

Механические потери измеряли методом вынужденных нерезонансных колебаний на частотном релаксометре [4] при сжатии и методом вынужденных резонансных изгибных колебаний на резонансном приборе «язычкового» типа [5] в интервале температур -60° — $+110^{\circ}$. Длительные кривые релаксации напряжения снимали при деформации растяжения (25%) в интервале температур 20—100°. Обработку экспериментальных данных по релаксации напряжения проводили методами релаксационной спектрометрии [1—3, 6, 7]. Непрерывные спектры времен релаксации определяли по формулам первого приближения [6, 7].

Из рис. 1 (кривые 2, 4) следует, что непрерывный спектр времен релаксации характеризуется тремя временами релаксации для ненаполнен-

ного эластомера и пятью временами релаксации для наполненного эластомера. Пунктирные вертикальные линии соответствуют рассчитанным дискретным временам релаксации τ_i .

Для выяснения природы релаксационных процессов по данным рис. 2 определена энергия активации и постоянная B отдельных релаксационных процессов по известной формуле для времени релаксации

$$\tau = B \exp(U/kT), \quad (1)$$

где U — энергия активации, B — предэкспоненциальный коэффициент данного процесса релаксации.

Для ненаполненного спитого эластомера энергия активации первых трех процессов релаксации напряжения имеет одну и ту же величину и составляет 55 кДж/моль. Эти процессы, как будет видно ниже, относятся к процессам λ -релаксации. Четвертый самый длительный процесс с энергией активации 122 кДж/моль связан с перегруппировкой химических узлов пространственной вулканизационной сетки (б-процесс релаксации).

Анализ значений энергии активации первых трех процессов ($i=1-3$) релаксации напряжения показывает, что величина U совпадает с энергией активации вязкого течения и λ -процессов для бутадиен-стирольного эластомера СКС-ЗОА [1]. Это указывает на одну и ту же природу различных механизмов вязкоупругости эластомеров. Значения коэффициентов $B_1=2,6 \cdot 10^{-8}$, $B_2=3,4 \cdot 10^{-7}$, $B_3=6,9 \cdot 10^{-6}$ сек. оказываются значительно большими, чем коэффициент $B_0=5 \cdot 10^{-12}$ сек для свободных сегментов [8].

Для наполненного эластомера (рис. 2, б) наблюдаются еще два релаксационных процесса: быстрый с энергией активации 71 кДж/моль (α' -процесс) и медленный с энергией активации 74 кДж/моль (φ -процесс). Медленный процесс релаксации наблюдался ранее [1-3] для других наполненных эластомеров и относится к процессу φ -релаксации, обусловленному перегруппировкой частиц активного наполнителя. В наполненном эластомере быстрый процесс релаксации (α' -процесс) не наблюдался ранее по данным релаксации напряжения. Предэкспоненциальный коэффициент для этого процесса $B=4,8 \cdot 10^{-12}$ сек., что характерно для сегментов ($B_0=5 \cdot 10^{-12}$ сек.). Этот процесс относится к α' -процессу, связанному с подвижностью сегментов в адсорбированных слоях эластомера на активном наполнителе. Для φ -процесса коэффициент $B=1,6 \cdot 10^{-8}$ сек., что указывает на участие в этом процессе больших кинетических единиц (частиц активного наполнителя).

Из температурной зависимости коэффициента механических потерь χ (рис. 3) видно, что наблюдаются пять максимумов механических потерь. При температуре $T_m=-50^\circ$ наблюдается резко выраженный максимум механических потерь, связанный с процессом α -релаксации (T_m — температура механического стеклования, зависящая от частоты). Природа максимумов потерь, обнаруженных при $-3; 13; 47$ и 87° , обсуждена ниже.

На температурной зависимости тангенса угла механических потерь, полученной методом вынужденных резонансных колебаний, выявляются два максимума потерь. Так, при $T_m=-23^\circ$ и резонансной частоте $\omega=7,5 \cdot 10^2$ сек $^{-1}$ наблюдается максимум механических потерь (α -процесс). При 80° и резонансной частоте $\omega=1,6 \cdot 10^2$ сек $^{-1}$ наблюдается второй высокотемпературный максимум. Ранее [2] у эластомера СКМС-10 был обнаружен аналогичный высокотемпературный максимум потерь при 75° . Предполагалось, что этот высокотемпературный максимум связан с сегментальной подвижностью в адсорбированных наполнителем слоях эластомера (α' -процесс).

Оценку энергии активации α - и α' -процессов проводили по температурному положению максимумов механических потерь. Максимум механических потерь наблюдается при T_m -температуре проявления α -процесса релаксации, зависящей от частоты деформации. При этой температуре,

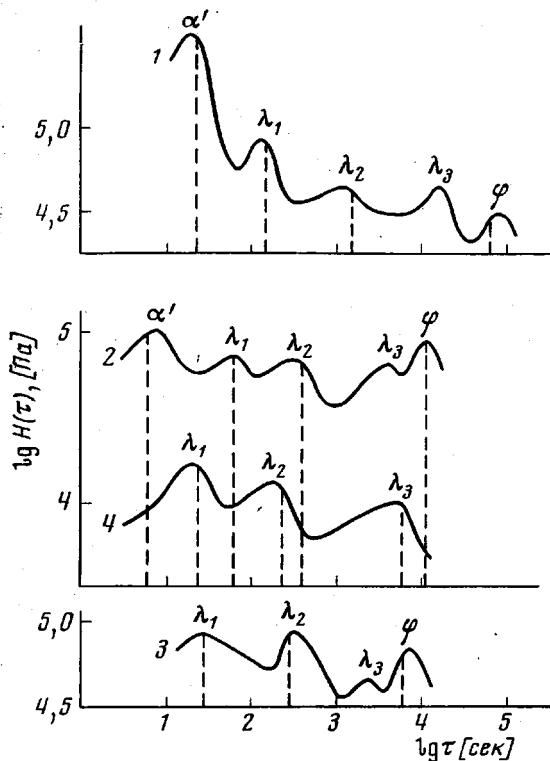


Рис. 1

Рис. 1. Непрерывные спектры времен релаксации $\lg H(\tau)$ при 25 (1), 40 (2) и при 50° (3) для сшитого бутадиен-стирольного эластомера, содержащего 20 об.% технического углерода ПМ-400, и для ненаполненного эластомера при 40° (4)

Рис. 2. Зависимость логарифма времени релаксации отдельных релаксационных переходов от обратной абсолютной температуры для ненаполненного (а) и наполненного (б) сшитого бутадиен-стирольного эластомера:

а: 1 — τ_{λ_1} , 2 — τ_{λ_2} , 3 — τ_{λ_3} , 4 — τ_ϕ ;
 б: 1 — $\tau_{\alpha'}$, 2 — τ_{λ_1} , 3 — τ_{λ_2} , 4 — τ_{λ_3} , 5 — τ_ϕ , 6 — τ_δ ; точки I, II получены из дискретных и непрерывных спектров времен релаксации соответственно; III — рассчитаны из механических потерь

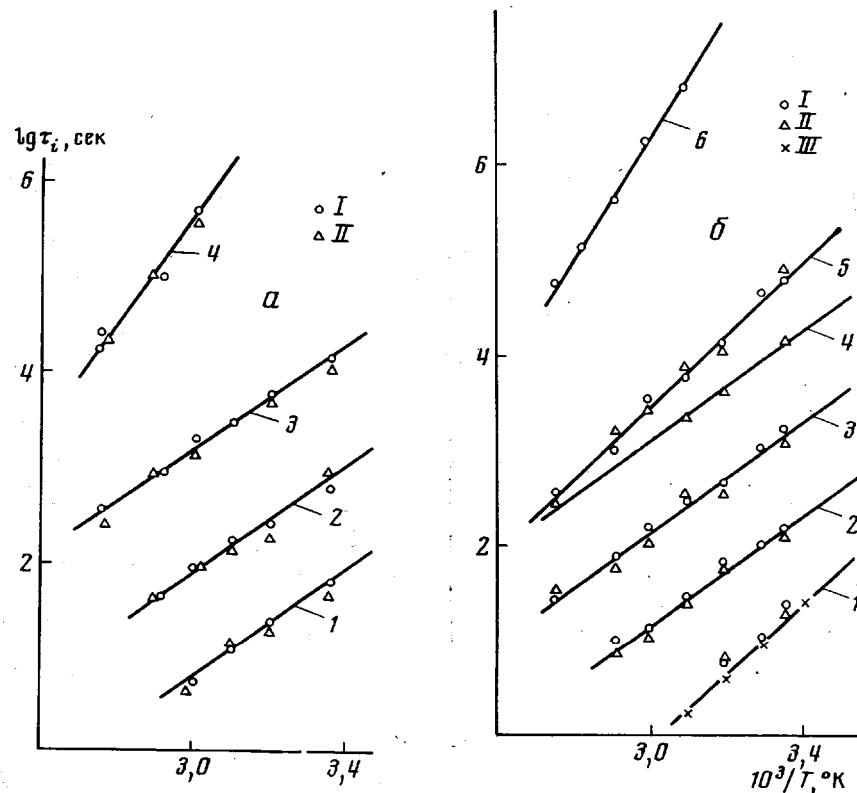


Рис. 2

как показано в работе [4, 9], имеет место условие

$$\omega\tau = C, \quad (2)$$

где C — безразмерный показатель порядка 10 для эластомеров. Максимумы потерь наблюдаются при различных температурах и соответствуют при заданной частоте одному и тому же времени релаксации τ , согласно формуле (2), в случае определения температурной зависимости механических потерь методом вынужденных нерезонансных колебаний (рис. 3).

Рассмотрим α - и α' -процессы релаксации, учитывая, что кинетическими единицами в данных процессах являются сегменты. Для сегмента $B=5 \cdot 10^{-12}$ сек [8]. Используя формулу (1) и условие (2), можно определить энергию активации α - и α' -процессов релаксации. При частоте

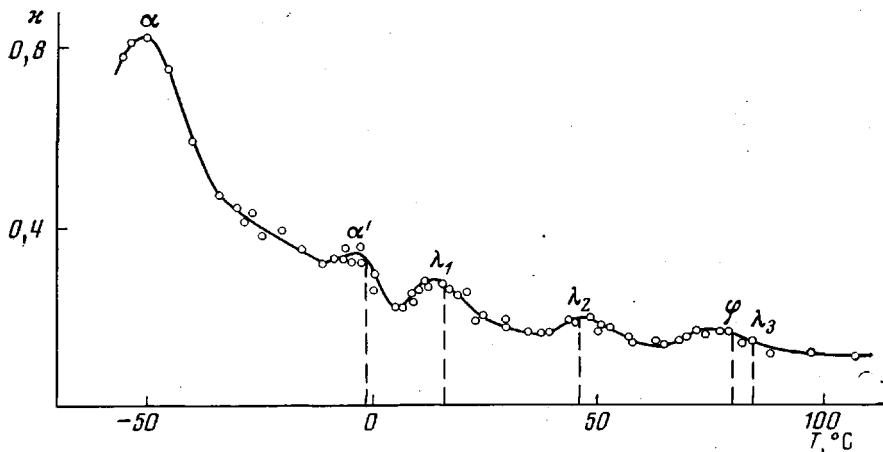


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента механических потерь x для наполненного спирального бутадиен-стирольного эластомера при частоте $\omega = 3,1 \cdot 10^{-2}$ сек $^{-1}$. Вертикальные штриховые прямые соответствуют процессам α' , λ_1 , λ_2 , λ_3 и $\varphi\lambda_3$ -релаксации, рассчитанным из дискретного релаксационного спектра

$\omega = 3,1 \cdot 10^{-2}$ сек $^{-1}$ (рис. 3) энергия активации α -процесса ($T_m = -50^\circ$) составляет 59 кДж/моль, в то время как энергия активации α' -процесса ($T_m = -3^\circ$) равна 71 кДж/моль. При резонансной частоте $\omega = 7,5 \cdot 10^2$ сек $^{-1}$ (рис. 4) и $T_m = -23^\circ$ ($\tau_\alpha = 1,3 \cdot 10^{-2}$ сек.) энергия активации α -процесса равна 45 кДж/моль, тогда как для α' -процесса релаксации ($\omega = 1,6 \cdot 10^2$ сек $^{-1}$, $\tau = 6,3 \cdot 10^{-2}$ сек. и $T_m = 86^\circ$) она равна 71 кДж/моль. Различие в величинах энергии активации при разных частотах обусловлено зависимостью энергии активации от температуры. Энергия активации α -процесса сегментальной подвижности зависит от температуры согласно уравнению [10]

$$U = \frac{U_\infty}{1 - T_0/T}, \quad (3)$$

где $T_0 = T_c^{cr} - 50^\circ$, T_c^{cr} — стандартная температура стеклования, U_∞ — значение U при $T \rightarrow \infty$. Для наполненного исследуемого эластомера $T_c^{cr} = -56^\circ$ и $U_\infty = 15$ кДж/моль. Если теперь значение энергии активации α -процесса, наблюдаемого методом вынужденных нерезонансных колебаний при -50° , пересчитать на температуру -23° по формуле (2), то получим значение энергии активации, равное 45 кДж/моль.

Таким образом, обнаруженный максимум механических потерь при -23° методом вынужденных резонансных колебаний относится к процессу α -релаксации. При 20° энергия активации α -релаксации равна 34 кДж/моль, а время релаксации $\tau_\alpha = 5,6 \cdot 10^{-6}$ сек.

Таким образом, при частоте порядка 10^2 сек⁻¹ в наполненном бутадиен-стирольном эластомере обнаружены два максимума тангенса угла механических потерь (α - и α' -процессы релаксации). При низких частотах (на четыре порядка ниже), когда температуры релаксационных переходов сдвинуты от высоких к низким, наблюдаются пять максимумов механических потерь, причем два низкотемпературных максимума связаны с α - и α' -процессами релаксации.

Для выяснения природы высокотемпературных максимумов потерь со-поставляли данные, полученные динамическими методами, с результатами по релаксации напряжения. Оценим на температурной зависимости коэффициента механических потерь κ (рис. 3) T_m — температуру релаксационных переходов, обнаруженных методом релаксации напряжения, исходя

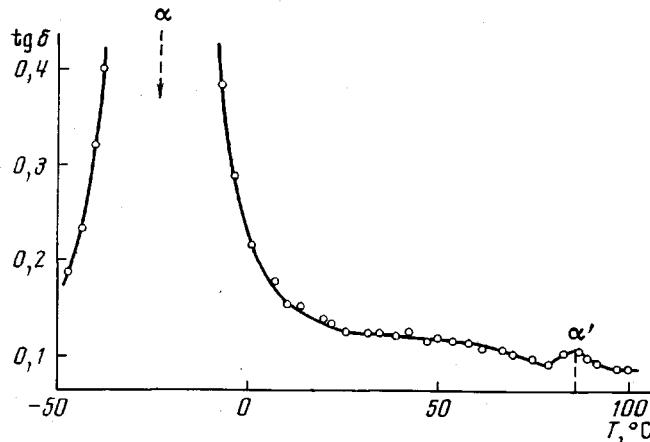


Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$, полученная методом вынужденных резонансных изгибных колебаний, для наполненного сшитого бутадиен-стирольного эластомера

из условия (2) и формулы (1), зная U и B указанных выше процессов. Рассчитанные значения T_m на рис. 3 отмечены вертикальными пунктирными линиями. Так, максимум потерь κ при $T_m = -3^\circ$ связан с процессом α -релаксации. Вычисленные значения $\tau_{\alpha'}$ из данных по механическим потерям при разных температурах попадают на одну прямую в координатах $\lg \tau_{\alpha'}$ от обратной абсолютной температуры (рис. 2, б). Максимумы λ_1 - и λ_2 -релаксации должны проявляться при 16 и 46° и обнаруживаются удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных. Максимум потерь при 78° соответствует положению наложенных друг на друга двух максимумов λ_3 - и φ -релаксации. Рассчитанные значения для этих двух процессов равны 86 и 89° соответственно. При этом процесс α' -релаксации обнаруживается как методом релаксации напряжения, так и двумя динамическими методами. Следует отметить, что процессы λ - и φ -релаксации можно обнаружить только при низких частотах. При переходе к высоким частотам температурные положения λ - и φ -релаксации находятся выше температуры химического разложения эластомера.

Шмидером и Вольфом [11] методом свободных затухающих колебаний при частоте ~ 1 Гц для ряда эластомеров (бутилкаучука, натурального каучука и полизобутилена) на температурной зависимости логарифмического декремента затухания была обнаружена группа максимумов потерь на высокоэластическом плато. Авторы этой работы не дали никаких объяснений причин появления этих максимумов. В свете наших данных можно предположить, что эта группа максимумов связана с процессами λ -релаксации.

Заметим, что в некоторых работах [7, 12–17] рассчитанные из данных по динамическим измерениям непрерывные спектры обнаруживают на высокоэластическом плато размытый максимум в области тех же време-

мен, что и обнаруженная нами группа λ -процессов. В работах [17, 18] из данных по релаксации напряжения был также обнаружен размытый максимум. Однако эти исследования объясняют природу размытого максимума существованием физических узлов сетки в виде зацеплений и переклестов в системе перепутанных макромолекул [19] без флуктуационных надмолекулярных структур, к которым относятся микроблоки. Последние в действительности и играют роль физических узлов молекулярной сетки. Представления о зацеплениях в последнее время подвергаются критике [20, 21].

Авторы работы [20] показали, что узлами флуктуационной сетки полимера служат не механические зацепления, а «ассоциаты» с более плотной структурной упаковкой, т. е., иначе говоря, микроблоки надмолекулярной структуры.

Методом электронной микроскопии Чалых с сотр. [22, 23] на многих эластомерах показали, что в их структуре имеются микрообласти повышенной плотности. Объемная доля этих микрообластей (или микроблоков) составляет примерно 20–25% от всего объема эластомера. Средний линейный размер микроблоков при этом составляет 100–300 Å.

Большие значения коэффициентов B_i указывают на то, что времена релаксации λ -процессов связаны не с отдельными структурными единицами, а со сложными группами, образование и разрушение которых является многоступенчатым процессом. Можно предположить, что разрушение и образование микроблоков, связанных свободными цепями в единую пространственную структуру, происходит путем отрыва или прилипания сегментов как отдельных кинетических единиц. Связанные таким образом сегменты (сегменты цепей, входящие в микроблоки) сцеплены несколько сильнее свободных, поэтому и энергия активации λ -процессов (55 кДж/моль) больше, чем α -процесса (~30 кДж/моль) на высокоэластическом плато.

Мультиплетность λ -переходов, вероятно, связана с существованием разных морфологических типов микроблоков, которым соответствуют различные времена их жизни как псевододискретных частиц.

К различным типам флуктуационных микроблоков предположительно могут быть отнесены микрообласти повышенной плотности, связанные с наличием в эластомерах глобулярных образований, а также складчатых микроблоков и микроблоков мицеллярного типа. Складчатые образования в эластомерах предполагались в работе [24]. В кристаллизующихся гибкокептенных полимерах (полиэтилен, полипропилен) складчатые кристаллиты образуются из упорядоченных микрообластей-заготовок, являющихся зародышами кристаллизации [25]. Вероятна и параллельная укладка сегментов соседних цепей в мицеллярный микроблок [26, 27]. Можно считать, что в эластомере имеется статистическое распределение всех этих структурных образований.

Подводя итог полученных результатов, отметим, что методом механических потерь в наполненных спицовых бутадиен-стирольных эластомерах, помимо главной области релаксации (α -релаксации), была обнаружена группа λ -процессов релаксации, а также процессы α' и φ -релаксации, связанные с наполнителем. Указанные релаксационные процессы были сопоставлены с релаксационными переходами по дискретному спектру времен релаксации. Совокупность динамических и квазистатических методов позволила выявить множественность релаксационных переходов выше температуры стеклования и раскрыть их природу.

Эти результаты, полученные на примере бутадиен-стирольных эластомеров, имеют, по нашему мнению, общее значение для любых наполненных и ненаполненных линейных полимеров в области высокоэластического состояния. Естественно при этом, что число и положение релаксационных переходов (максимумов) определяются природой эластомера и наполнителя и поэтому могут быть использованы для получения инфор-

мации о характере тепловой подвижности макромолекул и от их взаимодействия друг с другом и с наполнителем.

В заключение авторы выражают благодарность Г. Л. Слонимскому за обсуждение затронутых в статье вопросов.

Институт физической химии
АН СССР

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
11 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 368, 922, 1970.
2. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, В. М. Стороженко, Высокомолек. соед., A15, 1450, 1973.
3. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976, стр. 288.
4. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Каучук и резина, 1960, № 7, 18.
5. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Деминов, Заводск. лаб., 29, 868, 1963.
6. А. В. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964, стр. 322.
7. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 63.
8. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Высокомолек. соед., A12, 794, 1970.
9. Г. М. Бартенев, В. Д. Зайцева, Высокомолек. соед., 1, 1309, 1959.
10. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., B18, 350, 1976.
11. K. Schmieder, K. Wolf, Kolloid-Z, 134, 149, 1953.
12. R. S. Marvin, Proceedings of the Second International Congress of Rheology, London — Butterworth, 1954.
13. R. G. Manche, J. D. Ferry, Trans. Soc. Rheol., 12, 335, 1968.
14. S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, Macromolecules, 2, 335, 1970.
15. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, Yu. G. Janovskii, E. K. Borisenkova, B. V. Jarlykov, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1961, 1972.
16. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, Yu. G. Janovskii, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1239, 1970.
17. P. Thirion, R. Chasset, Rubber Chem. and Technol., 44, 1256, 1971.
18. А. И. Тюленев, Н. П. Константинов, А. И. Чижик, Г. Н. Костерица, В. П. Володин, Высокомолек. соед., A16, 1073, 1974.
19. W. G. William, The entanglement concept in Polymer Rheology, Advances in polymer science, v. 16, Berlin, 1974, p. 179.
20. А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A17, 2293, 1975.
21. Л. С. Присс, Коллоидн. ж., 37, 1026, 1975.
22. А. Е. Чалых, Ф. М. Смехов, А. Т. Санжаровский, С. В. Якубович, Высокомолек. соед., A16, 1748, 1974.
23. А. Е. Чалых, Труды 15 конгресса по электронной микроскопии, Прага, 1977, стр. 321.
24. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
25. Ф. Х. Джейл, Полимерные кристаллы, «Химия», 1968, стр. 551.
26. I. J. Klement, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B5, 505, 1971.
27. C. S. Yeh, J. Macromolec. Sci., B6, 465, 1972.

MECHANICAL LOSSES AND RELAXATION PROCESSES IN THE HIGH-ELASTIC STATE

Bartenev G. M., Lyalina N. M., Alekseev V. V.

Summary

The existence in the high-elastic state of a group of λ -relaxation processes associated with microblocks of supermolecular structure as well as of the relaxation transitions arising upon introduction of an active filler has been proved by a direct method (mechanical losses). The nature of these relaxation processes has been determined by means of the mechanical losses data coupled with the relaxation times spectra calculated from the stress relaxation of butadiene-styrene polymers.