

УДК 541.64 : 539.2

## ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Нельсон К. В., Сайдов Д., Новикова Н. Н.*

Изучена температурно-силовая зависимость долговечности бутадиеновых эластомеров (СКБ, СКН) с различным уровнем межмолекулярного взаимодействия. Испытания проводились при напряжении  $\sigma = \text{const}$  и  $T < T_c$ . Изменение межмолекулярного взаимодействия достигалось введением в эластомер активных наполнителей (аэросила, фенил- $\beta$ -нафтиламина (неозона Д)), одноосным растяжением или суммарным действием этих факторов. С помощью ИК-спектроскопии показано, что между неозоном Д и макромолекулами вулканизатов СКБ и СКН возникает донорно-акцепторное взаимодействие при участии протонов NH-групп фенил- $\beta$ -нафтиламина и  $\pi$ -электронов двойных связей C=C полибутадиена. Доказано, что долговечность эластомеров при  $T < T_c$  описывается уравнением термофлюктуационной теории прочности твердых тел при достижении необходимого минимума межмолекулярного взаимодействия. Установлено, что единственным параметром, чувствительным к изменению уровня межмолекулярного взаимодействия в наполненных или ориентированных эластомерах, является коэффициент  $\gamma$ , характеризующий перегруженность химических связей. Данна сравнительная оценка уровня межмолекулярного взаимодействия в наполненных и ориентированных эластомерах.

Долговечность твердых полимеров описывается уравнением [1]

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT} \quad (1)$$

Однако известны случаи, когда есть отклонения от этой зависимости [2–6]. Так, полимеры, обладающие высокой эластичностью, обнаруживают аномальный вид долговечности. Можно полагать, что это связано с нестабильностью образца во время его испытания под нагрузкой. Ранее было показано, что нестабильность материала во время его испытания приводит к смещению полюса семейства кривых  $\lg \tau = f(1/T)$ , и что это смещение устраняется посредством введения в полимер аэросила [7].

В настоящей работе исследовано влияние межмолекулярного взаимодействия на температурно-силовую зависимость долговечности полимеров. С этой целью изучена долговечность аморфных эластомеров различной микроструктуры ниже температуры стеклования ( $T_c$ ). В качестве факторов, изменяющих межмолекулярное взаимодействие, использовано введение в полимер наполнителей, различающихся химической природой и величиной поверхности, а также суммарное действие наполнителя и ориентации.

В соответствии с формулой (1), долговечность есть функция трех параметров:  $\tau_0$ ,  $U_0$ ,  $\gamma$ . В случае отступления от этой формулы необходимо установить, какой параметр изменяется во времени, и исследовать причины этого изменения.

На рис. 1 приведена температурно-силовая зависимость долговечности вулканизата полибутадиена СКБ, состоящего в основном (80%) из звеньев, присоединенных в положении 1, 2. Из рис. 1, б видно, что прямые

$\lg \tau = f(1/T)_\sigma$  пересекаются в точке с координатами  $\lg \tau = -12,5$  сек.,  $1/T = 3 \cdot 10^{-3}$  град $^{-1}$ , т. е. имеет место отступление от формулы (1). Аналогичное аномальное положение полюса прямых  $\lg \tau = f(1/T)_\sigma$  наблюдается для вулканизата сополимера бутадиена с метакриловой кислотой и акрилонитрилом СКН-26-1,25, в котором полибутадиеновые звенья состоят в основном из транс-1,4-конфигураций. Было установлено также, что в результате введения активного наполнителя (аэросила) или в результате одно-

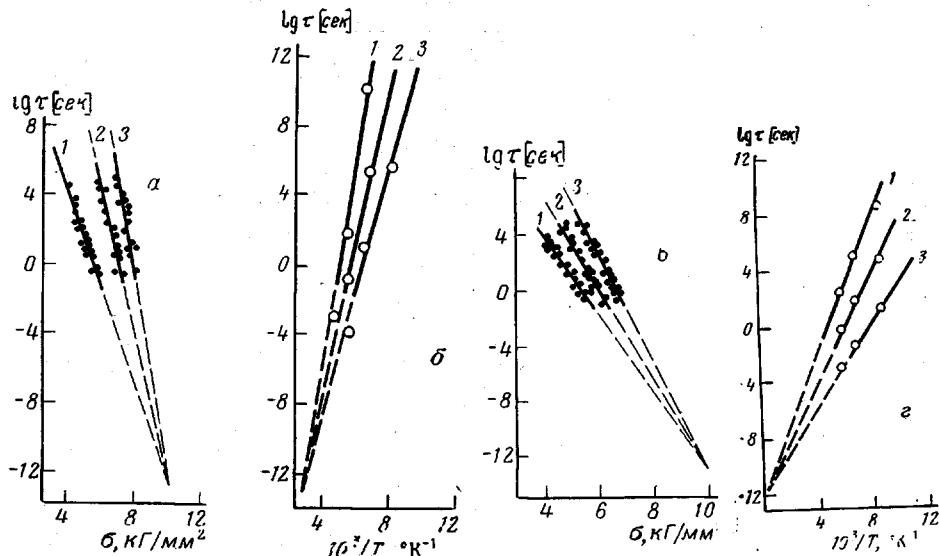


Рис. 1. Зависимость долговечности ненаполненных вулканизатов СКБ от напряжения (α) и от температуры (β); зависимость долговечности наполненных неозоном Д вулканизатов СКБ от напряжения (γ) и от температуры (ε)

основной ориентации координаты полюса перемещаются на ось ординат [6]. Из данных ИК-спектроскопии по адсорбции на аэросиле ряда диеновых каучуков известно, что между полимерными молекулами и аэросилом образуются Н-связи, где донорами электронов являются двойные связи полимера, а акцепторами — гидроксили, химически связанные с поверхностью наполнителя [7].

В данной работе наряду с аэросилом в качестве активного наполнителя использовали фенил-β-нафтиламин (неозон Д). В [8] показано, что введение 4 вес.-% неозона Д в натуральный каучук вызывает такое же усиление, как введение 25% черной сажи.

Если в основе эффекта усиления эластомеров и стабилизации структуры полимеров при испытаниях под нагрузкой при  $T < T_c$  лежит явление единой физической природы — изменение соотношения между энергиами межмолекулярного взаимодействия и теплового движения, следует ожидать, что введение неозона Д в полимер устранит аномальное положение полюса на графике зависимости  $\lg \tau = f(1/T)_\sigma$ . Неозон Д хорошо растворим в бензоле, что дает возможность изучить природу образующихся связей между активным наполнителем и эластомером непосредственно в вулканизате. Для такого исследования вулканизованную пленку погружали в раствор неозона Д в бензоле и выдерживали в течение нескольких часов, достигая оптимума наполнения. Затем вынимали из раствора и высушивали на воздухе и в вакууме. На рис. 1, ε приведена логарифмическая зависимость долговечности от  $1/T$  вулканизата СКБ, наполненного неозоном Д. Как видно, полюс указанной зависимости находится на оси ординат при  $\tau = \tau_0 = 10^{-13}$  сек. Следовательно, неозон Д, так же как и аэросил, устраняет аномалию в положении полюса. Остается выяснить, какова природа

связей полимерных молекул с поверхностью частиц неозона Д. Для этого были исследованы ИК-спектры наполненных неозоном Д вулканизатов СКБ и СКН. Из рис. 2 видно, что максимум полосы валентных NH-колебаний молекул неозона Д, внедренных в полибутадиен, смещен в длинноволновую область относительно полосы NH-колебаний изолированных молекул неозона Д (в разбавленном растворе  $\text{CCl}_4$ ,  $\nu(\text{NH})=3435 \text{ cm}^{-1}$ ) и составляет в СКБ 3370 и в СКН 3360  $\text{cm}^{-1}$ .

Наблюдаемое смещение частот в согласии с работой [9] можно трактовать как результат донорно-акцепторного взаимодействия в наполненных

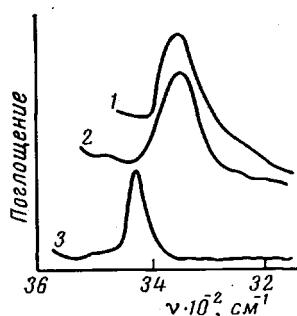


Рис. 2. ИК-спектры поглощения наполненных неозоновых связей по цепи велико, они обеспечивают неозоном Д вулканизатов СКБ достаточный усиливающий эффект.

(1), СКН (2) и раствора неозона Д в  $\text{CCl}_4$ , (3)

вулканизатах NH-групп фенил- $\beta$ -нафтидамина с  $\pi$ -электронами двойных C=C-связей полибутадиена. Таким образом, природа связей неозона Д с каучуком такая же, как и при участии частиц аэросила — возникновение водородных мостиков. Однако в отличие от аэросила неозон Д может быть полностью удален из вулканизата путем экстрагирования бензолом. Экстрагированные образцы вновь проявили аномальную температурно-силовую зависимость и смещенный полюс. Следовательно, неозон Д связан с полимером только посредством Н-связей, а не химически. Вместе с тем, поскольку общее число та-

ния межмолекулярного взаимодействия на температурно-временную зависимость прочности

имеет то несомненное преимущество по сравнению с использованием других активных наполнителей, что позволяет получить эффект в чистом виде, без наложения влияния структурирования химическими связями, так как между неозоном Д и каучуком возникают только Н-связи и именно эти связи обеспечивают такую стабильность во время его испытания под нагрузкой ниже  $T_c$ , при которой полюс  $\lg \tau = f(1/T)_c$  располагается на оси ординат в соответствии с формулой (1). Следовательно, чтобы температурно-силовая зависимость долговечности материала подчинялась уравнению (1), необходимо и достаточно создать между молекулами взаимодействие определенной величины.

Итак, в основе эффектов усиления эластомеров и стабилизации структуры под нагрузкой (ниже  $T_c$ ) лежит явление одной и той же физической природы — возникновение специфического, но молекулярного взаимодействия, которое для диеновых каучуков при введении активного наполнителя реализуется за счет создания водородных мостиков. В результате специфическое взаимодействие приводит к добавочному усилиению и добавочной стабилизации образца под нагрузкой по сравнению с тем, которое достигалось при действии только универсального взаимодействия.

Представляют интерес данные о температурно-временной зависимости прочности полимеров при увеличении межмолекулярного взаимодействия в результате суммарного действия двух факторов — наполнения и ориентации, каждый из которых в отдельности при соответствующей дозировке способен привести к перемещению полюса. Известно [6], что растяжение вулканизата СКН на 700 % оказывает на материал действие в отношении перемещения полюса, эквивалентное введению 32 вес. % аэросила.

Возникает вопрос, как изменится долговечность образца, в котором межмолекулярное взаимодействие превысит уровень, достаточный для стабильности структуры материала во время его испытания под нагрузкой? На рис. 3 приведены зависимости  $\tau(\sigma, T)$  для вулканизата СКН-26-1,25, в котором уровень межмолекулярного взаимодействия увеличен в результате суммарного действия двух факторов — наполнения и ориентации. Как

видно из рис. 3, б, прямые семейства  $\lg \tau = f(1/T)$ , пересекаются в точке с координатами  $\tau=\tau_0=10^{-13}$  сек.;  $1/T=0$ , что находится в соответствии с основным уравнением термофлуктуационной теории прочности твердых тел. Следовательно, увеличение межмолекулярного взаимодействия сверх некоторого значения, отвечающего положению полюса на оси ординат, не приводит к дальнейшему его смещению. Для того чтобы полюс лежал на оси ординат, необходимо и достаточно достижение лишь определенного

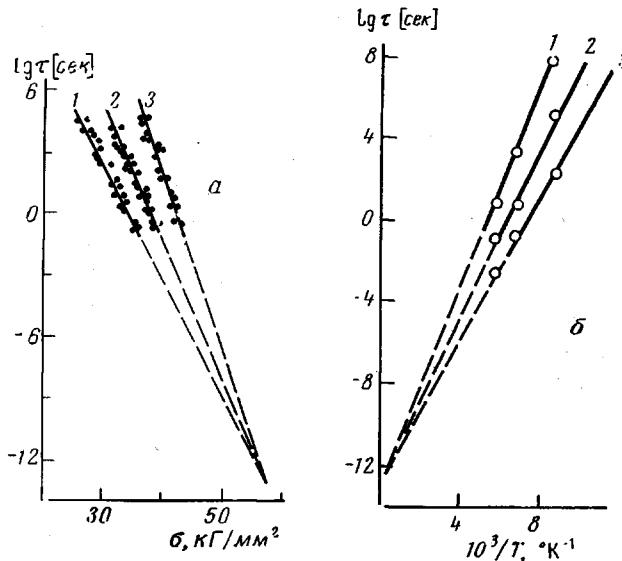


Рис. 3. Зависимость долговечности вулканизатов СКН, наполненных 32% аэросила и растянутых на 700% от напряжения (а) и от температуры (б)

минимального уровня межмолекулярного взаимодействия, который обеспечивает стабильность структуры образца во время его испытания под нагрузкой. Дальнейшее увеличение этого уровня межмолекулярного взаимодействия не изменяет положения полюса.

В общем случае, различие в величинах межмолекулярного взаимодействия находит отражение в значениях параметров  $\gamma$  и  $U_0$  уравнения (1). Параметр  $\tau_0$  определяется частотой внутримолекулярных колебаний атомов. На рис. 4 приведена зависимость энергии активации процесса разрушения вулканизатов СКН и СКБ, обладающих разными величинами межмолекулярного взаимодействия, долговременная прочность которых описывается уравнением  $U=U_0-\gamma\sigma=kT \ln \tau/\tau_0$ . Из приведенных данных видно, что начальные значения энергии активации распада связей полимерной цепочки наполненного неозоном Д вулканизата СКБ и наполненного и ориентированного вулканизата СКН различаются в 2 раза и составляют соответственно 13 и 27 ккал/моль.

Величину межмолекулярного взаимодействия можно оценить по коэффициенту перенапряжения на связях  $q=\sigma_{\text{л}}/\sigma_{\text{ср}}$  ( $\sigma_{\text{л}}$  и  $\sigma_{\text{ср}}$  — локальное и среднее напряжение на связях), определяющему величину структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma=qv_a$ , где  $v_a$  — активационный объем разрыва связей.

Действительно, увеличение взаимодействия между полимерными цепями приводит к выравниванию напряжения на связях и  $\sigma_{\text{л}}$  приближается к  $\sigma_{\text{ср}}$ . Это соответствует увеличению равномерности распределения нагрузки на связях и приближению прочности к теоретическому ее значению. Следовательно, при  $q=1$   $\gamma=v_a$ , т. е. в идеально твердом теле  $\gamma$  численно

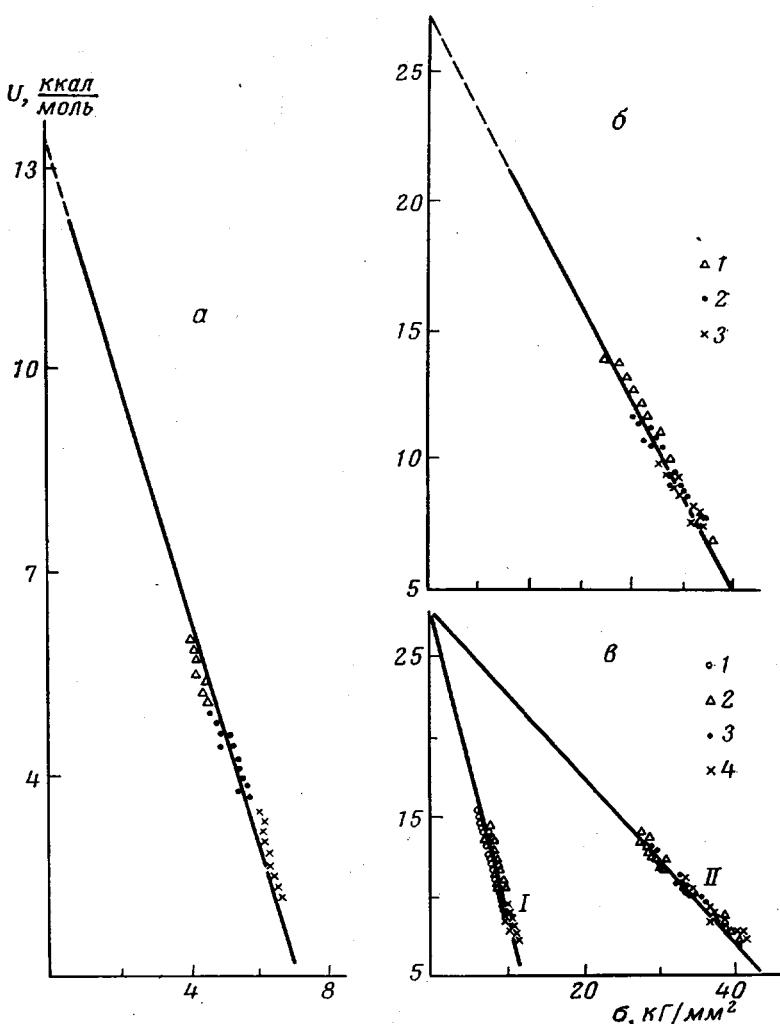


Рис. 4. Силовая зависимость энергии активации разрушения вулканизатов:

*a* — СКЕ, наполненного неозоном Д; *б* — СКН, наполненного аэросилом и ориентированного; температуры испытания:  $-100^{\circ}$  (1),  $-130^{\circ}$  (2),  $-160^{\circ}$  (3); *в* — СКН, наполненного аэросилом (I) и СКН, ориентированного (II); температуры испытания:  $-80^{\circ}$  (1),  $-100^{\circ}$  (2),  $-130^{\circ}$  (3),  $-160^{\circ}$  (4)

равен элементарному активационному объему разрушения. В реальных телах межмолекулярное взаимодействие всегда меньше, чем в идеальном твердом теле. Ослабление его приводит к существенному увеличению  $\sigma_a$  при небольшом изменении  $\sigma_{cp}$  и, следовательно, к росту  $q$ . В реальных телах ( $q > 1$  и  $\gamma > v_a$ ) работа внешней силы совершается в элементарном активационном объеме

$$A = \gamma \sigma_{cp} = q v_a \sigma_{cp} = \frac{\sigma_a}{\sigma_{cp}} v_a \sigma_{cp} = \sigma_a v_a$$

Однако одна и та же внешняя сила производит в материалах с сильным и слабым межмолекулярным взаимодействием различную работу, в результате которой произойдет понижение энергии активации разрушения связей. (Остальная часть работы по преодолению барьера высотой  $U$  совершается за счет термофлуктуаций атомов  $U = U_0 - \gamma \sigma$ .) Для большинства полимеров с углеродным скелетом величина  $v_a$  имеет близкое значение, поэтому с хорошей степенью приближения можно считать, что численное значение  $\gamma$  определяется величиной  $q$ . В пределах этого допущения

относительную интенсивность межмолекулярного взаимодействия можно характеризовать коэффициентом  $\gamma$ .

В таблице содержатся данные по влиянию межмолекулярного взаимодействия на параметры уравнения долговечности полибутадиеновых эластомеров.

Видно, что по интенсивности межмолекулярного взаимодействия исследованные образцы разделяются на две группы. В одной находятся материалы, в которых повышенный уровень межмолекулярного взаимодействия (добавочно к универсальному вандерваальсову взаимодействию) опреде-

**Влияние межмолекулярного взаимодействия  
на коэффициенты уравнения долговечности ( $\tau_0 = 10^{-13}$  сек.)**

Тип каучука	Способ изменения межмолекулярного взаимодействия	$U_0$ , ккал/моль	$\gamma$ , ккал·см <sup>2</sup> /кг·моль	$\gamma \cdot 10^{22}$ , см <sup>3</sup>
СКБ	Наполнитель неозон Д	13	1,62	11,3
СКН	Наполнитель аэросил	28	1,86	13,0
»	Растяжение 700%	28	0,53	3,7
»	Наполнитель аэросил + растяжение	27	0,37	2,6

ляется активным наполнителем ( $\gamma \sim 12 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>), в другой — увеличение межмолекулярного взаимодействия обусловлено ориентацией полимерных цепей и  $\gamma \sim 3 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>.

Примечательно, что отличающиеся по своим физическим и химическим свойствам наполнители (неозон Д и аэросил) создают одинаковую (в оптумуме наполнения) интенсивность межмолекулярного взаимодействия даже в различных по структуре эластомерах СКБ и СКН.

Существенно более сильное взаимодействие между полимерными молекулами создается в результате ориентации при одноосном растяжении. В вулканизате каучука СКН, растянутом на 700%, интенсивность межмолекулярного взаимодействия характеризуется значением  $\gamma = 3,7 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>, т. е. более чем в 3 раза меньшем величины в наполненных, но неориентированных полимерах. В образце, в котором уровень межмолекулярного взаимодействия определяется действием обоих факторов — наполнителем и растяжением,  $\gamma = 2,6 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>, т. е. интенсивность взаимодействия возрастает в ~1,5 раза по сравнению с образцом СКН, ориентированным, но ненаполненным. При этом пятикратное увеличение величины  $\gamma$  от  $13 \cdot 10^{-22}$  до  $2,6 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup> не изменяет энергию активации разрушения химических связей  $U_0$ , которая составляет  $27-28$  ккал/моль. Найденное нами различие экстраполяционной энергии  $U_0$  (СКБ) =  $-13$  ккал/моль и  $U_0$  (СКН) =  $28$  ккал/моль при одинаковых значениях  $\gamma$  следует, по-видимому, отнести за счет разной структуры полимерных цепей каучуков СКБ и СКН, приводящей к изменению в упаковке их макромолекул и к различному содержанию «слабых» связей.

Из таблицы видно также, что в исследованных пределах изменения межмолекулярного взаимодействия значение  $\tau_0$  остается практически неизменным.

Таким образом, единственным параметром, чувствительным к уровню межмолекулярного взаимодействия в достигнутых пределах, является коэффициент  $\gamma$ , определяющий величину перенапряжения на связях.

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

Поступила в редакцию  
8 VIII 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, Ж. техн. химии, 23, 1677, 1953.
  2. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., 6, 1029, 1964.
  3. В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Механика полимеров, 1969, 250.
  4. С. Б. Ратнер, М. Д. Френкель, Ю. И. Брохин, Пласт. массы, 1967, № 8, 68.
  5. Ю. И. Брохин, С. Б. Ратнер, Физ.-химич. механика материалов, 4, 266, 1968.
  6. К. В. Нельсон, Д. Сайдов, Высокомолек. соед., А14, 268, 1972.
  7. К. В. Нельсон, Н. Н. Новикова, Высокомолек. соед., А13, 140, 1971.
  8. F. I. Linng, E. I. Parks, R. D. Stiehler, Rubber Age, 100, 102, 1968.
  9. Л. С. Фельдштейн, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1970, № 10, 16.
- 

## INFLUENCE OF INTERMOLECULAR INTERACTION ON THE DURABILITY OF ELASTOMERS

*Nelson K. V., Saidov D., Novikova N. N.*

### Summary

The temperature-force dependence of the durability of butadiene elastomers (SKB, SKN) with various degrees of intermolecular interaction was studied at  $\sigma=\text{const}$  and  $T < T_g$ . The intermolecular interactions were varied by incorporation into elastomers of active fillers (aerosil, phenyl- $\beta$ -naphthylamine), by uniaxial stretching or by simultaneous action of both factors. It was shown by IR spectroscopy that there occurs a donor-acceptor interaction between phenyl- $\beta$ -naphthylamine and the macromolecules of SKB and SKN vulcanizates, involving participation of protons of the NH-groups and  $\pi$ -electrons of the C=C double bonds of polybutadiene. The durability of elastomers at  $T < T_g$ , when the necessary minimum of intermolecular interaction is reached, can be described by the equations of the thermofluctuational theory of the strength of solids.

---