

УДК 541.64:539.2

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ИЗОПРЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Бартенев Г. М., Горелова И. Л., Журик В. Д.

Совокупность динамических и квазистатических методов позволила обнаружить выше температуры стеклования в наполненных спиных изопреновых эластомерах семь релаксационных переходов, причем два из них α' - и ϕ -процесс связаны с присутствием в эластомере активного наполнителя и зависят от его природы. Они объясняются сегментальной подвижностью в адсорбционных слоях полимера на активном наполнителе (α' -процесс) и подвижностью частиц активного наполнителя (ϕ -процесс). С увеличением «структурности» наполнителя — технического углерода — возрастает энергия активации обоих процессов релаксации. Окисление технического низкоструктурного углерода также приводит к возрастанию энергии активации этих процессов.

Ранее [1—3] в эластомерах выше температуры стеклования была обнаружена группа релаксационных процессов. К ним относятся, кроме хорошо известного α -процесса, ответственного за стеклование полимера, так называемые λ -процессы, связанные с существованием упорядоченных структур (микроблоков флюктуационной природы) и с подвижностью сегментов цепей, входящих в микроблоки. В наполненных эластомерах обнаруживаются еще два релаксационных процесса, обусловленные сегментальной подвижностью цепей в адсорбционных слоях полимера (α' -процесс) и подвижностью самих частиц активного наполнителя (ϕ -процесс). В связи с этим представляло интерес исследовать влияние природы активного наполнителя на релаксационные процессы в эластомерах.

Нами исследованы спиные наполненные и для сравнения — ненаполненные изопреновые эластомеры (СКИ-3) с содержанием различных активных технических углеродов. В качестве активных наполнителей использовали технические углероды (сажи) ПМ-100 и ПМ-95Н, ПМО-95Н. Наполнители ПМ-100 и ПМ-95Н имели различную «структурность», оцениваемую «масляным числом» [4] по адсорбции дибутилфталата, изменявшимся от 102 до 70 $\text{мл}/100 \text{ г}$ * при переходе к низкоструктурному наполнителю ПМ-95Н. Технические углероды ПМ-95Н и ПМО-95Н имели одну и ту же «структурность», но отличались разной степенью окисленности. Так, pH водной суспензии для ПМ-95Н равно 9,5, в то время как для ПМО-95Н — 3,45*. При этом содержание кислорода в ПМО-95Н в три раза больше, чем в ПМ-95Н.

Медленные (λ , ϕ и δ) процессы релаксации изучали квазистатическим методом — методом релаксации напряжения. Динамическим методом — методом механических потерь — исследовали как быстрые (α и α'), так и медленные релаксационные процессы.

Механические потери измеряли на частотном релаксометре [5] при сжатии и заданной круговой частоте $\omega = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ в интервале температур от -80° до 120° . Длительные кривые релаксации напряжения до 10^8 сек. снимали при деформации растяжения 100% в интервале температур от 20 до 120° . Обработку экспериментальных данных по релаксации напряжения проводили методами релаксационной спектрометрии [1—3, 6, 7]. Непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)$ определяли по формулам первого приближения [6, 7]. Сопоставляли спиные ненаполненные и наполненные (20 об.%) эластомеры. Технический углерод вводили на вальцах; в качестве вулканизующего вещества применяли серу в количестве 2,5 вес.ч. на 100 вес.ч. каучука; температура вулканизации составляла 138° .

* — по данным НИИШП.

В качестве примера на рис. 1, а приведены непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)$ для исследованных эластомеров при 30° . Для ненаполненного эластомера СКИ-3 на спектре в исследованном диапазоне времен от 5 до 10^5 сек. наблюдается три максимума, в то время как для наполненных эластомеров — четыре времени релаксации, соответствующие этим максимумам τ_1 , τ_2 , τ_3 и τ_4 . Они почти точно совпадают

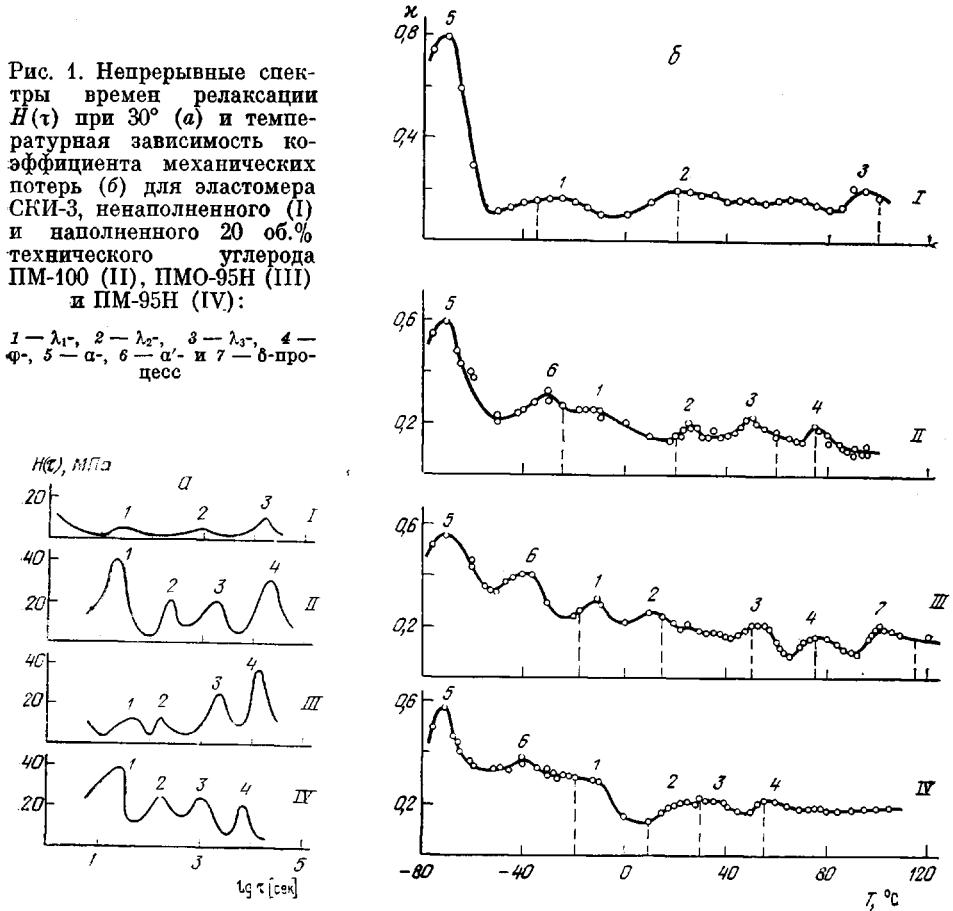
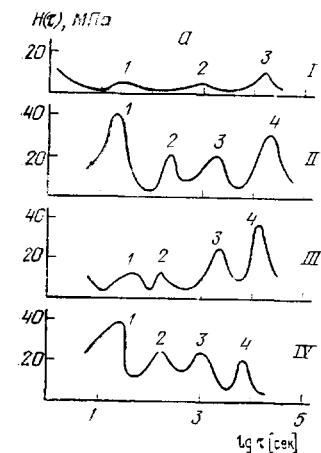


Рис. 1. Непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)$ при 30° (а) и температурная зависимость коэффициента механических потерь (б) для эластомера СКИ-3, ненаполненного (I) и наполненного 20 об.% технического углерода ПМ-100 (II), ПМО-95Н (III) и ПМ-95Н (IV):

1 — λ_1 - τ , 2 — λ_2 - τ , 3 — λ_3 - τ , 4 — Φ , 5 — α - τ , 6 — α' - τ и 7 — δ -процесс



с дискретным спектром времен релаксации, рассчитанным из тех же данных [1—3].

Для выяснения природы релаксационных процессов определяли энергию активации U_i и предэкспоненциальный коэффициент B_i отдельных релаксационных процессов, используя известную формулу для времен релаксации

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT} \quad (1)$$

В координатах, соответствующих уравнению $\lg \tau_i = \lg B_i + U_i/kT$, для каждого релаксационного процесса получается линейная зависимость (рис. 2), из которой определяли энергию активации U_i и коэффициент B_i . Для ненаполненного сплошного эластомера энергия первых трех процессов релаксации составляет 8 ккал/моль, что совпадает с энергией активации вязкого течения СКИ-3. Значения коэффициентов B_i ($B_1=3,6 \cdot 10^{-5}$, $B_2=-1,6 \cdot 10^{-3}$, $B_3=3 \cdot 10^{-2}$ сек.) оказываются значительно больше, чем коэффициент $B_4=5 \cdot 10^{-12}$ сек., характерный для времени релаксации, связанного с подвижностью свободных сегментов [1, 8]. Эти процессы по аналогии с другими эластомерами [1—3], мы относили к процессам λ -релаксации. Самый длительный релаксационный процесс для ненаполненного

спитого СКИ-3 с энергией активации 30 ккал/моль связан с перегруппировкой химических узлов пространственной вулканизационной сетки (процесс δ -релаксации).

Для наполненного техническим углеродом ПМ-100 эластомера (рис. 2, б) наблюдаются пять медленных релаксационных процессов. Первые три процесса релаксации с энергией активации 8 ккал/моль относятся к тем же процессам λ -релаксации. Величины предэкспоненциального коэффициента для λ -процессов равны $B_1=3,5 \cdot 10^{-5}$, $B_2=0,8 \cdot 10^{-3}$, $B_3=5 \cdot 10^{-3}$ сек. и близки к приведенным значениям для ненаполненного эластомера. Более медленный процесс релаксации, отсутствующий в ненаполненном эластомере, наблюдается с энергией активации 17,5 ккал/моль.

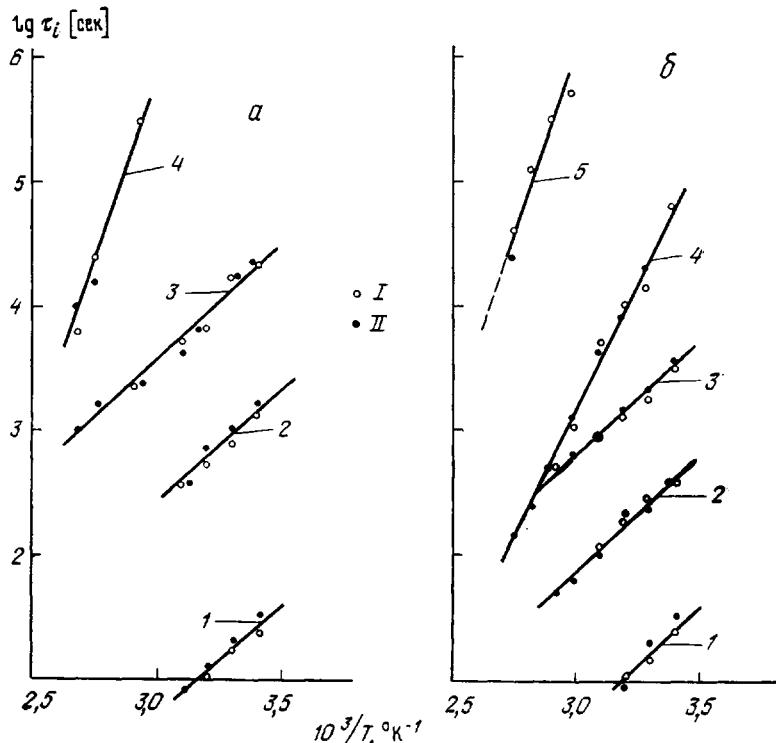


Рис. 2. Зависимость логарифма времени отдельных релаксационных переходов от обратной абсолютной температуры для ненаполненного (а) и наполненного 20 об.% технического углерода ПМ-100 (б) эластомера СКИ-3:

I — λ_1 , II — λ_2 , III — λ_3 , IV — δ -процесс; I — точки получены из дискретных спектров времен релаксации, II — из непрерывных спектров (положения релаксационных максимумов)

Он относится к процессу так называемой φ -релаксации, обусловленной перегруппировкой частиц активного наполнителя [1—3]. Предэкспоненциальный коэффициент B составляет $\sim 10^{-8}$ сек. Самый длительный процесс релаксации с энергией активации 30 ккал/моль, как и в случае ненаполненного спитого эластомера, относится к δ -процессу релаксации.

Для эластомеров, содержащих низкоструктурные сажи ПМО-95Н и ПМ-95Н наблюдаются те же процессы релаксации, но энергия активации φ -процесса для эластомера, содержащего наполнитель ПМО-95Н, составляет 15,3 ккал/моль, а для наполнителя ПМ-95Н она равна 13,8 ккал/моль (таблица).

Таким образом, из данных по релаксации напряжения следует, что с увеличением «структурности» наполнителя возрастает энергия активации процесса φ -релаксации. Окисление технического углерода также при-

водит к возрастанию энергии активации ф-релаксации. Необходимо отметить, что введение активного наполнителя приводит к смещению времен λ_3 -релаксации в сторону меньших величин. Это смещение наиболее существенно для системы, содержащей технический углерод ПМ-100 (таблица), и обусловлено влиянием активного наполнителя на надмолекулярную структуру самого каучука, что согласуется с литературными данными [9].

В случае низкоструктурных наполнителей (ПМО-95Н и ПМ-95Н) времена λ_1 -релаксации смещаются в сторону больших величин и спектр их таким образом, сужается в отличие от ненаполненного эластомера.

Максимумы на спектрах времен релаксации соответствуют различным релаксационным переходам, а следовательно, должны соответствовать

Релаксационные характеристики сплошного эластомера СКИ-3, ненаполненного и наполненного техническим углеродом (20 об.%) при 20°

Процесс релаксации	СКИ-3			СКИ + ПМ-100		
	τ , сек.	U , ккал/моль	B , сек.	τ , сек.	U , ккал/моль	B , сек.
α	$0,8 \cdot 10^{-6}$	7,0	$5 \cdot 10^{-12}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	8,0	$3,5 \cdot 10^{-5}$
λ_1	$2,8 \cdot 10$	8,0	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10$	8,0	$3,5 \cdot 10^{-5}$
λ_2	$1,3 \cdot 10^3$	8,0	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^2$	8,0	$8 \cdot 10^{-4}$
λ_3	$2,3 \cdot 10^4$	8,0	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^3$	8,0	$5 \cdot 10^{-3}$
α'	—	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$	10,3	$5 \cdot 10^{-12}$
φ	—	—	—	$6 \cdot 10^4$	18,0	$0,8 \cdot 10^{-8}$
δ	$3 \cdot 10^8$	30,0	$1 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^8$	30,0	$1 \cdot 10^{-13}$

Процесс релаксации	СКИ + ПМО-95Н			СКИ + ПМ-95Н		
	τ , сек.	U , ккал/моль	B , сек.	τ , сек.	U , ккал/моль	B , сек.
α	$0,8 \cdot 10^{-6}$	7,0	$5 \cdot 10^{-12}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	7,0	$5 \cdot 10^{-12}$
λ_1	$9 \cdot 10$	8,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10$	8,0	$9 \cdot 10^{-5}$
λ_2	$3 \cdot 10^2$	8,0	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^2$	8,0	$4 \cdot 10^{-4}$
λ_3	$2,2 \cdot 10^3$	8,0	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^3$	8,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$
α'	$5 \cdot 10^{-5}$	9,5	$5 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-5}$	9,2	$5 \cdot 10^{-12}$
φ	$2,4 \cdot 10^4$	15,3	$8 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^4$	13,8	30,0
δ	$2 \cdot 10^8$	30,0	$1 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^8$	30	$1 \cdot 10^{-13}$

максимумам механических потерь, что действительно наблюдается на температурной зависимости коэффициента механических потерь α (рис. 1, б). α - и так называемый α' -переход относятся к быстрым релаксационным процессам и при комнатной температуре их времена релаксации меньше 1 сек. К медленным процессам относятся λ_1 , λ_2 , λ_3 , φ - и δ -процесс релаксации с временем больше 1 сек. (рис. 1, б). При температуре $T_m = -70^\circ$ наблюдается резко выраженный максимум механических потерь, связанный с процессом α -релаксации (T_m — температура механического стеклования, зависящая от частоты [10]). Природа других максимумов потерь, обнаруженных при более высоких температурах, будет рассмотрена дальше.

Температура проявления α -процесса релаксации T_m , как известно, соответствует условию

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

где C — безразмерный коэффициент (для эластомеров $C \approx 10$ [10]).

Рассмотрим α -процесс релаксации, учитывая, что кинетической единицей этого процесса является свободный сегмент, для которого $B_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ сек. Используя формулу (1) и (2), можно определить энергию активации. При частоте опыта $\omega = 1,5 \cdot 10^{-2}$ сек $^{-1}$ энергия активации α -процесса

цесса ($T_m = -70^\circ$) составляет 13 ккал/моль. Если же учесть зависимость энергии активации α -процесса от температуры [11] по уравнению

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

следующему из известного уравнения Вильямса – Ланделла – Ферри, где $T_0 = T_{c^{st}} - 50^\circ$; $T_{c^{st}}$ — стандартная температура структурного стеклования, а U_∞ — константа, имеющая смысл энергии активации при $T \rightarrow \infty$, то получим, что при 20° $U_\alpha = 7$ ккал/моль, а время релаксации $\tau_\alpha = 0,8 \cdot 10^{-6}$ сек.

Для наполненных эластомеров было обнаружено [2], что при некоторой температуре T_m' , выше температуры проявления α -процесса релаксации, на кривой температурной зависимости коэффициента механических потерь наблюдается максимум тем более выраженный, чем выше активность наполнителя и его концентрация в полимере (α' -процесс). Поэтому можно предположить, что в исследованных эластомерах, наполненных техническим углеродом ПМ-100, ПМО-95Н и ПМ-95Н при $T_m' = -30, -38$ и -40° соответственно наблюдается максимум механических потерь, обусловленный α' -процессом релаксации. Этот максимум отсутствует в ненаполненном эластомере. Оценка энергии активации α' -процесса релаксации, таким же образом, как и в случае α -процесса, приводит к выводу, что энергия активации α' -процесса релаксации ($U_{\alpha'}$) для эластомера с техническим углеродом ПМ-100 составляет при 20° 10,3 ккал/моль, с ПМО-95Н — 9,5 ккал/моль и с ПМ-95Н — 9,2 ккал/моль, а время релаксации $\tau_{\alpha'}$ при 20° соответственно равно $2 \cdot 10^{-4}, 5 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-5}$ сек. Из этих данных следует, что коэффициент B в уравнении (1) для этого процесса (таблица) тот же самый, что и для α -процесса, т. е. соответствует кинетическим единицам — сегментам. Однако сегментальное движение в адсорбированных слоях полимера затруднено и зависит от природы поверхности наполнителя. Поэтому энергия α' -процесса выше, чем в случае процесса, связанного с подвижностью свободных сегментов (7 ккал/моль).

Относительно невысокая энергия активации φ -процесса, несмотря на большие размеры кинетических единиц частиц наполнителя, объясняется следующим возможным механизмом перемещения кинетических единиц. В результате теплового движения цепи полимера, прилипшие к поверхности частицы, время от времени отрываются от нее, причем это происходит не одновременно для всех прилипших цепей, а последовательно. Если бы все адгезионные контакты частиц разрушились одновременно, то для этого процесса потребовалась бы очень большая энергия активации. Механизм же, связанный с частичным разрушением адгезионных связей, должен приводить к энергии активации, которая характеризует прочность отдельной адгезионной связи полимер — наполнитель. В связи со сказанным механизм перемещения частицы наполнителя следующий: при отрыве каждой прилипшей цепи образуется небольшой свободный объем. В результате, частицы совершают броуновское движение. Этим, вероятно, объясняется, почему перегруппировка частиц наполнителя, размер которых несопоставим с размером сегментов, имеет энергию активации лишь в 2—3 раза большую, чем энергия активации λ -процессов, связанных с подвижностью сегментов.

Для выяснения природы максимумов потерь, наблюдающихся при высоких температурах, сопоставим данные, полученные методом механических потерь, с результатами по релаксации напряжения. Зная U_i и B_i указанных процессов, исходя из условия (2) и формулы (1), оценим температуру релаксационных переходов $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ и φ . Рассчитанные значения T_m для разных переходов отмечены на рис. 1, б вертикальными линиями. Из этих данных следует удовлетворительное согласие эксперимента и расчета. Релаксационные характеристики сшитых эластомеров СКИ-3, наполненных и ненаполненных, при 20° приведены в таблице.

Таким образом, совокупность динамических и квазистатических методов позволила обнаружить в наполненных сшитых эластомерах СКИ-З семь релаксационных переходов, причем два из них — α' и ϕ -процесс — связаны с присутствием в эластомере активного наполнителя и зависят от его природы. Методом внутреннего трения (механических потерь) подтверждается существование α' - и ϕ -процесса релаксации, обнаруженных методом дискретных и непрерывных спектров времен релаксации. С увеличением «структурности» технического углерода образуется более развитая сетка самого наполнителя [2—4]. Поэтому энергия активации процесса ϕ -релаксации, связанного с перегруппировкой частиц наполнителя, выше в случае наполнителя с большей «структурностью». Одновременно более развитая структурная сетка наполнителя в большей степени оказывает ориентирующее действие на макромолекулы каучука, что приводит к большему ограничению сегментальной подвижности в адсорбционных слоях эластомера, вследствие чего возрастает энергия активации α' -процесса релаксации. Окисление низкоструктурного технического углерода также приводит к некоторому возрастанию энергии активации процессов релаксации и к большей неоднородности поверхности наполнителя (наличию карбофильных и карбофобных участков) [12], что способствует образованию более развитой структурной сетки, образованной частицами наполнителя. Таким образом, оптимальное соотношение карбофильных и карбофобных участков поверхности наполнителя, и должно приводить к возрастанию энергии активации α' - и ϕ -процесса релаксации.

Авторы выражают благодарность Н. М. Лялиной за обсуждение экспериментальных данных.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
30 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., А12, 368, 922, 1970.
2. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, В. М. Стороженко, Высокомолек. соед., А15, 1450, 1973.
3. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976, стр. 288.
4. К. А. Печковская, Сажа как усилитель каучука, «Химия», 1968, стр. 215.
5. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Каучук и резина, 1960, № 7, 18.
6. А. В. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
7. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 63.
8. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Высокомолек. соед., А12, 794, 1970.
9. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 304.
10. Г. М. Бартенев, В. Д. Зайцева, Высокомолек. соед., А1, 1309, 1959.
11. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., Б18, 350, 1976.
12. П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 3.

RELAXATION PROPERTIES OF FILLED ISOPRENE ELASTOMERS

Bartenev G. M., Gorelova I. L., Zhurin V. D.

Summary

A totality of dynamic and quasi-static methods made it possible to find seven relaxation transitions above glass temperature in the filled crosslinked isoprene elastomers, two of them: α' and ϕ -processes relating to the presence of an active filler in an elastomer and depending on its nature. They could be explained by the segmental mobility in the adsorptive layers of an actively filled polymer (α' -process) and the mobility of active filler particles (ϕ -process). With the increase in «structureness» of a filler — the industrial carbon, the activation energy of both the relaxation processes increases. The oxidation of the industrial low-structural carbon also leads to the increase in the activation energy of these processes.