

УДК 541.64:539.3:537.226

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В НАПОЛНЕННОЙ РЕЗИНЕ

Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С., Вовчук Д. С.

Изучено влияние деформации растяжения на молекулярную подвижность в поверхностных слоях резины, наполненной аэросилом. Полученные результаты исследований показали, что деформация растяжения существенно влияет на молекулярную подвижность как в объеме, так и в поверхностных слоях. Это изменение молекулярной подвижности происходит за счет увеличения жесткости макроцепей и изменения конформационного набора макромолекул.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, касающийся диэлектрической релаксации в наполненных полимерах [1]. Известно, что в результате адсорбционного взаимодействия с поверхностью твердого тела (наполнителя) и конформационных ограничений вблизи поверхности происходит существенное снижение сегментальной подвижности, проявляющейся в повышении температуры максимума $\tan \delta$. Те же факторы, способствуя ухудшению упаковки в поверхностном слое, могут приводить, как было показано в работах [2–4, 5], к снижению температуры максимумов потерь, отвечающих дипольно-групповым процессам. Однако до сих пор не было изучено влияние деформации наполненного полимера на диэлектрическую релаксацию в поверхностных слоях.

Поэтому в данной работе приводятся некоторые результаты изучения влияния деформации растяжения на молекулярную подвижность в поверхностных слоях резины, наполненной аэросилом. Полученные результаты сравнивали с данными для ненаполненных образцов.

Молекулярную подвижность изучали методом диэлектрической релаксации. Измерения проводили на мосте переменного тока RT-9701 в частотном диапазоне 0,100–200 кГц при температуре от 20 до –150°. Резина была изготовлена на основе метилстирольного каучука по стандартной рецептуре, которая кроме стабилизаторов и ускорителей содержала 2 вес. ч серы. Вулканизацию проводили при 155° в течение 50 мин. Исследуемые образцы подвергали растяжению до соответствующих напряжений с помощью грузов и выдерживали под нагрузкой в течение 24 ч. Потом нагрузку снимали и изучали релаксационные процессы в таких системах. Наполненные образцы содержали 10 вес. % немодифицированного аэросила. Перед измерением проводили вакуумирование образцов в измерительной колбе в течение 3 ч. Вакуум составлял 1,33 Н/м². Погрешность измерения диэлектрических потерь по температурной шкале составляла 0,5–1°.

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\tan \delta$ для ненаполненной (кривая 1) и наполненной резины (кривая 2). Как видно из рисунка, в области –45° для ненаполненного образца проявляется релаксация, обусловленная подвижностью отрезков цепей между узлами трехмерной сетки полимера [5], а также слабо выраженная дипольно-групповая релаксация групп макромолекул или боковых ответвлений в области –104°. Те же процессы релаксации для наполненного образца наблюдаются соответственно при –39 и –93°.

Для наполненной резины процесс релаксации сегментов трехмерной сетки смещается в сторону высоких температур (смещение составляет $5-6^\circ$), так как уменьшается конформационный набор макромолекул, а значит изменяется соотношение транс- и гош-конформации цепи [3, 6], вблизи границы раздела. Это происходит за счет адсорбционного взаимодействия полимерных молекул с поверхностью и за счет ограничения молекулярной подвижности.

Особый интерес представляют результаты изучения влияния деформации растяжения на изменения молекулярной подвижности как в объеме

Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ ненаполненного образца резины (1) и образца резины с 10% аэросила (2)

Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрических потерь для ненаполненного образца без нагрузки (1), после растяжения при напряжении $0,63 \cdot 10^7$ (2), $1,29 \cdot 10^7$ (3) и $4,47 \cdot 10^7 \text{ H/m}^2$ (4)

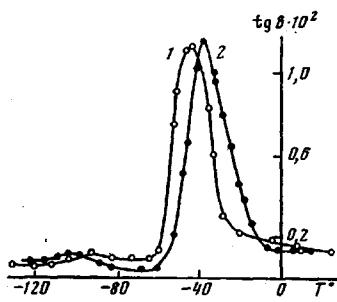


Рис. 1

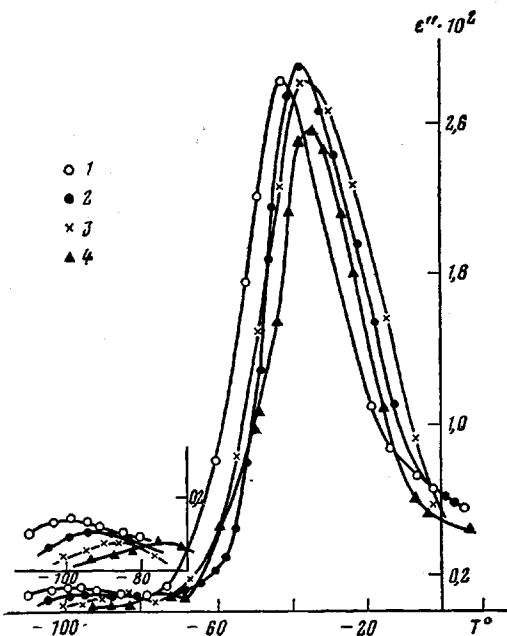


Рис. 2

полимера, так и в поверхностных слоях. Из рис. 2 видно, что с увеличением напряжения деформации до $4,47 \cdot 10^7 \text{ H/m}^2$ для ненаполненного образца резины максимум ϵ'' дипольно-сегментальной релаксации сетки смещается в сторону высоких температур. Это свидетельствует о том, что после снятия напряжения деформации релаксация не происходит, и макромолекулы изменяют конформационный набор в сторону его обеднения. При этом увеличивается жесткость участков цепей между узлами сетки. Максимум ϵ'' дипольно-групповой релаксации, которая проявляется в области -100° , также смещается в сторону высоких температур с увеличением напряжения при растяжении. Смещение составляет $5-8^\circ$ (рис. 2).

Из полученных результатов следует, что рыхлость упаковки полимерных молекул в образцах, подвергающихся деформации, уменьшается. Это очевидно, ибо смещение максимума дипольно-группового процесса в сторону высоких температур (рис. 2) свидетельствует об уменьшении (ограничении) подвижности групп за счет большей плотности упаковки макромолекул полимера, т. е. плотность упаковки вносит свой вклад во внутримолекулярные взаимодействия.

Результаты исследования влияния деформации растяжения на образец резины, содержащий аэросил, показали, что в наполненной резине внешние нагрузки приводят к дополнительному уменьшению молекулярной подвижности наряду с увеличением жесткости макроцепей за счет поверхности наполнителя. Это является следствием того, что максимум $\text{tg } \delta$ процесса релаксации сегментов трехмерной сетки смещается в сторону вы-

соких температур (составляет $6-9^\circ$), и равновесное значение напряжений растяжения в ненаполненном образце наступает при $1,49 \cdot 10^7 \text{ Н}/\text{м}^2$, в то время как в ненаполненном образце — при $1,29 \cdot 10^7 \text{ Н}/\text{м}^2$. Что касается дипольно-групповой релаксации, то максимум ϵ'' этого процесса смещается в сторону высоких температур. Смещение максимума указывает на увеличение плотности упаковки в поверхностном слое при наличии твердой поверхности в деформируемых системах.

Вышеизложенные результаты исследований показывают, что деформация растяжения приводит к увеличению жесткости участков цепей между

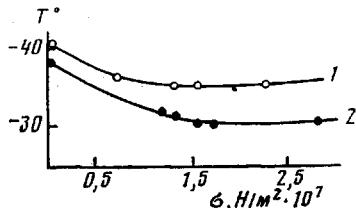


Рис. 3

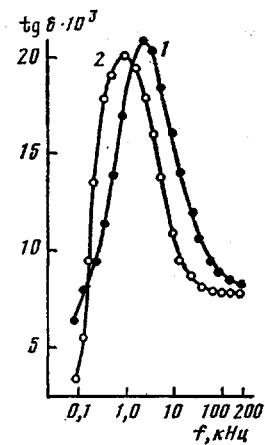


Рис. 4

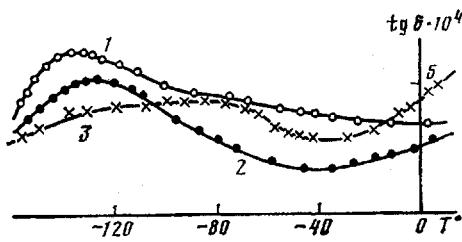


Рис. 5

Рис. 3. Влияние напряжения растяжения на сдвиг максимума $\text{tg } \delta$ по температурной шкале для ненаполненной резины (1) и наполненной (2)

Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрических потерь при -35° : 1 — без нагрузки, 2 — при $\sigma = 4,47 \cdot 10^7 \text{ Н}/\text{м}^2$

Рис. 5. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для ПЭ низкой плотности: 1 — немодифицированный образец; 2 — деформированный на 400%; 3 — на 800%

узлами сетки, уменьшает рыхлость упаковки макромолекул как в объеме, так и в поверхностных слоях наполненных полимеров. Наглядной демонстрацией изменения характера молекулярной подвижности в зависимости от напряжения служат кривые, приведенные на рис. 3. Из рисунка видно, что происходит уменьшение подвижности участков цепей между узлами сетки, а после соответствующих значений напряжений растяжения ($1,29 \cdot 10^7 \text{ Н}/\text{м}^2$ для ненаполненного образца и $1,49 \cdot 10^7 \text{ Н}/\text{м}^2$ для наполненного), изменение молекулярной подвижности принимает постоянное значение — процессы релаксации сегментов сетки не смещаются по температурной шкале и проявляются при одной температуре. Из рис. 3 также видно, что постоянное значение напряжения растяжения для поверхностного слоя полимеров наступает при более высоких значениях напряжения ($\Delta\sigma = 0,24 \cdot 10^7 \text{ Н}/\text{м}^2$) и при более высоких температурах, чем в объеме.

Это, очевидно, обусловлено тем, что в наполненном образце резины увеличивается жесткость цепей за счет наличия твердой поверхности. При увеличении нагрузок на образцы исследуемых резин уменьшается подвижность сегментов макромолекул. Выше некоторого критического значения напряжения макромолекулы полимера не в состоянии менять свой конформационный набор, что приводит к частичному разрушению химических связей при малых нагрузках, а при увеличении их — к полному разрушению полимера.

Были определены также энергии активации процесса релаксации сег-

ментов трехмерной сетки с учетом соотношения

$$\lg f_m = \varphi \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{при} \quad f_m = f_0 e^{\Delta U / RT},$$

где f_m — частота диэлектрических измерений при различных температурах, f_0 — предэкспоненциальный коэффициент, ΔU — энергия активации, R — газовая постоянная.

Как видно из таблицы, энергия активации возрастает при введении в полимер наполнителя, что объясняется увеличением жесткости макромолекул. Поэтому энергия активации в растянутых образцах повышается.

Значения энергии активации процесса релаксации сегментов сетки исследуемых резин

Напряжение растяжения $\sigma \cdot 10^7, \text{Н/м}^2$	Энергия активации $E_a \cdot 10^{-2}, \text{Дж/кмоль}$	
	чистая резина	резина с 10% аэросила
0	9,7	11,3
0,63	10,4	12,1
1,29	11,1	—
1,49	11,2	12,7
2,28	—	13,4
2,47	11,6	—
2,63	—	14,1

Частотные зависимости ненаполненного образца при максимальном растяжении и без растяжения приведены на рис. 4.

Для подтверждения того, что при растягивающем действии нагрузки рыхлость упаковки уменьшается, было проведено исследование образца ПЭ низкой плотности с деформацией 400 и 800 %.

Естественно, что механизмы релаксации в кристаллическом полимере (ПЭ) отличны от таковых в резине. Однако для подвижных кинетических единиц типа «коленчатого вала» [7] релаксация в исследуемом полимере наблюдается в области -140 — -80° . На рис. 5 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ образцов ПЭ при низких температурах. Как видно из рисунка, процесс релаксации очень чувствителен к величине деформации под нагрузкой. С увеличением напряжения максимум $\operatorname{tg} \delta$ смещается в сторону высоких температур и становится шире. Это свидетельствует о том, что с увеличением деформации рыхлость упаковки макромолекул уменьшается, и подвижность метиленовой последовательности типа «коленчатого вала» затрудняется (уменьшается).

Из изложенных результатов исследований следует, что величина деформации растяжения существенно влияет на молекулярную подвижность как в объеме, так и в поверхностных слоях. Это изменение молекулярной подвижности происходит за счет увеличения жесткости макроцепей и изменения конформационного состояния системы, а также за счет уменьшения рыхлости упаковки макромолекул. Наличие границы раздела вносит заметный вклад.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, 303 с.
- Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г. Исследование молекулярной подвижности в поверхностных слоях полиметилметакрилата и полистирола импульсным методом ядерного магнитного резонанса. — Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1605.
- Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г. Диэлектрическая релаксация в поверхностных слоях полиметилметакрилата и полистирола. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1970, с. 7.

4. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г. Исследование молекулярной подвижности в поверхностных слоях сополимера метилметакрилата со стиролом. — Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 4, с. 708.
5. Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С., Кузнецова В. М., Димеденко З. Н. Процессы диэлектрической и ЯМР-релаксации в поверхностных слоях акрилатно-эпоксидно-стирольных композиций. В кн.: Химия и химич. технологии. Днепропетровск: Высшая школа, 1973, № 32, с. 3.
6. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Сусло С. А., Семенович Г. М. ИК-спектроскопические исследования олигомеров, наполненных модифицированными аэросилами. — Докл. АН УССР, Б, 1979, т. 1, № 1, с. 39.
7. Бойер Р. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 11.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
9.IV.1980

STRAIN EFFECT ON DIELECTRICAL RELAXATION
IN FILLED RUBBER

Fabulyak F. G., Lipatov Yu. S., Vovtchuk D. S.

Summary

The influence of stretching strain on molecular mobility in surface layers of rubber filled by aerosil has been studied. The essential effect of strain on molecular mobility both in volume and in surface layers is shown. The change of molecular mobility is explained by increasing of the rigidity of macrochains and by the change of their conformational set.