

УДК 541.64:539.3

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СПЕКТРЫ
ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ**

Барченев Г. М., Радаева Г. И.

Исследованы спектры внутреннего трения неспитого и спитого бутадиен-метилстирольного эластомера. Установлена взаимосвязь между спектрами внутреннего трения и спектрами времен релаксации.

Особенности строения полимеров и большой набор форм молекулярной подвижности в них приводят к проявлению релаксационных процессов, каждый из которых связан с тепловым движением различных структурных элементов. Методами релаксационной спектрометрии в эластомерах обнаружена группа релаксационных процессов [1–3]. Так, на рис. 1 представлен типичный спектр времен релаксации для линейного неполярного полимера (в переходной области и на высокояэластическом плато). Макси-

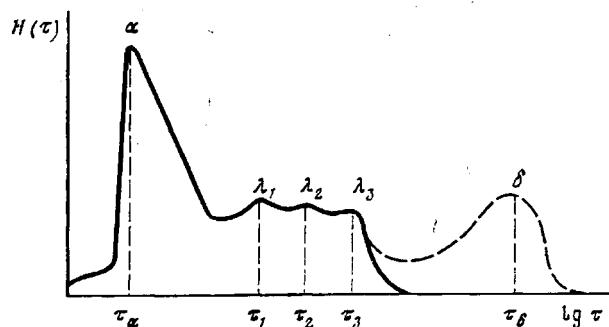


Рис. 1. Непрерывный спектр времен релаксации эластомера (схема)

мумы на непрерывном спектре соответствуют различным релаксационным механизмам. На этом спектре можно обнаружить α -процесс, связанный с подвижностью свободных сегментов неупорядоченной части эластомера, λ -процессы, обусловленные временем жизни физических узлов молекулярной сетки, которые представляют собой надмолекулярные образования в некристаллических полимерах. Для спитого полимера наблюдается и δ -процесс, связанный с подвижностью химических поперечных связей.

Релаксационные переходы, соответствующие различным релаксационным механизмам, наблюдаются и на спектре внутреннего трения в виде соответствующих максимумов механических потерь и температур перехода T_i ($i=1, 2, \dots, n$). При этом максимумы на спектрах времен релаксации спитых эластомеров и соответствующий им дискретный спектр времен релаксации $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ адекватны температурам релаксационных переходов T_1, T_2, \dots, T_n на спектрах внутреннего трения [4–6]. Для линейных полимеров (неспитых) такого сопоставления не проводилось,

и особенности релаксационных свойств спищих и неспищих полимеров не сопоставлялись.

В связи с этим цель данной работы — исследование релаксационных свойств и релаксационных переходов неспищих и спищих эластомеров и установление взаимосвязи между спектрами времен релаксации и спектрами внутреннего трения на примере одного из неполярных полимеров. Нами были исследованы неспищий и спищий бутадиен-метилстирольные эластомеры (СКМС-30 АРКМ-15).

Спищий эластомер, содержащий 1 вес. ч серы, вулканизовали при температуре 143° в течение 30 мин, а неспищий (без серы) подпрессовывали в течение 5 мин при 100°. Образцы представляли собой полоски длиной 90, шириной 10 и толщиной 4 мм.

Для получения спектра внутреннего трения измеряли температурную зависимость гистерезисных потерь в диапазоне температур от -60 до 100°. Сущность метода заключается в циклах растяжения — сокращение в области относительно малых деформаций растяжения (до 10%). Эта область обычно соответствует условиям эксплуатации многих полимерных материалов, а с другой стороны, в ней не наблюдается существенных изменений надмолекулярной структуры под действием внешних сил. Растяжение и сокращение образцов проводили с постоянной скоростью, $(2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1})$ на электронной разрывной машине «Инстрон». Время цикла составляло 60 с, что соответствует частоте $v=1,67 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Коэффициент механических потерь $\chi = \Delta W / W$ определяли как отношение рассеянной энергии ΔW (петли гистерезиса) к общей энергии деформации за цикл W , определяемой площадью под кривой растяжения.

Для расчета температур релаксационных переходов по данным релаксационной спектрометрии необходимо знать энергию активации и предэкспоненциальные коэффициенты B_i в уравнении для дискретных времен релаксации ($i=1, 2, \dots, n$).

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

где U_i — энергия активации соответствующих релаксационных переходов. Спектры времен релаксации, рассчитанные при разных температурах по изотермам релаксации напряжения, позволяют определить значения энергии активации U_i и предэкспоненциальных коэффициентов B_i [3].

Для спищего эластомера были получены непрерывные спектры времен релаксации в интервале времен от 10 до 10^4 с при различных температурах (рис. 1). В этом интервале времен наблюдались λ -процессы релаксации, связанные с временами жизни физических узлов трех типов [3]. Каждому λ_i -процессу релаксации ($i=1, 2, 3$) на спектре соответствует максимум, который свидетельствует о существовании отдельного релаксационного механизма с наивероятным дискретным временем τ_i . Из температурной зависимости дискретных времен релаксации была определена энергия активации $U=55$ кДж/моль, одинаковая для всех λ -процессов. Предэкспоненциальные коэффициенты B_i рассчитывали по уравнению (1), зная $U_i = -U$ и τ_i . Для λ_1 , λ_2 , λ_3 -процессов они соответственно равны $B_1 = 1,5 \cdot 10^{-8}$, $B_2 = 1,3 \cdot 10^{-7}$ и $B_3 = 1,5 \cdot 10^{-6}$ с. Близкие результаты были получены для сходного эластомера СКМС-30 АРКМ-15 [4].

На рис. 2 приведены спектры внутреннего трения для неспищего и спищего эластомеров. В области низких температур наблюдается α -максимум, связанный с механическим стеклованием полимера при заданной частоте деформации. Температура механического стеклования, соответствующая α -максимуму потерь, $T_c = -50^\circ$ для спищего эластомера и -51° для неспищего. Таким образом, участки спектров внутреннего трения, относящиеся к переходной области (α -максимум) для спищего и неспищего полимеров практически совпадают, но в области высокоэластического состояния эти спектры резко различаются. Спищий эластомер характеризуется малыми значениями χ , а неспищий — большими. Причина этого будет обсуждаться ниже.

Рассмотрим вначале результаты, полученные для спищего эластомера. Кроме ярко выраженного α -максимума (рис. 2, б) наблюдаются три слабо

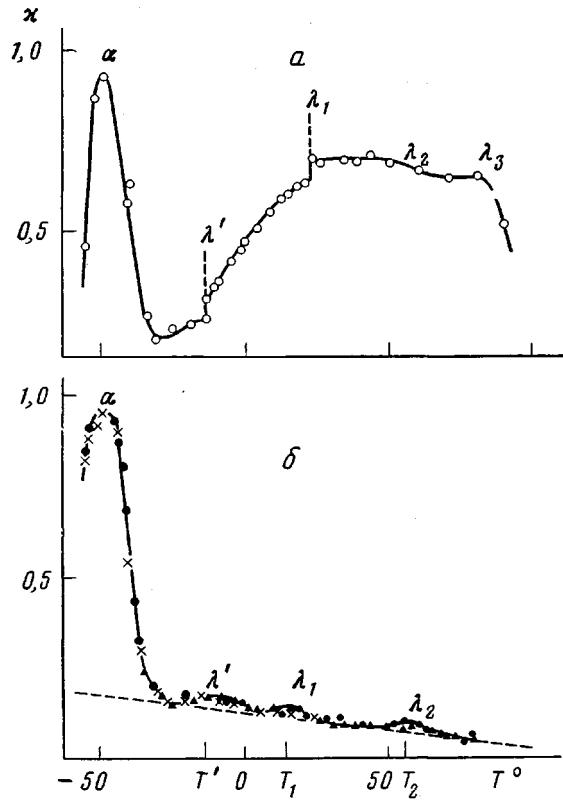


Рис. 2. Спектры внутреннего трения несшитого (а)
и спищего эластомера (б)

выраженных размытых максимума: первый — в интервале температур $-25\text{--}+5^\circ$ с температурой перехода $T' = -13^\circ$, второй — в интервале температур $10\text{--}20^\circ$ с $T_1 = 15^\circ$ и третий — в интервале $50\text{--}70^\circ$ с $T_2 = 56^\circ$.

Исходя из данных для дискретного спектра времен релаксации λ -процессов, можно рассчитать соответствующие температуры λ -переходов на спектрах внутреннего трения. Известно, что максимумам механических потерь в спектре внутреннего трения соответствует следующее условие:

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

где ω — круговая частота ($\omega = 2\pi\nu$), ν — линейная частота, $C \approx 10$ (по данным работы [3]).

Температуры переходов определяли из соотношений (1) и (2) по следующей формуле:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{2,3k}{U_i} \lg \left(\frac{C}{B_i} \right) - \frac{2,3k}{U_i} \lg \nu \quad (3)$$

Расчет при частоте $\nu = 1,67 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ для λ_1 -, λ_2 - и λ_3 -процессов, для которых известны U_i и B_i , приводит к следующим значениям: для λ_1 -процесса $T_1 = 16^\circ$, для λ_2 -процесса $T_2 = 46^\circ$ и для λ_3 -процесса $T_3 = 89^\circ$ (для λ' -процесса релаксации значения U_i и B_i не определены). Результаты расчета температур перехода совпадают с температурами, соответствующими максимумам на спектре внутреннего трения (таблица).

Релаксационные переходы на спектре внутреннего трения несшитого эластомера выражены слабо. Характер температурной зависимости механических потерь (рис. 2, а), полученной для несшитого эластомера, сходен

с другими данными. Так, широкий максимум в высокоэластическом состоянии был обнаружен Мареем и Сидоровичем [7, 8] на температурной зависимости эластичности по отскоку для различных эластомеров. Аналогично этому Патрикеевым при изучении температурной зависимости сопротивления раздиру [9] также наблюдался размытый максимум, что понятно, если учесть, что раздир эластомеров определяется механическими потерями при деформации.

Из сравнения данных рис. 2, а, б следует, что выше T_c наблюдаются либо размытые максимумы (рис. 2, б), либо изломы (рис. 2, а), которые

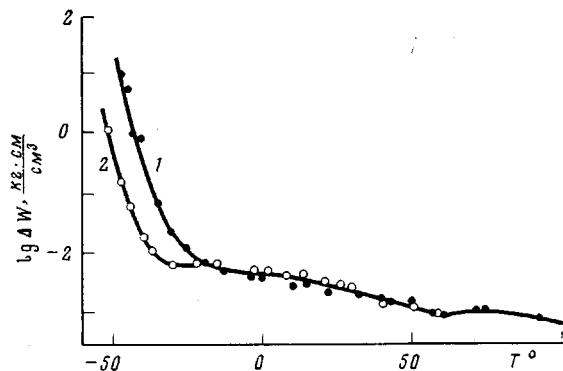


Рис. 3. Температурная зависимость механических потерь спищего (1) и неспищего эластомера (2)

указывают на существование релаксационных переходов типа λ -переходов, обнаруженных ранее [3]. Интересно подчеркнуть, что Бойером были обнаружены два похожих на наши результаты релаксационных переходов в ПС выше T_c [10].

Вернемся теперь к вопросу о причинах резкого расхождения значений коэффициентов механических потерь для спищего и неспищего эластомеров. Как следует из данных рис. 3, где приведены температурные зависимости механических потерь ΔW для неспищего и спищего эластомеров,

**Температуры релаксационных переходов эластомера СКМС-30
АРКМ-15 на спектрах внутреннего трения
($v = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$)**

Релаксационный переход	Температура релаксационных переходов, °C		
	неспищий эластомер	спищий эластомер	расчетное значение
α	-50	-50	-55
λ'	-13	-13	-
λ_1	22	15	16
λ_2	~50	56	46
λ_3	83	-	89

абсолютные значения механических потерь в области высокоэластического плато практически совпадают. Это свидетельствует о том, что химические узлы ничего существенного не вносят в механические потери в исследуемом интервале температур, поэтому очевидно, что механические потери в обоих случаях связаны с разрушением физических узлов молекулярной сетки.

Известно, что пространственная сетка спищих эластомеров образована как поперечными химическими связями, так и физическими узлами. Модуль высокоэластичности спищего эластомера

$$E = E(t) + E_{\infty}, \quad (4)$$

где E_{∞} — равновесный модуль, определяемый сеткой из химических поперечных связей, а $E(t)$ — релаксирующая часть модуля, определяемая темпом распада физических узлов молекулярной сетки. Механические потери в области высокоэластического плато обусловлены разрушением и рекомбинацией физических узлов, следовательно, механические потери ΔW и релаксирующая часть модуля $E(t)$ связаны между собой. Эти представления подтверждаются данными работы [11] по самопроизвольному сокращению резин.

Из данных рис. 3 следует, что механические потери ΔW , а следовательно, и неравновесная часть модуля $E(t)$ не зависят от того, спит или не спит полимер. Но модуль высокоэластичности E , совпадающий с $E(t)$ для неспищего эластомера, существенно больше для спищего из-за наличия равновесного модуля. Так, например, для спищего эластомера равновесный модуль E_{∞} равен 1,4 МПа при 20° , а $E(t)=0,4$ МПа. Работа деформации W в соответствии со статистической теорией высокоэластической деформации больше для спищего полимера, так как при этом происходит деформация сетки, состоящей из физических и химических узлов, тогда как в случае неспищего полимера деформируется сетка, состоящая только из физических узлов. Поэтому величина $\chi=\Delta W/W$ значительно меньше для спищего эластомера. Совпадение значений ΔW для спищего и неспищего полимеров свидетельствует о том, что наличие химической сетки существенно не изменяет природу физических узлов в эластомере.

Такую модель спищего полимера, называемую моделью двух сеток, состоящих из химических и физических узлов, все чаще применяют для объяснения деформационных свойств полимеров в высокоэластическом состоянии [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. Релаксация напряжения в сеточных каучукоподобных полимерах.— Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 368.
2. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М. О взаимосвязи релаксации напряжения и механических потерь в резинах.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1450.
3. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
4. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Алексеев В. В. Механические потери и релаксационные процессы в высокоэластическом состоянии.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1020.
5. Бартенев Г. М., Горелова И. Л., Журин В. Д. Релаксационные свойства наполненных изопреновых эластомеров.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2110.
6. Bartenev G. M., Ljalina N. M. Relaxationsubergange in Elastomeren nach Daten der Relaxationsspektrometrie und der inneren Reibung.— Plaste u. Kautsch. 1979, B, 26, № 10, S. 556.
7. Марей А. И., Сидорович Е. А. Влияние молекулярного веса на динамические механические свойства цис-1,4-бутадиенового каучука СКД.— Каучук и резина, 1965, № 4, с. 1.
8. Сидорович Е. А., Марей А. И., Гаштольд Н. С. О высокотемпературном релаксационном переходе в эластомерах.— Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1333.
9. Патрикеев Г. А. Макрообъемный подход к изучению сопротивления разрыву и раздиру прочных резин.— Каучук и резина, 1979, № 7, с. 32.
10. Boyer R. F. Transitions and Relaxations.— In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. N. Y.: Wiley & Sons, 1977, v. 2, p. 745.
11. Бартенев Г. М., Резниковский М. М., Хромов М. К. Исследование динамических свойств резин методом свободного сокращения.— Коллоидн. ж., 1956, т. 18, вып. 4, с. 395.

12. *Ferry J. D.* Applications of a two-network model for crosslinks and trapped entanglements.— Polymer, 1979, v. 20, № 11, p. 1343.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
4.IV.1980

RELAXATIONAL TRANSITIONS AND SPECTRA
OF INTERNAL FRICTION

Bartenev G. M., Radaeva G. I.

Summary

The spectra of internal friction of cross-linked and non-cross-linked butadiene-methylstyrene elastomer have been studied. The mutual relation between spectra of internal friction and spectra of relaxation times is found.
