

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ
И НЕКРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ЭЛАСТОМЕРАХ

Акопян Л. А., Зобина М. В., Бартенев Г. М.

Проанализирована взаимосвязь между λ -процессами релаксации и склонностью к кристаллизации по данным различных исследований и данным настоящей работы для этилен-пропилендиенового эластомера СКЭПТ-40. Установлено, что способность к кристаллизации определяется морфологическим типом структурных микроблоков, вызывающих мультиплетный λ -переход, и может быть оценена методами релаксационной спектрометрии. Выяснено, что СКЭПТ-40, по данным релаксационной спектрометрии, относится к группе некристаллизующихся полимеров. Времена релаксации λ -процессов на 1–2 порядка больше по сравнению с эластомерами из нитрильных, стирольных, изопреновых и других каучуков. Для СКЭПТ-40 кроме химической релаксации с энергией активации 126 кДж/моль наблюдается процесс с энергией активации 97 кДж/моль. Выявленные особенности релаксационных свойств СКЭПТ предложено учитывать при прогнозировании долговечности материалов и изделий.

Известны систематические исследования релаксационных свойств следующих эластомеров: бутадиен-стирольного СКС-30, бутадиен-метилстирольного СКМС-10, изопренового СКИ-3, НК, бутадиенового СКД и бутадиен-нитрильных СКН-18, СКН-26, СКН-40. Результаты этих работ приведены в монографии [1] и в наших статьях [2–4].

Цель работы – обобщение данных, полученных по указанным материалам, для эластомеров с точки зрения их способности к кристаллизации при деформации. В дополнение к указанным данным нами проведено исследование релаксационных свойств этилен-пропилендиенового эластомера СКЭПТ-40.

В работе изучали ненаполненные вулканизаты и модельные наполненные 42 вес.% технического углерода ПМ-75 резины на основе этилен-пропилендиенового эластомера СКЭПТ-40. Вулканизующая группа содержала 3 вес.ч дипентаметилентиуретратрасульфида (тиурама), 2 вес.ч ди-(2-бензтиазолил)дисульфида (альтакса), 0,8 вес.ч NN'-дициодиморфолина и 5 вес.ч окиси цинка. Вулканизацию проводили при 150° в течение 60 мин. Релаксационные свойства оценивали на основании данных по релаксации напряжения при 20%-ной деформации при одностороннем сжатии в интервале температур 20–150°. Длительность эксперимента определяли из следующего условия: доля релаксационных процессов, оставшихся невыделенными при повышенных температурах, близка к нулю. Это позволило выявить все медленные процессы физической и химической релаксации. Полученные данные обрабатывали методами релаксационной спектрометрии [1] в координатах релаксирующий модуль $E(t)$ – время t . Расчет дискретного спектра проводили графоаналитическим методом и на ЭВМ.

Как известно [1], выше температуры стеклования T_c в эластомерах наблюдается группа медленных релаксационных процессов. Это прежде всего λ -процессы, характеризующие перестройку надмолекулярной структуры полимера, δ -процессы, обусловленные перестройкой и разрушением поперечных химических связей в сшитых эластомерах. В наполненных эластомерах наблюдается также ϕ -процесс, связанный с подвижностью частиц активного наполнителя.

Для сшитого сополимера СКЭПТ-40 релаксация напряжения характеризуется пятью (рис. 1, а), а для наполненного – шестью (рис. 1, б) дискретными временами. Для выяснения природы релаксационных процессов определим из зависимости $\lg \tau_i$, $1/T$ энергии активации U_i и B_i – предэкспоненциальный коэффициент в известном уравнении

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

Коэффициент B_i связан с размерами кинетической единицы, участвующей в данном релаксационном процессе ($i=1, 2, \dots, n$).

Энергия активации первых трех процессов (λ_1, λ_2 и λ_3) для наполненных и ненаполненных эластомеров имеет одно и то же значение (49 кДж/моль), что свидетельствует об их единой природе. Коэффициенты B_i имеют значения от 10^{-4} до 10^{-6} с для ненаполненных и от 10^{-3} до 10^{-8} с для наполненных эластомеров, что существенно больше коэффициента $B=5 \cdot 10^{-12}$ с для свободных сегментов. Это указывает на участие в данных процессах более крупных структурных единиц. Очевидно, что эти процессы,

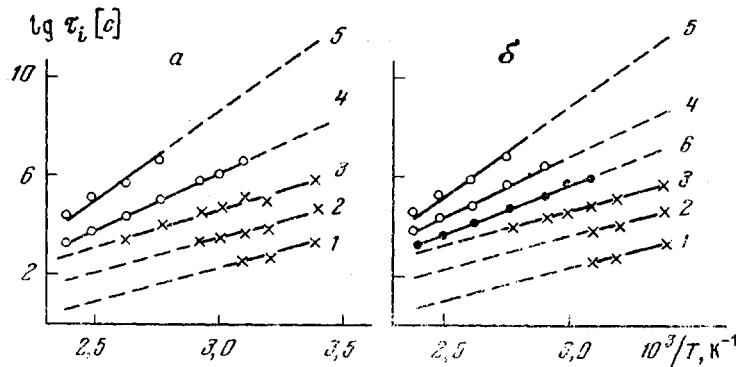


Рис. 1. Температурные зависимости $\lg \tau_i$ для различных релаксационных процессов образцов ненаполненного (а) и наполненного (б) спицового эластомера СКЭПТ-40: 1 – λ_1 , 2 – λ_2 , 3 – λ_3 , 4 – δ_1 , 5 – δ - и 6 – ϕ -релаксационные переходы

как и в случае других эластомеров, характеризуют медленную стадию физической релаксации и обусловлены разрушением и образованием структурных микроблоков, играющих роль физических узлов молекулярной сетки эластомера. В исследуемом эластомере в цепях содержится 60–70% этиленовых групп, поэтому он ближе по релаксационному поведению к ПЭ, а точнее к его аморфной фазе. Интересно отметить в связи с этим, что, согласно работе [5], ПЭ характеризуется тремя λ -процессами с такой же по значению энергией активации (49 кДж/моль). Очевидно, молекулярная подвижность в аморфной фазе ПЭ и в СКЭПТ-40 имеет одинаковую природу.

Самые медленные процессы (δ -процесс релаксации) характеризуются значением $B=6 \cdot 10^{-14}$ с, что практически совпадает с периодом колебаний поперечных связей $-\text{S}-\text{S}-$ и $-\text{C}-\text{S}-$ и энергией активации $U=137$ кДж/моль. Эти значения одинаковы для ненаполненных и наполненных эластомеров. Судя по энергии активации, δ -процесс релаксации относится к химической релаксации и обусловлен подвижностью поперечных химических связей. δ_1 -процесс – медленный и имеет величину $B=1,1 \cdot 10^{-9}$ с для ненаполненного и $6,2 \cdot 10^{-9}$ с для наполненного эластомера и одно и то же значение энергии активации $U=97$ кДж/моль. Относительно большое значение B по сравнению с $B=6 \cdot 10^{-14}$ с для поперечных химических связей свидетельствует о том, что δ_1 -процесс связан с химическими узлами коллоидных размеров, по объему в 10^5 раз больших, чем объем атомов серы, что соответствует линейным размерам 10 нм. Предполагается, что этот δ_1 -процесс связан с образованием объемных ассоциатов из ингредиентов вулканизующей группы, например окиси цинка [6]. По данным Абена [7], серные вулканизаты СКЭПТ характеризуются тремя химическими процессами релаксации. Первый связывается с разрывами ди- и полисульфидных поперечных связей и имеет энергию активации 97 кДж/моль, что совпадает с нашим δ_1 -процессом. Второй, с энергией активации 84 кДж/моль, не наблюдался нами. Абен этот процесс связывает с посторонними примесями в вулканизате. Третий процесс, с энергией активации 122 кДж/моль, обусловлен окислением цепей полимера в сочетании с химической релаксацией сетки из моносульфидных связей. Полученное нами значение

$U=137$ кДж/моль несколько большие, что, вероятно, связано с большей концентрацией моносульфидных связей в исследуемом вулканизате.

Опыты проводили при температуре существенно выше T_c , поэтому α -процесс сегментальной подвижности, ответственный за стеклование, не был обнаружен. Расчет параметров этого процесса выполнен по известным [8] зависимостям

$$\tau_\alpha = B_\alpha e^{U_\alpha/kT} \quad (2)$$

$$U_\alpha = U_\infty / (1 - T_0/T), \quad (3)$$

где τ_α , U_α — время релаксации и энергия активации α -процесса, для ко-

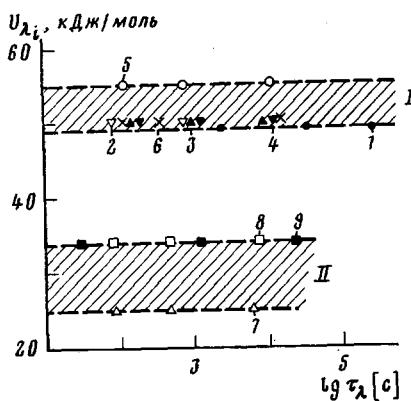


Рис. 2

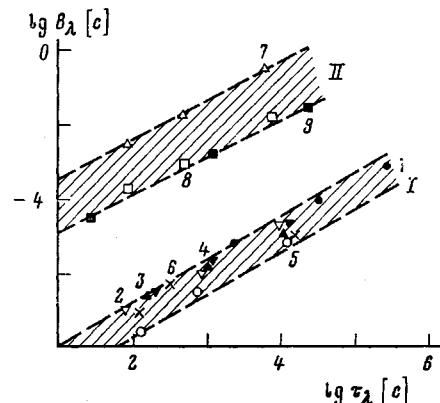


Рис. 3

Рис. 2. Энергия активации в зависимости от логарифма времени релаксации различных процессов для некристаллизующихся (I) и кристаллизующихся полимеров (II). Здесь и на рис. 3: 1 — СКЭПТ-40, 2 — СКН-18, 3 — СКН-26, 4 — СКН-40, 5 — СКС-30АРМК-15, 6 — СКМС-10 (техуглерод ПМ-70), 7 — СКД, 8 — НК и 9 — СКИ-3

Рис. 3. Зависимость $\lg B_\lambda$ от логарифма времени релаксации различных λ -процессов некристаллизующихся (I) и кристаллизующихся полимеров (II)

торого коэффициент $B_\alpha = 5,0 \cdot 10^{-12}$ с; U_∞ — значение U_α при $T \rightarrow \infty$, принятное, согласно работе [8], равным 17 кДж/моль; $T_0 = T_c - 50^\circ$ (T_c — стандартная температура структурного стеклования, равная для СКЭПТ-40 -65°). При 20° $U_\alpha = 36$ кДж/моль, $\tau_\alpha = 8,3 \cdot 10^{-6}$ с.

Структурно-физические характеристики дискретного спектра времен релаксации позволяют также уточнить по-разному трактуемый вопрос о кристаллизации этилен-пропилендиеновых каучуков и решить его, в частности, для СКЭПТ-40. В работах [9–11] СКЭПТ относят к некристаллизующимся каучукам, а в работах [12–15] отмечается, что способность СКЭПТ к кристаллизации определяется значением ω , т. е. содержанием мономерных пропиленовых звеньев в цепи, а также [15] характером распределения мономерных звеньев. Наиболее четко кристаллизация проявляется, согласно [13], в области $0,4 > \omega > 0,6$. При $\omega = 0,3 - 0,5$ она наименее вероятна, однако в области -50° отмечается [13] уменьшение восстановляемости, аналогичное наблюдаемому при кристаллизации полимеров. В работе [15] дополнительно отмечается, что степень кристаллизации образцов, определенная методами ДТА и дифракции рентгеновских лучей, имеет существенное расхождение.

На рис. 2 представлены зависимости U_α , а на рис. 3 — $\lg B_\lambda$ от $\lg \tau_\alpha$ для сшитых эластомеров. Из анализа зависимостей видно, что значение энергии активации и размеров структурных микроблоков группируются вокруг двух областей, определяемых склонностью полимеров к кристаллизации либо отсутствием таковой. Первая область объединяет некристаллизующиеся полимеры. Она характеризуется сравнительно большими значениями энергии активации λ -процессов $U_\lambda = 49 - 55$ кДж/моль и меньшими размерами микроблоков ($B_\lambda = 10^{-8} - 10^{-5}$ с) по сравнению со второй областью, объединяющей кристаллизующиеся полимеры, для которой $U_\lambda = 25 - 34$ кДж/моль,

$B_\lambda = 10^{-5} - 10^{-1}$ с. Большие размеры микроблоков и большие значения коэффициентов B_λ обусловлены более регулярным строением цепей кристаллизующихся полимеров. По этой же, очевидно, причине сегменты цепей, входящие в микроблоки кристаллизующихся полимеров, сцеплены несколько слабее, чем у некристаллизующихся. Таким образом, способность полимеров к кристаллизации определяется морфологическим типом образующихся микроблоков, вызывающих мультиплетный λ -переход, и может быть оценена методами релаксационной спектрометрии, в частности структурно-физическими параметрами дискретного спектра времен релаксации.

Обнаруженное различие параметров U_λ и B_λ для областей I и II (рис. 2 и 3) приводит к тому, что при высоких температурах наибольшие времена

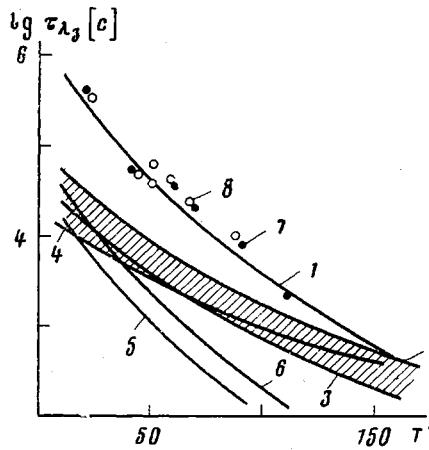


Рис. 4

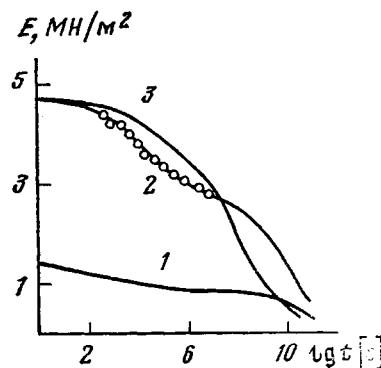


Рис. 5

Рис. 4. Расчетные зависимости $\lg \tau_\lambda$ от температуры для различных полимеров: 1 – СКЭПТ-40, 2 – СКИ-3, 3 – СКД, 4 – СКН, 5 – СКМС-10, 6 – СКС-30, 7 – сплошная и 8 – наполненная резина на СКЭПТ-40. Точки – экспериментальные данные

Рис. 5. Прогнозирование релаксирующего модуля при сжатии сплошного (1) и наполненного эластомеров (2, 3) из СКЭПТ-40 при 25° с учетом всего релаксационного спектра (1, 2) и среднего времени релаксации по ГОСТ (3). Точки – длительный эксперимент

релаксации τ_λ характерны для кристаллизующихся, а наименьшие – для некристаллизующихся полимеров. При низких температурах соотношение времен релаксации обратное. Это связано с тем, что согласно формуле (1), при высоких температурах отношение $U/kT \rightarrow 0$ и время релаксации τ_λ определяется коэффициентом B_λ . При низких температурах $U/kT \rightarrow \infty$ и τ_λ определяется значением U_λ . Данные рис. 4 подтверждают изменение соотношений τ_λ в зависимости от температуры и способности полимера к кристаллизации. Кривая 1 для СКЭПТ имеет тот же наклон, что и у некристаллизующихся полимеров, но расположена значительно выше. Это объясняется тем, что τ_λ -времена релаксации λ -процессов для сплошных и наполненных резин из СКЭПТ-40 (рис. 2) на 1–2 порядка больше, чем у других эластомеров. Поэтому изменение соотношения τ_λ для СКЭПТ-40 происходит при 150–160°, т. е. при более высоких температурах по сравнению с другими некристаллизующимися полимерами. Это обстоятельство следует учитывать при прогнозировании механического поведения резин и изделий из СКЭПТ-40 в широком диапазоне температур.

Ранее было показано [4], что неучет медленной физической релаксации может снизить точность прогнозирования релаксационных свойств резин и долговечности резино-технических изделий. Это связано с наложением физических процессов на химические, вследствие чего расчетная энергия активации (по ГОСТ [16]) с учетом одного времени релаксации оказывается как бы усредненной. В результате вначале кривая прогнозирования располагается выше, а затем – ниже экспериментальной кривой. Очевидно, что увеличение τ_λ у СКЭПТ-40 по сравнению с другими полимерами повышает вероятность наложения физических процессов на хими-

ческие, что увеличивает необходимость учета λ -процессов при прогнозировании. На рис. 5 приведены кривые длительного прогнозирования релаксирующего модуля ненаполненного и наполненного эластомеров из СКЭПТ-40 с использованием, как и в работе [4], всего спектра и, согласно ГОСТ [16], по «среднему» времени релаксации. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что в первом случае точность и прогнозирование существенно выше.

Таким образом, способность полимеров к кристаллизации определяется морфологическим типом образующихся микроблоков надмолекулярной структуры, вызывающих мультиплетный λ -переход, и может быть оценена методами релаксационной спектрометрии, в частности структурно-физическими параметрами дискретного спектра времен релаксации. СКЭПТ-40 относится к группе некристаллизующихся полимеров, времена релаксации λ -процессов при этом на 1–2 порядка больше по сравнению с эластомерами из нитрильных, стирольных, изопреновых и других полимеров. Химическая релаксация в СКЭПТ-40 характеризуется двумя процессами: первый (энергия активации 97 кДж/моль) связан с образованием объемных ассоциатов из вулканизующей группы, второй (энергия активации 137 кДж/моль) – с подвижностью поперечных химических связей. Выявленные закономерности рекомендуется учитывать при прогнозировании долговечности материалов и изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 288.
2. Бартенев Г. М., Шелковникова Л. А., Акопян Л. А. Механика полимеров, 1973, с. 151.
3. Акопян Л. А., Овруцкая Н. А., Плехоткина М. М. Каучук и резина, 1979, № 10, с. 36.
4. Акопян Л. А., Зобина М. В., Бердеников А. И., Бартенев Г. М. Каучук и резина, 1980, № 1, с. 22.
5. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
6. Донцов А. А. Процессы структурообразования эластомеров М.: Химия, 1978, с. 288.
7. Aben W. Rev. Generale caoutchoucs et Plastiques, 1974, v. 51, № 10, p. 727.
8. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 350.
9. Амберг Л. О. В кн.: Вулканизация эластомеров. М.: Химия, 1967, с. 348.
10. Кошелев Ф. Ф., Корнеев А. Е., Буханов А. М. Общая технология резины. 4-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1978, с. 527.
11. Такано Е. Нихон кикай чаккайси, 1977, т. 80, № 701, с. 320, экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1979, № 21, с. 13.
12. Baldwin F. P. Rubber Chem. and Technol., 1972, v. 45, № 3, p. 709.
13. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973, с. 239.
14. Рейх В. Н., Миронюк В. П. В кн.: Справочник резинщика. М.: Химия, 1971, с. 107.
15. Gilber M., Briggs J. E., Omana W. Brit. Polymer J., 1979, v. 11, № 2, p. 81.
16. Резины. Метод ускоренного определения гарантийного срока хранения уплотнительных деталей неподвижных соединений. ГОСТ 9.035-74.

Ленинградский филиал
научно-исследовательского института
резиновой промышленности
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
7.VIII.1980

RELAXATIONAL PROCESSES IN CRYSTALLIZING AND NON-CRYSTALLIZING ELASTOMERS

Akopyan L. A., Zobina M. V., Bartenev G. M.

Summary

The mutual relation between λ -relaxation processes and crystallizability of ethylene-propylene-diene elastomer SKEPT-40 has been analysed basing on the literature and authors own data. The dependence of the crystallizability on the morphological type of structural microblocks being responsible for the multiplet λ -transition was found. The possibility to evaluate the crystallizability by relaxational spectrometry methods was shown. According the relaxational spectrometry data SKEPT-40 belongs to non-crystallizing polymers. The relaxation times of λ -processes are 1–2 orders higher compared with nitrile, styrene, isoprene and other rubbers. For SKEPT-40 besides chemical relaxation with 126 kJ/mol activation energy the process with the activation energy being equal to 97 kJ/mol is observed. It is proposed to take into account all these features of relaxational properties of SKEPT for prediction of durability of materials and products.