

УДК 541.64:539.199

**ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ НА ПРОЦЕССЫ
МОЛЕКУЛЯРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В БУТАДИЕНОВОМ
ЭЛАСТОМЕРЕ**

Зотеев Н.Н., Бартенев Г.М., Зотеева О.И.

Вискозиметрическим и рентгенографическим методами исследовано влияние времени выдержки образцов в определенных температурно-временных условиях на структуру бутадиенового эластомера. Изучение влияния сформированной структуры на деформационные свойства полибутадиена показало, что развитие деформации сдвига носит ступенчатый характер. Такой механизм деформации объясняется процессами разрушения, перестройки и релаксации элементов физической структуры эластомера.

Многочисленные данные прямых электронно-графических, рентгенографических [1, 2] и косвенных [3] исследований некристаллических полимеров однозначно свидетельствуют о том, что они характеризуются высокой упорядоченностью в расположении звеньев макромолекул.

Характер молекулярного упорядочения в полимерах определяется как внутренними (регулярность, гибкость цепей макромолекул, распределение их по ММ и т. п.), так и внешними (температура, давление, механические воздействия) факторами. При рассмотрении влияния температуры, давления, механических воздействий необходимо учитывать время действия каждого из этих факторов, так как при фиксированном значении любого из этих параметров при изменении продолжительности их действия может значительно изменяться характер (степень) молекулярной упорядоченности. Однако о характере влияния времени (времени выдержки образцов при заданных внешних условиях) на структуру полимеров, в частности эластомеров, в литературе имеется мало сведений [3]. Поэтому представляло интерес выяснить закономерности процессов молекулярного упорядочения в эластомерах во времени.

Исследовали промышленный бутадиеновый каучук СКД с $M=2,3 \cdot 10^5$. Микроструктура образцов СКД, определенная методом ИК-спектроскопии, содержит 91% цис-1,4; 3% транс-1,4- и 6% 1,2-звеньев. Плотность СКД, определенная дилатометрическим методом при 293 К, оказалась равной 894 кг/м³.

Влияние времени выдержки образцов при различных температурах на структуру бутадиенового эластомера исследовали вискозиметрическим и рентгенографическим методами. Кинетику молекулярного упорядочения и характера влияния сформированной структуры на деформационные свойства СКД исследовали на специально сконструированном нами вискозиметре ротационного типа, работающем в режиме постоянных напряжений сдвига ($P=\text{const}$) и позволяющем осуществлять деформирование в неограниченных пределах. Для выяснения этого вопроса образцы полибутадиена формировали непосредственно в рабочей камере после запрессовки различное время при каждой температуре. Затем после определенной выдержки при этой же температуре записывали кинетику развития деформации сдвига. Деформацию измеряли в диапазоне напряжений сдвига $3 \cdot 10^3 - 10^4$ Па и интервале температур 293–363 К. Исследуемый полимер сдвигали между двумя коаксиальными цилиндрами. На стеки измерительных поверхностей были нанесены рифы для устранения проскальзывания материала по ним. Наличие несорванных рифов на полимерных образцах после испытания и их хорошая адгезия к измерительным поверхностям свидетельствуют о том, что деформирование бутадиенового эластомера проходило в условиях отсутствия скольжения. Контроль за температурой образца в процессе испытания осуществляли посредством термопары, вмонтированной в наружную измерительную поверхность. Точность поддержания температуры, при которой формировали структуру и последующее испытание, составляет ± 1 К. Величину деформации регистрировали визуально. Ошибка в измерении деформации сдвига не превышала $\pm 5\%$.

Дифракционные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-0,5 с использованием медного, фильтрованного никелем излучения. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей регистрировали в интервале углов

3–60° в шкале 20. Согласно рентгенограммам, исследуемый СКД не содержит кристаллической фазы. Кривые радиального распределения рассчитывали по экспериментальным кривым интенсивности I_s по методике работы [2]. Конечным результатом исследования явились разностные кривые радиального распределения

$$2r/\pi \int_0^{\infty} Si(S) \sin(Sr) dS, \text{ соответствующие флуктуации электронной плотности в сферических поясах, заключенных между расстояниями } r \text{ и } (r+dr) \text{ при отсчете от любого выбранного атома, } S=4\pi \cdot \sin \theta / \lambda, i(S) - \text{ значения, полученные из нормированной кривой экспериментальной интенсивности } i(S)=\sum K_m^2 \left(\frac{I_{\text{норм}}}{\sum f_m^2} - 1 \right).$$

вые радиального распределения рассчитывали при помощи ЭВМ.

Предварительно были проведены исследования оценки термической стабильности каучука [4]. Как следует из проведенных исследований, полибутадиен в рассматриваемом временном и температурном интервалах достаточно стабилен. Кроме того, контроль вязкости раствора полимера свидетельствовал об отсутствии протекания химических процессов структурирования или деструкции во время выдержки образцов в соответствующих температурно-временных условиях.

На рис. 1 приведены кривые деформации сдвига полибутадиена при напряжении сдвига $3 \cdot 10^3$ Па и двух температурах (323 и 343 К), при которых проходило формирование структуры в течение различного времени. Как видно, полученные зависимости деформации сдвига от времени деформирования существенно различаются по своему характеру. Кривые 1, соответствующие исходной структуре, имеют типичный характер [5]. На начальных участках кривых $\gamma(t)$ видна стадия неустановившегося процесса деформации с последующим переходом ее в установившийся процесс деформации. Выдержка образцов в заданных температурных условиях приводит к более сложным зависимостям $\gamma(t)$. Обращает на себя внимание затяжной скачкообразный неустановившийся режим деформирования (рис. 1, кривые 2–5). В начальной стадии деформирования развитие деформации затухало, затем скорость деформации возрастила и вновь уменьшилась. Такие подъемы (ступеньки) повторяются до трех раз (количественно ступенек зависит от времени выдержки, напряжения сдвига и температуры), пока не устанавливается линейный ход ползучести. При всех температурах, при которых проводилась выдержка и изучение процессов деформации, время выдержки действует однозначно, т. е. приводит к однотипным зависимостям $\gamma(t)$.

При каждой постоянной температуре времена выдержки по характеру воздействия условно можно разделить на малые и большие: при 323 К от 1 до 4 сут – малые времена, 5–12 сут – большие времена, а при 343 К до 2 сут – малые времена и 3–12 сут – большие времена.

Для образцов, полученных при малых временах выдержки, на кривых $\gamma(t)$ в начальный период деформирования наблюдали уменьшение скорости деформации (увеличение вязкости), затем при достижении определенной области деформации (своей для каждого температуры и напряжения сдвига) скорость деформации постоянно увеличивается (вязкость уменьшается) вплоть до выхода на установившийся режим деформирования и становится большей, чем у образцов с исходной структурой (рис. 1, а, кривые 2, 3; рис. 1, б, кривая 2).

Для образцов, полученных при больших временах выдержки, кривые $\gamma(t)$ располагаются ниже аналогичных зависимостей с исходной структурой (рис. 1, а, кривые 4, 5; рис. 1, б, кривые 3–5). Процесс неустановившегося деформирования наблюдали при более длительных временах в сравнении с подобной стадией деформирования образцов, полученных при малых временах выдержки. Ступеньки на кривых $\gamma(t)$ становятся менее ярко выраженным. Аналогичные явления наблюдали при повышении температуры и напряжения сдвига (рис. 2, кривые 2–6). При снижении температуры ступенчатость процесса деформирования более выражена.

Полученные закономерности деформирования бутадиенового эластомера можно объяснить только с позиции изменений надмолекулярной структуры, которая образуется при выдержке образцов в соответствующих температурно-временных условиях.

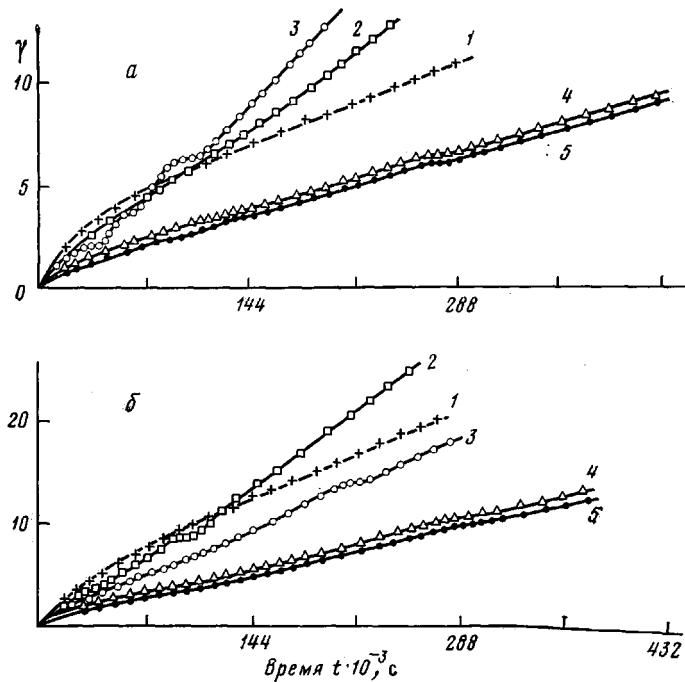


Рис. 1. Кинетика развития деформации СКД при напряжении сдвига $3 \cdot 10^3$ Па, температурах 323 (а) и 343 К (б) и временах выдержки 0 (1), 2 (2), 4 (3), 8 (4) и 12 сут (5)

В первом приближении структуру некристаллических полимеров можно представить состоящей из неупорядоченной и упорядоченной частей. Упорядоченная часть состоит из микрообъемов или микроблоков флюктуационного происхождения с относительно большими, но конечными временами жизни. Микроблоки распределены по всему объему полимера и связаны между собой свободными цепями в единую пространственную структуру (молекулярную сетку). Упорядоченные микроблоки можно рассматривать как временные узлы молекулярной сетки, число которых зависит от внешних факторов и времени их действия. Неупорядоченная часть состоит из свободных цепей и сегментов, не входящих в микроблоки. Обе структурные составляющие (упорядоченная и неупорядоченная) находятся в статистическом равновесии, зависящем от температуры, внешних сил и времени их действия [6].

При подготовке образца к исследованиям его структура претерпевает сильные изменения. Действительно, в момент запрессовки полимера в рабочую камеру под действием приложенного давления физическая структура полимера частично или полностью разрушается. В материале возникают значительные напряжения, для релаксации которых требуется длительное время. Если такую систему, находящуюся в неравновесном состоянии, подвергнуть длительному деформированию с малыми скоростями сдвига (малые напряжения), то в ней одновременно будут протекать два конкурирующих процесса — релаксация напряжения и развитие деформации под действием внешней нагрузки. При равенстве скоростей релаксации напряжения и деформации в системе будет развиваться деформация сдвига, соответствующая кривой 1 (рис. 1). Конкуренция этих двух процессов будет происходить вплоть до выхода на установленный режим ползучести, т. е. до того момента, когда скорость развития высокопластической деформации не будет равна нулю.

Если же полимер, находящийся в сложнонапряженном состоянии после запрессовки его в рабочую камеру, выдерживать в определенных температурно-временных условиях, то нагруженные молекулярные цепи будут постепенно релаксировать. Одновременно с процессом релаксации будет протекать и процесс образования надмолекулярной структуры.

Характер формирующейся структуры, как, впрочем, и глубина протекания процесса релаксации напряжения, зависят от длительности выдержки полимера при той или иной температуре.

При малых временах выдержки релаксация напряжения протекает не полностью (частично), большая часть цепей находится под напряжением. В этих условиях структура образуется рыхлой, неоднородной; структур-

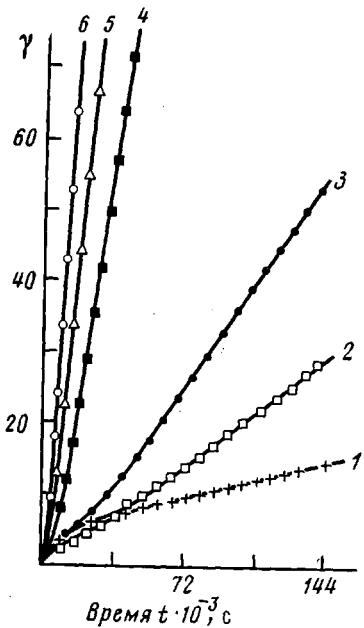


Рис. 2

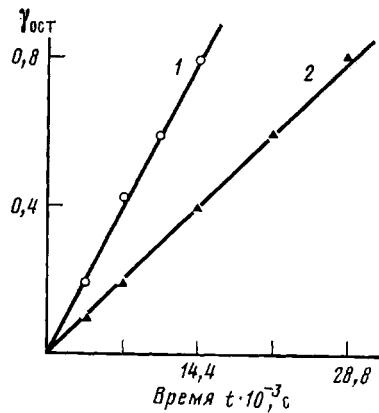


Рис. 3

Рис. 2. Деформации сдвига $\gamma(t)$ в зависимости от времени деформирования при 363 К, временах выдержки 0 (1) и 1 сут (2-6) и напряжениях $P \cdot 10^{-3} = 3$ (1, 2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) и 10 Па (6)

Рис. 3. Зависимость накопления остаточной деформации $\gamma_{ост}$ от времени деформирования исходного образца (1) и после выдержки 8 сут (2)

ные микроблоки сильно отличаются по размерам и плотности. В целом молекулярная сетка полимера редкая, с узлами, различающимися энергией разрушения и временем жизни. Деформирование эластомера с такой структурой при больших временах наблюдения происходит с малыми скоростями, превышающими скорость релаксации. В этих условиях скорость образования узлов молекулярной сетки будет меньше скорости их разрушения; в силу этого вязкость эластомера, зависящая от числа узлов, будет постоянно уменьшаться вплоть до выхода на установленный режим деформирования (рис. 1, а, кривые 2, 3; рис. 1, б, кривая 2; рис. 2, кривые 2-6). Уменьшение вязкости в процессе деформирования при каждом постоянном напряжении сдвига описывается зависимостью вида $\eta = \eta_0 \exp(-a\dot{\gamma})$, где η_0 — начальная вязкость при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$; $\dot{\gamma}$ — общая скорость деформации сдвига, определяемая графическим методом по наклону линейных участков зависимости деформации (либо фона, на который наложены ступеньки) от времени деформирования; a — величина, имеющая размерность времени и зависящая от температуры, напряжения и структуры полимера.

Выдержка эластомера при больших временах способствует полному протеканию релаксации напряжения и образованию однородной структуры. В условиях длительной выдержки образцов образующиеся упорядоченные области — структурные микроблоки близки по размерам, плотности и энергии их разрушения. Процесс длительного деформирования полимера с такой структурой с малыми скоростями деформации сопровождается плавным изменением соотношения между скоростью разрушения и скоростью образования узлов молекулярной сетки в сторо-

ну увеличения первой. Такое положение будет наблюдаться вплоть до выхода на установившийся режим деформирования.

Общую деформацию эластомера со структурой, полученной при малых и больших временах выдержки, можно представить как состоящую из деформации вязкого течения полимера с первоначальной структурой, суммы высокоэластических деформаций после разрушения и перестройки структуры и деформации течения разрушенной системы. Для выяснения предположения о том, что деформирование эластомера с самого начала сопровождается вязким течением с первоначальной структурой, нами был поставлен опыт на пластометре плоскопараллельного сдвига [7], работающем в режиме постоянных сдвиговых напряжений ($P=\text{const}$). Это позволяет разделить высокоэластическую и необратимую части деформации. Методика разделения общей деформации на ее составляющие изложена в работе [8]. Экспериментальное изучение данного вопроса проводили в диапазоне напряжений сдвига $3 \cdot 10^3$ – $2 \cdot 10^4$ Па, интервале температур 293–373 К и временах выдержки образцов 0–12 сут.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что вязкое течение бутадиенового эластомера происходит с самого начала деформирования. Установлено, что $\gamma_{\text{ост}}$ зависит от времени деформирования, напряжения сдвига, общей деформации, которая сама является функцией времени действия и величины напряжения сдвига, и не зависит от выдержки образцов в заданных температурных условиях. Время выдержки существенно влияет на скорость развития необратимой деформации, которая тем меньше, чем больше время выдержки образцов при постоянных напряжениях сдвига и температуре. Необратимая деформация в исследуемом интервале деформаций (до 200%) линейно растет с увеличением времени деформирования (рис. 3, кривые 1, 2). Необратимая составляющая растет с увеличением общей деформации (рис. 4, кривая I) и уменьшением напряжения сдвига (кривая II) подчиняясь степенному закону. Проведенный эксперимент позволяет сделать и другой вывод о том, что при больших временах деформирования с небольшой ошибкой макровязкость может быть определена через общую скорость деформации $\dot{\gamma}$ по уравнению $\eta = P/\dot{\gamma}$, где P – напряжение сдвига, заданное в процессе опыта. Метод определения $\dot{\gamma}$ изложен выше.

По данным необратимой деформации (пластометр плоскопараллельного сдвига) и по зависимостям $\gamma(t)$ для установившегося режима деформирования (ротационный вискозиметр) рассчитывали температурный коэффициент вязкости U по уравнению Френкеля – Андраде: $\eta = A \exp(U/kT)$. Температурный коэффициент вязкости U , рассчитанный по данным необратимой деформации, равен 35,6 кДж/моль (рис. 5, кривые 1, 2), тогда как для установившегося режима течения 23,5 кДж/моль (рис. 5, кривые 3, 4). Во всем исследованном диапазоне напряжений температурный коэффициент вязкости не зависит от напряжений сдвига [8]. Кроме того, его величина не зависит и от времени выдержки образцов в заданных температурно-временных условиях (рис. 5). Сопоставление значений температурного коэффициента вязкости позволяет предположить, что механизм вязкого течения в начальный и конечный этапы деформирования различен. Вязкое течение в начальной стадии деформирования, по-видимому, происходит с неразрушенной (либо частично разрушенной) первоначальной структурой. Развитие деформации на этой стадии соответствует соотношению $\gamma(t) = \dot{\gamma}_t t$, где $\dot{\gamma}_t$ – скорость вязкого течения системы с первоначальной структурой. На конечной стадии, т. е. в режиме установившегося деформирования, течение проходит с разрушенной структурой. Изменение необратимой деформации системы после разрушения структуры соответствует линейному соотношению $\gamma_i(t) = \dot{\gamma}_{t_i}(t - t_i)$, где $\dot{\gamma}_{t_i}$ – скорость деформации сдвига, t_i – время, соответствующее началу течения системы с разрушенной структурой.

Переход от начальной к конечной стадии деформирования (в режим установившегося течения) сопровождается сложными процессами разрушения, перестройки и релаксации элементов структуры эластомера. Длительное действие малых напряжений приводит к постепенному разруше-

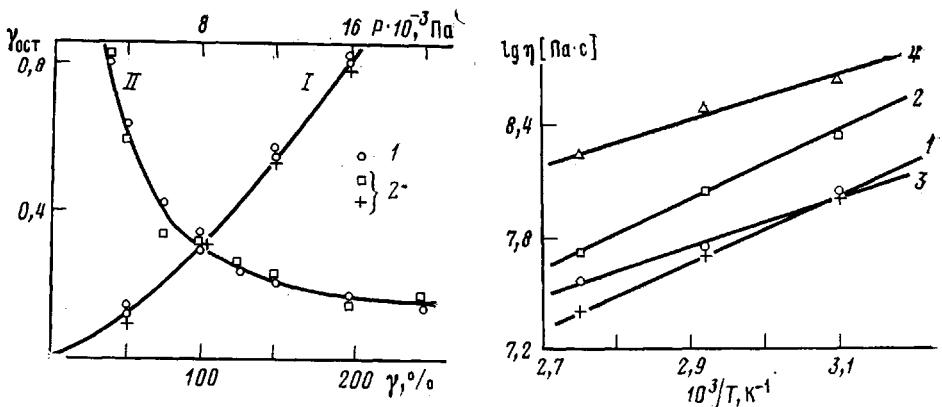


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость накопления $\gamma_{\text{ост}}$ от общей деформации γ (I) и от напряжения сдвига P (II) для исходного образца (1) и после выдержки в течение 8 сут (2)

Рис. 5

Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры при напряжении сдвига $3 \cdot 10^3$ Па и временах выдержки 0 (1, 3) и 8 сут (2, 4)

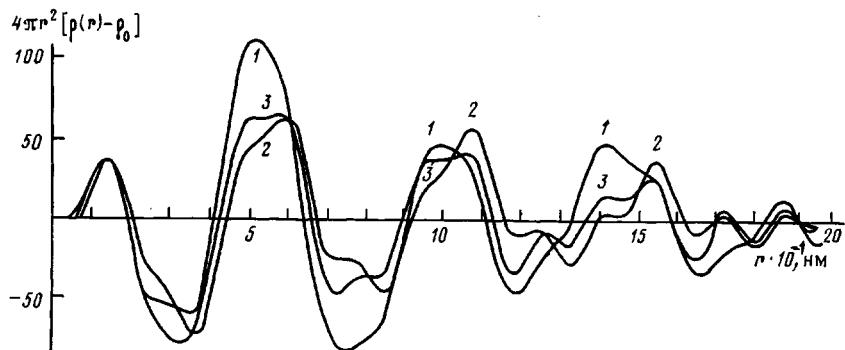


Рис. 6. Разностные кривые радиального распределения СКД (пояснение в тексте)

нию узлов молекулярной сетки, роль которых выполняют микроблоки, и созданию возможности релаксации нагруженных цепей. Разрушение и образование структурных микроблоков представляется процессом индивидуального отрыва или прилипания сегментов как отдельных кинетических единиц. Если предположить, что структурные перегруппировки протекают по зародышевому механизму, предложенному Кабановым [9], то развитие высокоэластической деформации при постоянном напряжении можно описать уравнением вида

$$\gamma_i(t) = \gamma_{0i} \left[1 - \exp \left(-\frac{t-t_i}{\tau_i} \right)^\alpha \right],$$

где γ_{0i} — равновесная высокоэластическая деформация, соответствующая каждой ступени; t_i — время, соответствующее окончанию изменения высокоэластической деформации на каждой ступени; i — номер ступени; τ_i — время релаксации i -го процесса; $\alpha = (1-n)^{-1}$ — величина, находящаяся в пределах $0 \leq \alpha \leq 1$ и зависящая от геометрической формы и способа роста микроблоков новой структуры; n определяется отношением поверхности к объему микроблоков.

Общее изменение деформации во времени является результатом всех необратимых и обратимых деформаций и поэтому может быть выражено уравнением вида

$$\gamma(t) = \dot{\gamma}_r \cdot t + \sum \gamma_{0i} \left[1 - \exp \left(-\frac{t-t_i}{\tau_i} \right)^\alpha \right] + \sum \dot{\gamma}_{ri} \cdot (t-t_i)$$

Для всех экспериментальных данных, в том числе и приведенных в работе, наблюдали удовлетворительное совпадение с расчетными.

Подтверждением справедливости предположения о том, что полученные закономерности длительного деформирования бутадиенового эластомера объясняются изменениями надмолекулярной структуры, являются данные рентгеновской дифрактометрии (рис. 6). На рис. 6 приведены разностные кривые радиального распределения (РКРР) для трех образцов СКД, имеющих разную предысторию. Кривая 1 соответствует образцу, находящемуся в свободном недеформированном состоянии. Кривая 2 соответствует образцу, предварительно запрессованному в рабочую камеру ротационного вискозиметра, выдержанному при комнатной температуре 104 сут, затем подвергнутому длительному деформированию ($4,32 \cdot 10^5$ с) при напряжении сдвига $3 \cdot 10^3$ Па. Кривая 3 отвечает образцу, который в отличие от второго после длительного деформирования был выдержан в свободном состоянии в течение года.

Кривые радиального распределения построены для радиусов сфер до $20 \cdot 10^{-1}$ нм. В ближней области на РКРР выявляется один максимум при $1,44 \cdot 10^{-1}$ нм. По всей вероятности, этот неразрешенный максимум отвечает расстояниям С—С вдоль цепи [2]. Далее на РКРР выявляются три широких межмолекулярных максимума в областях: $(4,20-6,56) \cdot 10^{-1}$, $(9,06-11,20) \cdot 10^{-1}$, $(13,34-15,96) \cdot 10^{-1}$ (кривая 1); $(4,52-6,80) \cdot 10^{-1}$, $(9,24-11,56) \cdot 10^{-1}$, $(14,12-16,20) \cdot 10^{-1}$ (кривая 2); $(4,28-6,64) \cdot 10^{-1}$, $(9,00-11,28) \cdot 10^{-1}$, $(13,76-15,96) \cdot 10^{-1}$ нм (кривая 3). Не вдаваясь в детальную расшифровку межмолекулярных максимумов только отметим, что выдержка образцов в соответствующих температурно-временных условиях приводит к изменению характера и степени упаковки молекул первой, второй и третьей координационных сфер. Длительное деформирование эластомера со структурой, полученной при выдержке 104 сут, приводит к увеличению расстояния между макромолекулами и, как следствие, к смещению межмолекулярных максимумов в сторону больших расстояний (кривая 2). Выдержка образцов после длительного деформирования в течение года в свободном состоянии при той же температуре способствует протеканию релаксационных процессов с большими временами (процессам перегруппировки элементов структуры) и переходу системы в состояние с более плотной упаковкой. Эти процессы приведут к тому, что межмолекулярные максимумы на РКРР сместятся в область меньших расстояний (кривая 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 329.
2. Боян Э. Б., Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1805.
3. Бартенев Г. М., Глухаткина Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 2, с. 400.
4. Бартенев Г. М., Зотеев Н. П., Ермилова Н. В. Механика полимеров, 1974, № 4, с. 618.
5. Бартенев Г. М., Вишницкая Л. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 751.
6. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 48.
7. Толстой Д. М. Коллоидн. ж., 1948, т. 10, № 2, с. 133.
8. Зотеев Н. П., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1781.
9. Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 2, с. 402.

Бирский государственный
педагогический институт
Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
20.I.1981

INFLUENCE OF TIME OF HOLDING ON MOLECULAR ORDERING PROCESSES IN BUTADIENE ELASTOMER

Zoteev N. P., Bartenev G. M., Zoteeva O. I.

Summary

The influence of time of holding of samples in definite temperature-time conditions on the structure of butadiene elastomer has been studied by viscometry and X-ray methods. The study of the effect of formed structure on strain properties of polybutadiene demonstrated the step-wise character of the shear strain development. Such mechanism of the strain is explained by processes of the fracture, rearrangement and relaxation of elements of physical structure of an elastomer.