

УДК 541.64:539.3

## АНИЗОТРОПИЯ СМАЧИВАНИЯ И СПОСОБНОСТЬ К МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Акопян Л. А., Овруцкая Н. А., Бартнев Г. М.*

Эффект анизотропии смачивания деформированных эластомеров положен в основу метода оценки способности эластомеров к молекулярной ориентации при воздействии деформаций или напряжений. Введенный показатель ориентации характеризует вызванное деформацией изменение структуры эластомеров, оцениваемой методами ИК-спектроскопии и релаксационной спектрометрии. Установлено, что способность к молекулярной ориентации определяется не только быстрыми, но и медленными процессами физической релаксации. Долговечность эластомеров в режиме утомления полностью определяется процессами молекулярной ориентации, которые предложено учитывать при разработке новых материалов и выборе «противоутомителей».

При деформации шпигуемых эластомеров развиваются процессы молекулярной ориентации, которые приводят к изменению структуры материала как в объеме, так и на поверхности. Несмотря на то что способность к молекулярной ориентации при деформации определяет важнейшие эксплуатационные свойства эластомеров, методов оценки такой способности практически не существует. Методы рентгенографии [1] и электронной микроскопии [2] позволяют оценить ориентацию, фактически достигнутую при деформации. При попытке [3] оценить способность к ориентации или гибкость отдельных макромолекул по вязкости или светорассеянию их растворов возникает ряд трудностей, связанных с невозможностью учета межмолекулярных взаимодействий, играющих важную роль при переходе к конденсированному состоянию. Известны [4] методы оценки гибкости шпигуемых полимеров с использованием двойного лучепреломления, а также поляризационной ИК-спектроскопии. Однако ряд допущений, например об аддитивности поляризуемости химических связей, в ряде случаев не выполняется. Кроме того, эти методы [1–4] принципиально непригодны для оценки молекулярной ориентации при деформации оптически неактивных наполненных резин. В то же время наполнение существенно изменяет структуру и свойства материала вследствие изменения скорости реакций, протекающих при шпигувании. Ориентация макромолекул имеет следствием анизотропию таких макроскопических свойств, как твердость, теплопроводность, светопоглощение, смачивание. Эти свойства в принципе могут быть использованы для разработки методов оценки молекулярной ориентации. В частности, обнаруженный [5] эффект анизотропии смачивания был использован [6, 7] для оценки молекулярной ориентации, однако оставалась неясной физическая обоснованность определяемых величин и их связь со структурой.

В данной работе исследована связь эффекта анизотропии смачивания с молекулярной ориентацией и изменением структуры деформированных эластомеров, а также роль ориентации в формировании динамических механических свойств эластомеров.

Вулканизацию эластомеров различной природы (табл. 1, 2) проводили в контакте с целлофаном, что обеспечивало получение гладкой поверхности со средним размером микронеровностей не более 0,05 мкм [8]. Смачивающими жидкостями служили члены гомологического ряда предельных углеводородов — гексан, декан и др. Краевые углы смачивания  $\theta$  на недеформированных и деформированных эластомерах определяли на приборе МИЛФ-4М [9]. Полоски эластомера размером 50×15×2 мм одноосно растягивали, а через 15 мин на поверхность наносили каплю жидкости и

спустя 7–10 с фотографировали профиль капли. Экспериментально установлено, что выдержка деформированного образца более 15 мин не влияет на  $\theta$ . Краевые углы рассчитывали, исходя из основных параметров капли. Каждый результат есть среднее пяти независимых измерений. Воспроизводимость измерений  $\pm 1^\circ$ . Экстраполяцией зависимостей  $\cos \theta$  от поверхностного натяжения смачивающих жидкостей до значения  $\cos \theta = 1$  определяли так называемое [10] критическое поверхностное натяжение (КПН) эластомеров в свободном состоянии и после деформации растяжения. Релаксирующее напряжение при 20%-ной деформации растяжения и температурах 20–100° измеряли на приборе, описанном в работе [11]. Полученные данные обрабатывали методами релаксационной спектрометрии [12], выделяя отдельные релаксационные механизмы и характеризуя их структурно-физическими параметрами. За истинное напряжение  $\sigma$  при 20° принимали напряжение через сутки после деформации и достижения условно-равновесного значения. Усталостную выносливость при многократном растяжении определяли на образцах-лопатках по ГОСТ 261-79.

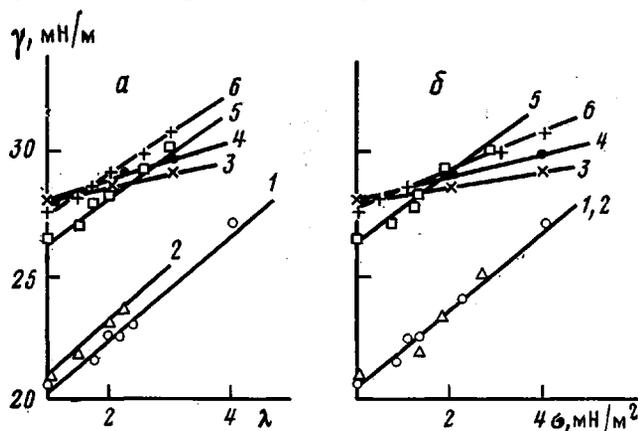


Рис. 1. Зависимость КПН от деформации одноосного растяжения (а) и условно-равновесного напряжения (б) шпильных эластомеров из НК (1), СКМС-10 (2), СКИ-3 (3), СГД (4), СКН-18 (5), СКН-40 (6)

**Анизотропия смачивания и молекулярная ориентация.** Впервые анизотропия смачивания обнаружена для однооснорастянутых шпильных эластомеров в работе [5], причем  $\theta$  уменьшается во всех направлениях, и в большей мере — в направлении растяжения. Позже [13] была продемонстрирована и подтверждена электронно-микроскопическими исследованиями анизотропия гистерезиса смачивания пластически деформированных тефлона, ПЭ и ПП. Эффект анизотропии смачивания надежно подтверждается тем, что капля принимает форму эллипса с эксцентриситетом основания капли меньше единицы. Как показал анализ [14], из всех возможных причин анизотропия смачивания может быть качественно объяснена только изменением линейного натяжения, связанного с работой деформации вдоль периметра смачивания. Это объяснение основано на теории смачивания эластомеров, развитой Русановым [15]. Анизотропия работы деформации вдоль периметра смачивания в свою очередь обусловлена анизотропией механических свойств эластомера, возникающей вследствие ориентации молекулярных цепей при его растяжении. Иными словами, анизотропия смачивания обусловлена молекулярной ориентацией, а изменение краевых углов смачивания может быть использовано для оценки ориентации по изменению значения КПН. Хотя метод Зисмана не имеет строгого термодинамического обоснования и КПН нельзя отождествлять с поверхностным натяжением твердого тела, КПН можно рассматривать как нижнюю границу значений поверхностного натяжения.

На рис. 1 приведены зависимости КПН ( $\gamma$ ) в направлении растяжения от кратности деформации растяжения  $\lambda = \epsilon + 1$  и от равновесного напряжения  $\sigma$  шпильных эластомеров. Как видно, у исследованных эластомеров зависимости линейны, что позволяет ввести показатели  $b_e = d\gamma/d\epsilon$  и  $b_\sigma = -d\gamma/d\sigma$ . Анализ связи между  $b_e$ ,  $b_\sigma$  и физико-химическими свойствами эластомеров показывает, что с увеличением плотности физических или химических связей, концентрации наполнителя и др. факторов, приводящих

к уменьшению гибкости макроцепей, наблюдается уменьшение  $b_e$  и  $b_\sigma$ . Например, эластомеры 1 и 2 (табл. 1) близки между собой по полярности и густоте пространственной сетки, оцениваемой по условно-равновесному модулю (10,0 и 10,6 МН/м<sup>2</sup>). Соответственно значения  $b_e$  и  $b_\sigma$  (кривые 1 и 2, рис. 1) у них одинаковы. Эластомеры 5 и 6 не различаются по составу, густоте пространственной сетки, их модули — 16,6 и 17,2 МН/м<sup>2</sup>, но различаются по полярности — содержание акрилонитрила 18 и 40% соответственно. С увеличением полярности увеличивается концентрация физических узлов, образованных диполь-дипольными локальными связями между макромолекулами. Это приводит к снижению их гибкости, что и фиксируется уменьшением показателя  $b_\sigma$ , равного  $10,7 \cdot 10^{-1}$  и  $8,2 \cdot 10^{-1}$  мН/МПа соответственно. Очевидно, что предложенные показатели характеризуют способность эластомера к молекулярной ориентации при деформации или приложении напряжения. Показатели  $b_e = d\gamma/d\epsilon$  и  $b_\sigma = d\gamma/d\sigma$  связаны между собой

$$b_e = E_\infty b_\sigma,$$

где  $\sigma$  — равновесное напряжение в образце при деформации;  $E_\infty$  — равновесный модуль.

Оценка способности эластомеров к молекулярной ориентации возможна как по  $b_e$ , так по  $b_\sigma$ . Очевидно, что при воздействии на изделия механических нагрузок в режиме  $\epsilon = \text{const}$  для характеристики эластомеров предпочтительнее использовать  $b_e$ , а в режиме  $\sigma = \text{const}$  соответственно  $b_\sigma$ .

**Молекулярная ориентация и структура эластомеров.** Наиболее ценные эксплуатационные свойства эластомеров так или иначе связаны с высокой эластичностью. Проявление последней определяется возможностью протекания процессов молекулярной ориентации и обычно связывается с подвижностью свободных сегментов, т. е. с  $\alpha$ -процессом быстрой стадии физической релаксации. С развитием в последнее время нового направления физики полимеров — релаксационной спектроскопии выявлена и охарактеризована структурно-физическими параметрами группа медленных  $\lambda$ -процессов физической релаксации структурных микроблоков (надсегментальных структур), а также  $\varphi$ -процесс релаксации частиц активного наполнителя [12]. Выяснение роли этих физических структур в процессах молекулярной ориентации — актуальная задача.

На рис. 2 приведены зависимости  $b_\sigma$  (кривые 1, 1') и  $b_e$  (кривые 2, 2') от логарифма времени релаксации наиболее прочных микроблоков ( $\lambda_3$ -процесс) и частиц активного наполнителя ( $\varphi$ -процесс) для эластомеров 8—12 из СКН-40М. Видно, что с ускорением как  $\lambda_3$ -, так и  $\varphi$ -процессов релаксации (кривые 1, 2 и 1', 2' соответственно) увеличиваются показатели  $b_\sigma$  и  $b_e$  и соответственно возрастает способность к молекулярной ориентации.

Представляло интерес уточнить инструментальными физическими методами исследования связь между молекулярной ориентацией, оцениваемой показателями  $b_\sigma$  и  $b_e$ , и медленными физическими процессами релаксации. В работе [16] по данным поляризационной спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения и электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что при одноосном растяжении эластомера 7 из *цис*-бутадиена с ковалентной сеткой поперечных связей на его поверхности образуются ориентированные надмолекулярные структуры. Величина дихроичного отношения  $R_{xy}$  характеризует согласно работе [17] ориентацию. Для ряда полос поглощения  $R_{xy}$  вначале возрастает, а затем, после выдержки деформированного образца, убывает.

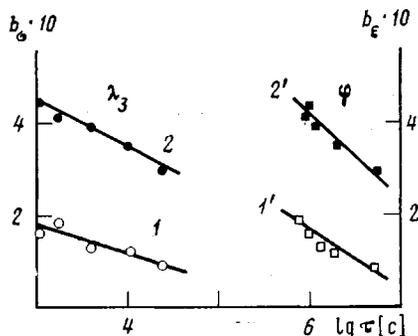


Рис. 2. Зависимость  $b_\sigma$  (1, 1') и  $b_e$  (2, 2') от логарифма времени  $\lambda_3$ - и  $\varphi$ -процессов релаксации (1, 2 и 1', 2' соответственно) эластомеров 8—12 из СКН-40 с различными наполнителями

Таблица 1

## Состав (вес. %) и условия получения спитых эластомеров

Эластомер, №	Каучук		Сера	Каптакс	Окись цинка	Альтакс	Стеариновая кислота	Сантокор	Рубракс	Перенись динумила	Вулканизация	
	марка	количество									время, мин	Т°
1	НК	92	2,8	0,6	4,6	—	—	—	—	—	40	143
2	СКМС-10	82	1,6	—	4,1	12,3	—	—	—	—	20	143
3	СКИ-3	87,2	1,7	—	4,4	—	1,7	0,6	4,4	—	20	143
4	СКД	87,2	1,7	—	4,4	—	1,7	0,6	4,4	—	20	143
5	СКН-18	92,2	1,8	1,4	4,6	—	—	—	—	—	30	158
6	СКН-40	93,2	1,4	0,8	4,6	—	—	—	—	—	40	153
7	СКД	99,4	—	—	—	—	—	—	—	0,6	20	143

Таблица 2

## Состав (вес. %) и условия получения наполненных спитых эластомеров

Эластомер, №	Каучук		Сера	Окись цинка	$\alpha$ -Нафтил-амин	Тиурам	Дитиодиморфолин	Стеариновая кислота	Дибутилсебацинат	Неозон Д	ПАВ	Наполнитель		Вулканизация	
	марка	количество										марка	количество	время, мин	Т°
8	СКН-40М	69,0	—	3,5	3,5	1,7	0,6	1,0	—	—	—	ДГ-100	20,7	40	163
9	СКН-40М	60,7	—	3,0	3,0	1,5	0,5	0,9	—	—	—	ДГ-100	30,4	40	163
10	СКН-40М	60,7	—	3,0	3,0	1,5	0,5	0,9	—	—	—	ПМ-15	30,4	40	163
11	СКН-40М	60,7	—	3,0	3,0	1,5	0,5	0,9	—	—	—	БС-100	30,4	40	163
12	СКН-40М	60,7	—	3,0	3,0	1,5	0,5	0,9	—	—	—	БС-120	30,4	40	163
13	СКН-18	32,0	0,3	12,8	—	1,9	—	0,6	19,2	1,2	—	—	—	30	151
14	СКН-18	31,8	0,3	12,6	—	1,9	—	0,6	19,0	1,2	0,8	—	—	30	151
	СКН-26	32,0													
15	СКН-18	17,5	0,2	7,0	—	1,0	—	0,3	10,5	0,6	—	—	—	30	151
	СКН-26	17,5													
16	СКН-18	17,4	0,2	6,9	—	1,0	—	0,3	10,4	0,6	0,4	—	—	30	151
	СКН-26	17,4													

На рис. 3, *a* приведены зависимости  $R_{xy}$  для полосы  $1403 \text{ см}^{-1}$ , полученные в работе [16], а также  $b_e^{-1}$  — обратного значения показателя способности к ориентации от времени выдержки эластомера в деформированном ( $\epsilon=400\%$ ) состоянии. Измерения  $b_e$  проводили на образцах с различным временем предварительной выдержки в деформированном состоянии. Как видно из рис. 3, *a*,  $R_{xy}$  вначале возрастает, достигая при нормальных условиях через 1–2 суток максимума, а затем убывает, достигая на 4–5-е сутки исходного значения. Данные, полученные методами релаксационной спектроскопии, показывают, что это время соответствует  $\tau_{\lambda_3}=4,8 \cdot 10^5$  — времени релаксации наиболее крупных микроблоков группы медленных  $\lambda$ -процессов физической релаксации.

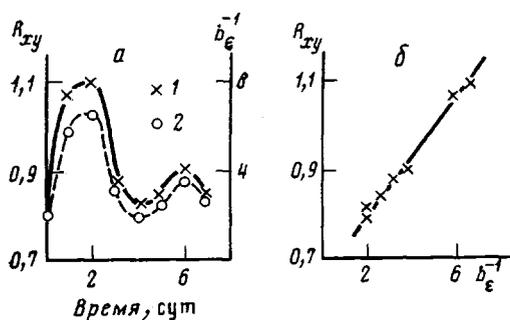


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость дихроичного отношения  $R_{xy}$  для частоты  $1403 \text{ см}^{-1}$  и показателя  $b_e^{-1}$  от времени выдержки (*a*) и взаимосвязь  $R_{xy}$  и  $b_e^{-1}$  (*b*) для эластомера 7 из СКД, деформированного при  $20^\circ$ ,  $\epsilon=400\%$

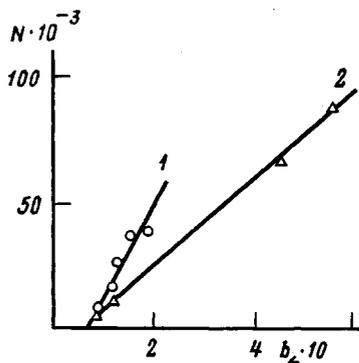


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость долговечности при многократном растяжении от  $b_e$  эластомеров 8–12 из СКН-40 (1) и эластомеров 13–16 из смеси СКН-18 и СКН-26 (2). Режим утомления: 1 —  $\epsilon_0=0$ ,  $\epsilon_a=75\%$ ; 2 —  $\epsilon_0=\epsilon_a=25\%$

Максимальным  $R_{xy}$  и достигнутой ориентации соответствует минимальное значение показателя  $b_e$  — способности к дальнейшей ориентации при дополнительной деформации эластомера. Этому моменту соответствует перемещение микроблоков как псевдодискретных частиц, что и фиксируется на электронно-микроскопических снимках [16]. Далее во времени происходит разрушение и перестройка микроблоков путем отрыва и прилипания сегментов, что приводит к спаду  $R_{xy}$ , т. е. к разориентации микроблоков и возрастанию  $b_e$ . При  $t=\tau_{\lambda_3}$  релаксация микроблоков завершается, а значение  $b_e$  приближается к исходному, т. е. микроблоки вновь готовы к участию в процессах ориентации. Данные рис. 3, *b* подтверждают тот факт, что  $R_{xy}$  находится в обратной зависимости от  $b_e$ . Итак, данные релаксационной и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что предлагаемые показатели  $b_e$  и  $b_e^{-1}$  характеризуют способность эластомеров к молекулярной ориентации, которая определяется не только быстрыми  $\alpha$ -процессами, но и  $\lambda$ - и  $\phi$ -процессами медленной стадии физической релаксации.

**Молекулярная ориентация и усталостная выносливость.** Воздействие динамических нагрузок — широко распространенный фактор эксплуатации изделий. Поэтому исследования причин, определяющих долговечность эластомеров в режиме утомления, сравнительно многочисленны и обобщены, например, в работах [18, 19]. Однако ряд важнейших вопросов остается нерешенным. Например, некоторые ингредиенты, в том числе ПАВ, являются эффективными противоутомителями [20], хотя они и не обладают способностью к подавлению механохимических, в частности окислительных процессов, которые, согласно работе [21], определяют механизм усталостного разрушения. В то же время не все вещества, способные замедлять окисление резины, могут быть хорошими противоутомителями [22]. И, наконец, неясна роль молекулярной ориентации в наполненных эластомерах в связи с отсутствием методов ее оценки.

На рис. 4 приведены зависимости усталостной выносливости эластомеров 8—12 из СКН-40М (кривая 1) и 13—16 из смеси СКН-18 и СКН-26 (кривая 2) от показателя ориентации  $b_0$ . Эластомеры 8—12 различаются по типу или содержанию наполнителя, а эластомеры 13—16 по содержанию наполнителя и смеси анионоактивных ПАВ типа сульфолов. Данные рис. 4 свидетельствуют о том, что независимо от причин облегчения молекулярной ориентации, с увеличением  $b_0$  возрастает  $N$  — число циклов до разрушения эластомеров. Аналогичные зависимости получены и для других исследованных эластомеров.

В работе [20] методом ИК-спектроскопии исследовано влияние ПАВ на изменение структуры в процессе утомления некоторых эластомеров из СКН-40М, которые исследованы и в данной работе (рис. 4, кривая 1). Было показано, что эластомеры после модификации ПАВ намного меньше подвержены процессам окисления при воздействии динамических нагрузок. Этот результат, а также анализ данных, представленных на рис. 3 и 4, позволяют заключить, что эффективность различных ингредиентов в качестве противоутомителей зависит от их способности ускорять физические процессы релаксации и облегчать молекулярную ориентацию. В противном случае незавершенность релаксационных процессов обуславливает появление остаточных внутренних напряжений, приводящих к разрыву полимерных молекул и накоплению новых химических группировок. Таким образом, долговечность эластомеров в режиме утомления определяется процессами молекулярной ориентации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маргенов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 93.
2. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968, с. 215.
3. Цветков В. Н., Эскина В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 716.
4. Трапезникова О. Н., Новикова Г. Е., Минакова С. В. Оптика и спектроскопия, 1961, т. 11, с. 353.
5. Баргенов Г. М., Аюпян Л. А. Высокомолек. соед., Б, 1970, т. 12, № 5, с. 395; *Plaste und Kautschuk*, 1969, В. 16, № 9, S. 655.
6. Аюпян Л. А., Аврущенко Б. Е., Баргенов Г. М. А. с. 322695 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1971, № 36, с. 143.
7. Аюпян Л. А., Овруцкая Н. А., Никифоров В. П. А. с. 657314 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1979, № 14, с. 174.
8. Аврорин В. В., Овруцкая Н. А., Русанов А. И. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 5, с. 957.
9. Баргенов Г. М., Аюпян Л. А. Физ.-хим. механика материалов, 1969, т. 5, № 6, с. 670.
10. Fox H. W., Zisman W. A. *J. Colloid Sci.*, 1952, v. 7, № 4, p. 428.
11. Пятаков А. П., Никитин О. В. Каучук и резина, 1973, № 2, с. 44.
12. Баргенов Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 288.
13. Good R. J., Kvikstad J. A., Baily W. O. *Appl. Polymer Symp.*, 1971, № 6, p. 153.
14. Русанов А. И., Овруцкая Н. А., Аюпян Л. А. Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 6, с. 1250.
15. Русанов А. И. Коллоидн. ж., 1977, т. 39, № 4, с. 704.
16. Нельсон К. В., Ткаченко Г. Т., Ионина Н. В. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 3, с. 178.
17. Flournoy P. A., Schaffers W. J. *Spectrochim. Acta*, v. 22, № 1, p. 5, 15.
18. Зуев Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980, с. 288.
19. Лукомская А. И., Евсградов В. Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. М.: Химия, 1975, с. 357.
20. Аюпян Л. А., Овруцкая Н. А., Плехогкина М. М. Каучук и резина, 1979, № 10, с. 36.
21. Кузьминский А. С. Каучук и резина, 1969, № 11, с. 3.
22. Ангерт Л. Г. В кн.: Справочник резинщика/Под ред. Захарченко П. И. М.: Химия, 1960, с. 324.

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

Поступила в редакцию  
4.V.1981

**ANISOTROPY OF WETTING AND CAPACITY TO MOLECULAR  
ORIENTATION AT DEFORMATION OF ELASTOMERS**

*Akopyan L. A., Ovrutskaya N. A., Bartenev G. M.*

**S u m m a r y**

The capacity of elastomers to molecular orientation under the action of strains or stresses is evaluated basing on the effect of the anisotropy of wetting of strained elastomers. The introduced orientation index describes the change of the structure of elastomers being the result of the strain and evaluated by IR-spectroscopy and relaxational spectrometry methods. The relation of the capacity to molecular orientation not only with fast, but also with slow processes of physical relaxation is shown. The durability of elastomers in fatigue regime depends only on the processes of molecular orientation which should be taken into account at the development of new materials and choice of «antifatigue agents».