

УДК 541.64:539(19+3)

**РЕЛАКСАЦИОННЫЙ  $\phi$ -ПЕРЕХОД В НАПОЛНЕННЫХ  
ПОЛИМЕРАХ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ЧАСТИЦ  
АКТИВНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

*Бартенев Г. М.*

Предложена теория  $\phi$ -процесса релаксации в наполненных эластомерах исходя из определенных представлений о тепловом движении частиц наполнителя. По данным релаксационной спектрометрии, для эластомеров (бутадиен-стирольного и изопренового), наполненных активным техническим углеродом ПМ-100, рассчитаны линейные размеры частиц наполнителя. Полученные результаты согласуются с прямым определением размеров частиц наполнителя на электронном микроскопе.

Наполненные полимеры представляют собой системы со сложной структурой, которая приводит к различным релаксационным явлениям [1—8]. Наполненные эластомеры характеризуются в высокоэластическом состоянии двумя релаксационными переходами, обусловленными присутствием активного наполнителя. Первый низкотемпературный переход (так называемый  $\alpha'$ -процесс) связан с сегментальной подвижностью в межфаз-

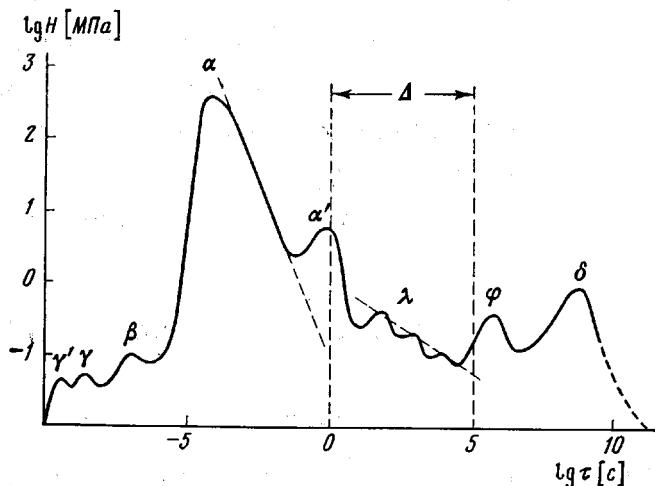


Рис. 1. Непрерывный спектр времен релаксации, характерный для сплошного и наполненного полимера в высокоэластическом состоянии.  $\Delta$  — экспериментальное «окно» наблюдения релаксации

ных слоях полимера, адсорбированного на активном наполнителе. Он проявляется несколько выше области стеклования и характеризуется более высокой энергией активации, чем  $\alpha$ -процесс релаксации, ответственный за стеклование. Второй высокотемпературный переход (так называемый  $\phi$ -процесс) объясняется подвижностью частиц активного наполнителя. Соответственно для непрерывного спектра времен релаксации (рис. 1) при введении активного наполнителя возникают два новых максимума —  $\alpha'$  и  $\phi$ .

В данной работе предлагается теория  $\phi$ -процесса релаксации на основе представлений о молекулярной подвижности частиц активного наполнителя в полимерной матрице. Рассматривается подсистема частиц активного наполнителя, образующих суперсетку, в которой узлами служат

частицы наполнителя. Частицы наполнителя в местах активных коагуляционных центров [9–14] склеены с полимерными цепями и, таким образом, представляют собой объемные полифункциональные адсорбционные узлы молекулярной сетки. При тепловом движении частиц активного наполнителя происходит отрыв цепей от активных центров частицы и перемещение ее в новое положение. При этом происходит релаксация напряжения.

Релаксационный  $\varphi$ -процесс характеризуется соответствующим дискретным временем релаксации, занимающим положение между временем химической релаксации и временами релаксации  $\lambda$ -процессов в дискретном спектре времен релаксации полимера. Методами релаксационной спектрометрии [8] может быть выделен  $\varphi$ -процесс и определено его время релаксации  $\tau$ , температурная зависимость которого подчиняется известной формуле

$$\tau = Be^{U/kT}, \quad (1)$$

где  $U$  – энергия активации  $\varphi$ -процесса,  $B$  – коэффициент, зависящий от размеров кинетических единиц (частиц наполнителя) и характера взаимодействия их с полимерной матрицей. По смыслу величины  $\tau$ ,  $U$  и  $B$  в уравнении (1) относятся к их наивероятным значениям, так как времена релаксации  $\varphi$ -процесса имеют некоторое распределение ( $\varphi$ -максимум на рис. 1). Поэтому  $\tau$ ,  $U$  и  $B$  соответствуют наиболее вероятному значению в этом распределении.

В отличие от неконцентрированных коллоидных систем с маловязкой жидкой средой (вода, органические жидкости), где тепловое движение частиц дисперсной фазы представляет собой броуновское движение, в наполненных эластомерах (полимерно-коллоидных системах) характер их теплового движения иной. Частица наполнителя, находясь в вязкоупругой среде – полимерной матрице – совершает тепловые колебания с собственной частотой  $v_0$  и периодом колебаний  $\theta$ . Вследствие тепловых флуктуаций время от времени частица перемещается малыми скачками в соседние положения равновесия. В отличие от низкомолекулярных систем колебательно-поступательный характер теплового движения частиц в полимерной коллоидной системе наблюдается при любых концентрациях дисперсной фазы, так как частицы находятся в упругой среде – полимерной матрице.

Из теории колебаний следует, что частота собственных колебаний  $v_0$  частицы с массой  $m$  равна

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}},$$

где в нашем случае  $v_0$  – частота тепловых колебаний частицы наполнителя около положения равновесия,  $K$  – силовой коэффициент, зависящий от упругих свойств матрицы и размеров частиц. Для периода колебаний  $\theta$  имеем

$$\theta = 2\pi \sqrt{\frac{m}{K}} \quad (2)$$

Квазиупругая сила  $f=Kx$ , где  $x$  – смещение частицы при колебаниях, создается упругостью полимерной матрицы между частицами. При их смещении происходит деформация, вызывающая напряжение  $\sigma$  в слое полимера между двумя частицами, отсюда квазиупругая сила  $f=2sc$ , где  $s$  – поперечное сечение частицы, а удвоенное значение произведения  $sc$  связано с тем, что при смещении частицы слева в матрице происходит растяжение, а справа – сжатие.

В дальнейшем форма частиц будет приниматься сферической, что соответствует форме первичных частиц технического углерода, применяемого в качестве активного наполнителя (рис. 2). Поэтому  $s=\pi a^2/4$ , где  $a$  – размер (диаметр) частицы, а объем частицы  $V=\pi a^3/6$ .

В дальнейшем для упрощения расчетов принимается, что в рассматриваемой модели наполненного эластомера все частицы имеют одинаковое

значение  $a$  (равное наиболее вероятному значению размеров частиц в реальном материале). Частицы распределены равномерно по объему полимера, поэтому расстояния  $a_0$  (рис. 2) между центрами частиц одинаковы (равны наивероятным расстояниям в реальном материале). Приблизительно можно записать  $a_0^3 n_0 = 1 \text{ см}^3$ , где  $n_0$  — число частиц в  $1 \text{ см}^3$  наполненного эластомера, отсюда  $a_0 = n_0^{-1/3}$ .

Если  $\kappa$  — объемная доля наполнителя, то  $n_0 = \kappa/V = 6\kappa/\pi a^3$  и  $a_0 = a(\pi/6\kappa)^{1/3}$ . Пусть  $h_0$  — среднее расстояние между поверхностями двух частиц (эффективная толщина слоя полимера между частицами) меньшее, чем расстояние между их центрами. Запишем  $h_0 = a_0 - \alpha a$ , где  $\alpha$  — коэффициент ( $\alpha < 1$ ), который можно определить из условия, что при плотной упаковке шаров объемная доля (их концентрация)  $\kappa = 0,74$ . При этом все частицы касают-

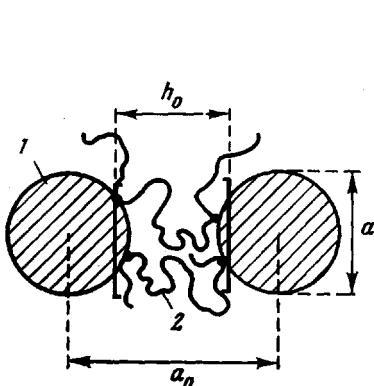


Рис. 2

Рис. 2. Схема взаимодействия частиц наполнителя в эластомере: 1 — частица наполнителя, 2 — полимерная цепь, находящаяся в сцеплении (на активных центрах) с двумя соседними частицами;  $a$  — диаметр частицы,  $a_0$  — расстояние между центрами частиц,  $h_0$  — эффективная толщина слоя полимера между частицами

Рис. 3. Зависимость между логарифмом времени релаксации и обратной температурой для двух сшитых эластомеров, наполненных техническим углеродом ПМ-100 (20 об. %): 1 — бутадиен-стирольный эластомер СКС-30 АРКМ-15, 2 — изопреновый эластомер СКИ-3

ся друг друга, и, следовательно, эффективная толщина слоя полимера  $h_0 = 0$ . Этому условию соответствует  $\alpha = 0,9$ , отсюда получим

$$h_0 = a \left[ \left( \frac{\pi}{6\kappa} \right)^{1/3} - 0,9 \right] \quad (3)$$

Силовой коэффициент  $K$  можно найти, если известен модуль упругости  $E$ . Если для малых деформаций напряжение  $\sigma = E\varepsilon$ , где  $\varepsilon$  — деформация ( $\varepsilon = x/h_0$ ), то квазиупругая сила, действующая на частицу, равна

$$f = Kx = 2s\varepsilon = 2sE(x/h_0)$$

Следовательно,  $K = 2sE/h_0 = \pi a^2 E / 2h_0$ .

Подставив в формулу (2) значение  $K$  и массы частицы  $m = \rho V$ , где  $\rho$  — плотность наполнителя, получим

$$\theta = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} a \sqrt{\rho/E} \left[ \left( \frac{\pi}{6\kappa} \right)^{1/3} - 0,9 \right]^{1/2} \quad (4)$$

Найдем теперь модуль упругости  $E$  исходя из статистической теории растяжения полимерной цепи.

Адсорбируясь на активных центрах частиц, макромолекулы образуют узлы, между которыми находятся отрезки цепей. При смещении частицы

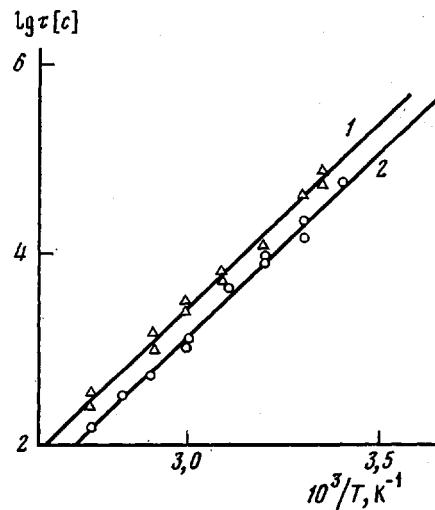


Рис. 3

цепи, находящиеся впереди ее, сжимаются, а позади — растягиваются. В результате возникает упругая сила  $f_1$ , действующая на частицу. В отсутствие смещения ( $h=h_0$ )  $f_1=0$ . Статистическая теория [15] приводит к следующему уравнению для силы  $f_1$ , действующей на отдельную цепь (учитывая, что при  $h=h_0$  цепь находится в равновесном состоянии и  $f_1=0$ ):

$$f_1 = \frac{3kT}{nl^2}(h-h_0),$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $l$  — длина сегмента,  $n$  — число сегментов в цепи,  $h$  — длина цепи в деформированном состоянии. Так как  $\sqrt{nl^2}$  — средняя квадратичная длина цепи в недеформированном состоянии, то по смыслу она равна  $h_0$ , поэтому

$$f_1 = \frac{3kT}{h_0} \left( \frac{h}{h_0} - 1 \right) = \frac{3kT}{h_0} (\lambda - 1),$$

где  $\lambda$  — кратность растяжения. Если  $N_1$  — число цепей, связывающее две частицы, то квазиупругая сила, действующая на частицу

$$f = \frac{3N_1 k T}{h_0} (\lambda - 1),$$

а напряжение  $\sigma=f/s$  и, следовательно, модуль упругости  $E=d\sigma/d\lambda$ , т. е.

$$E = 3NkT/h_0, \quad (5)$$

где  $N=N_1/s$  — число цепей, находящихся в сцеплении с единицей поверхности активного наполнителя.

После подстановки формула (4) принимает вид

$$\theta = \frac{2\pi}{3} \gamma \rho a^{\frac{1}{n}} \frac{\left[ \left( \frac{\pi}{6\lambda} \right)^{\frac{1}{n}} - 0,9 \right]}{\sqrt{NkT}} \quad (6)$$

Сегменты эластомеров состоят из пяти-десяти звеньев, что в среднем соответствует длине сегмента  $l=3 \cdot 10^{-9}$  м. При адсорбции цепи на активном центре сцепление с поверхностью активного наполнителя происходит на элементарной площадке  $s_0$ , занимаемой сегментом (акты сцепления и отрыва цепей происходят сегментами). Так как поперечные размеры сегмента для эластомеров соответствуют межмолекулярному расстоянию ( $\sim 0,5$  нм),  $s_0 \approx 0,5$  нм  $\cdot 3,0$  нм  $= 1,5$  нм $^2 = 1,5 \cdot 10^{-18}$  м $^2$ . Активность наполнителя определяется числом активных центров  $n_a$  на единице поверхности. Для самого активного наполнителя максимально возможное число активных центров равно  $1 \text{ м}^2 / s_0 = 6,6 \cdot 10^{17}$  (на 1 м $^2$ ). Число цепей  $N$  для такого наполнителя равно  $n_a$ , поэтому  $N = 6,6 \cdot 10^{17}$  (на 1 м $^2$ ).

Сравним теперь полученные результаты с экспериментальными данными для двух эластомеров, наполненных одним из самых активных наполнителей (технический углерод ПМ-100). В работах [5, 6, 16] приведены данные для дискретного спектра бутадиен-стирольного эластомера СКС-30 АРКМ-15 [5] и изопренового эластомера СКИ-3 [6, 16], наполненных техническим углеродом ПМ-100 с  $\chi=0,2$  (20 об. %). Плотность этого техуглерода в частицах  $\rho=1,86$  г/см $^3$ .

На рис. 3 приведены уточненные данные по температурной зависимости времени релаксации τφ-процесса для обоих эластомеров. Значение τ определяли как из спектров времен релаксации, так и из спектров внутреннего трения. В соответствии с уравнением (1) из наклона прямых рис. 3 определяли энергию активации  $U$ , а из отрезков, отсекаемых на оси  $1/T=0$ , коэффициенты  $B$ . Для бутадиен-стирольного эластомера  $U=-75,7$  кДж/моль и  $B=0,35 \cdot 10^{-8}$  с, а для изопренового эластомера  $U=-75,3$  кДж/моль и  $B=0,25 \cdot 10^{-8}$  с.

По физическому смыслу коэффициент  $B$  в формуле (4) — период колебания частицы  $\theta$ . Поэтому, исходя из уравнения (6), можно рассчитать линейные размеры частиц наполнителя  $a$

$$a = \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{B^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{(NkT)^{\frac{1}{2}}}{\left[ \left( \frac{\pi}{6\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} - 0,9 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

Подставляя указанные выше значения  $\rho$ ,  $\alpha$  и  $N=6,6 \cdot 10^{17}$  м<sup>2</sup>,  $T=320$  К (среднее значение температуры в исследуемом интервале, рис. 3), постоянной Больцмана  $k=2,37 \cdot 10^{-23}$  Дж/град, получим  $a=1,16 \cdot B^{\frac{1}{2}}$ . Из значений  $B$  для СКС-30 АРКМ-15 имеем  $a=2,7 \cdot 10^{-8}$  м, для СКИ-3  $a=2,15 \cdot 10^{-8}$  м.

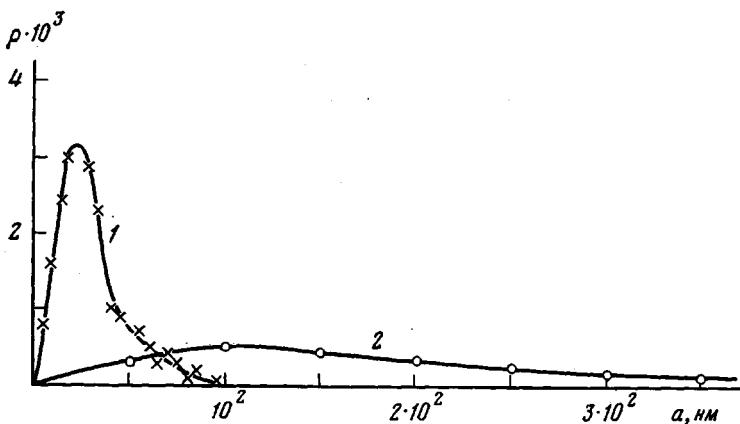


Рис. 4. Кривые распределения размеров частиц технического углерода ПМ-100: 1 — частицы в сшитом эластомере СКИ-3; 2 — агрегаты частиц исходного ПМ-100, диспергированного в растворителе коллоидия в этил-акетате ( $a$  — линейный размер частиц,  $\rho(a)$  — функция распределения)

Модуль упругости, рассчитанный по формуле (5),  $E=80$  МН/м<sup>2</sup>. Это значение модуля по порядку величины близко к модулю высокой эластичности эластомеров.

В работе [16] исходя из менее точной оценки линейных размеров частиц техуглерода ПМ-100 по данным для коэффициента  $B$  (СКИ-3) было показано, что непосредственное измерение размеров частиц в электронном микроскопе приводило приблизительно к тем же результатам. Сравним полученные в этой работе более точные данные для техуглерода ПМ-100.

На рис. 4 приведены кривые распределения частиц техуглерода в сшитом эластомере СКИ-3 и агрегатов частиц в исходном техуглероде ПМ-100, диспергированном в растворителе. Из электронно-микроскопических снимков видно, что агрегаты частиц состоят из тех же частиц, которые наблюдаются в наполненном эластомере. Из рис. 4 (кривая 1) следует, что наиболее вероятное значение размера частиц  $a=2,3 \cdot 10^{-8}$  м. Это значение соответствует рассчитанному из данных релаксационной спектрометрии. Природа энергии активации ф-процесса требует отдельного рассмотрения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бартенев Г. М., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 922.
- Лялина Н. М., Бартенев Г. М. Колloidн. ж., 1972, т. 34, № 3, с. 358.
- Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1450.
- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
- Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Алексеев В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1020.
- Бартенев Г. М., Горелова И. Л., Журин В. Д. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2110.
- Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М. Колloidн. ж., 1978, т. 40, № 1, с. 3.

8. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 289 с.
9. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. М., 1972.
10. Ребиндер П. А. В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966, с. 3.
11. Толстая С. Н. В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 348.
12. Никитина О. В., Лежнев Н. Н., Киселев В. Ф. В кн.: Производство и свойства углеродных саж. Омск: Зап.-Сиб. кн. изд-во. Омск. отд-ние, 1972, с. 70.
13. Якухина К. А., Красильникова М. К., Лежнев Н. Н., Чириков В. В. В кн.: Производство и свойства углеродных саж. Омск: Зап.-Сиб. кн. изд-во. Омск. отд-ние, 1972, с. 56.
14. Лежнев Н. Н. ЖВХО им. Менделеева, 1968, т. 13, № 1, с. 60.
15. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. М.: Химия, 1976. 288 с.
16. Бартенев Г. М., Горелова И. Л., Чалых А. Е. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 2, с. 210.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18.III.1981

**RELAXATIONAL  $\varphi$ -TRANSITION IN FILLED POLYMERS  
AND MOLECULAR MOBILITY OF PARTICLES OF ACTIVE FILLER**

*Bartenev G. M.*

**S u m m a r y**

The theory of  $\varphi$ -process of relaxation in filled elastomers is preposed on the basis of some concepts about the heat motion of filler particles. From the data of relaxational spectrometry for elastomers (butadiene-styrene and isoprene) filled by active technical carbon PM-100 the linear dimensions of filler particles are calculated. These results are in agreement with direct determination of dimensions of filler particles with the aid of electronic microscope.