

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД
НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ**

Стогова Е. П., Бартенев Г. М.

Изучено влияние давления (до 30 МПа) воздуха при 30–130° на релаксационные свойства бутадиен-метилстирольного эластомера. Повышение давления приводит к замедлению физической релаксации и к некоторому повышению энергии активации, связанному с увеличением межмолекулярного взаимодействия и с уменьшением свободного объема. Химическая релаксация в воздушной среде повышенного давления ускоряется, а энергия активации снижается, что обусловлено интенсификацией термоокислительных процессов вследствие увеличения концентрации растворенного кислорода в эластомере.

Релаксационные процессы в полимерах, связанные с тепловым движением элементов структуры, условно разделены на две группы, определяющие соответственно быструю и медленную стадии релаксации [1]. Медленная и быстрая стадии имеют различную природу. Быстрая стадия релаксации связывается главным образом с α -процессом, т. е. с сегментальной подвижностью и ответственна при понижении температуры за стеклование полимера. Следующая за быстрой медленная стадия обусловлена так называемыми λ -процессами и объясняется молекулярной подвижностью физических узлов сетки эластомера, представляющих собой упорядоченные микроблоки надмолекулярной структуры. К медленным процессам релаксации относится также и химическая релаксация. В целом медленная стадия релаксации напряжения в пределах линейной вязкоупругости может быть описана суммой экспонент, соответствующих дискретному спектру времен релаксации $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$.

$$\sigma = \varepsilon E(t) = \varepsilon \sum_{i=1}^n E_i e^{-t/\tau_i},$$

где ε — заданная деформация, t — время, $E(t)$ — релаксирующий модуль, E_i — вклады отдельных релаксационных процессов, τ_i — дискретные времена релаксации релаксационного спектра. При этом времена τ_i зависят от температуры по известной формуле молекулярной физики

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT},$$

где U_i — энергия активации i -го процесса; B_i — постоянная, тем большая по величине, чем больше размеры кинетической единицы; T — абсолютная температура.

Известны исследования [2] влияния давления жидкых инертных сред на релаксационные процессы в спищих эластомерах. Показано, что гидростатическое давление до 90 МПа уменьшает скорость протекания λ - и δ -процессов релаксации. Такое явление объясняется уменьшением свободного объема эластомера. Влияние давления газообразных сред исследовано только для области химической релаксации [3]. Установлено, что давление газообразной кислородсодержащей среды ускоряет накопление остаточной деформации в спищих эластомерах вследствие химического течения. При этом переход от атмосферного давления 0,1 МПа к высокому давлению приводит к тому, что время химической релаксации существенно снижается. В инертной среде скорость химического течения мала и соответственно время химической релаксации, определенное по кинетике накопления остаточной деформации, больше, чем в среде, содержащей

кислород. Данные о влиянии давления газообразных сред на медленную физическую релаксацию отсутствуют. Кроме того, химическая релаксация напряжения непосредственно не исследовалась, а о ее протекании судили косвенно по накоплению остаточной деформации [3]. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние давления газообразной среды на медленную физическую и химическую релаксацию непосредственно методом релаксации напряжения.

Исследовали спицый бутадиен-метилстирольный эластомер СКМС-10. В качестве вулканизующего агента использовали серу, взятую из расчета 2 вес.ч. на 100 вес.ч. эластомера. Химическое сшивание проводили при 150° в течение 40 мин. Начальный высокоэластический модуль исследуемого материала при 20° равен $E(0)=2,6$ МПа, а равновесный $E_{\infty}=2,3$ МПа. Выбор бутадиен-метилстирольного эластомера в качестве исследуемого полимера обусловлен широким применением резин на его основе в уплотнительных деталях.

Исследования релаксационных свойств эластомера проводили в воздушной среде под давлением от 0,1 до 30 МПа в интервале температур 30–130°. Длительные изотермы релаксации напряжения получали на автоматическом релаксометре при деформации сжатия 20% (в области линейной вязкоупругости). Известно, что с уве-

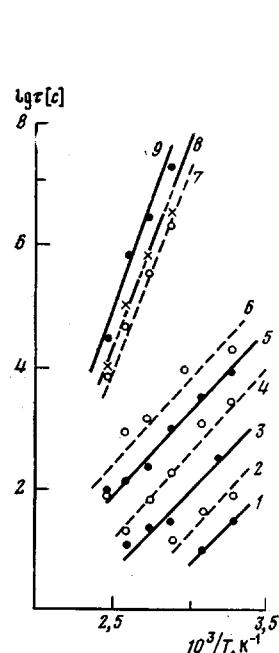


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость времен релаксации дискретного спектра спицового эластомера СКМС-10 от обратной температуры, полученного при атмосферном давлении (1, 3, 5, 9), давлении воздуха 5 (8) и 30 МПа (2, 4, 6, 7). Значения τ , относятся к λ_1 - (1, 2), λ_2 - (3, 4) и λ_3 -процессам физической релаксации (5, 6) и к δ -процессам химической релаксации (7–9)

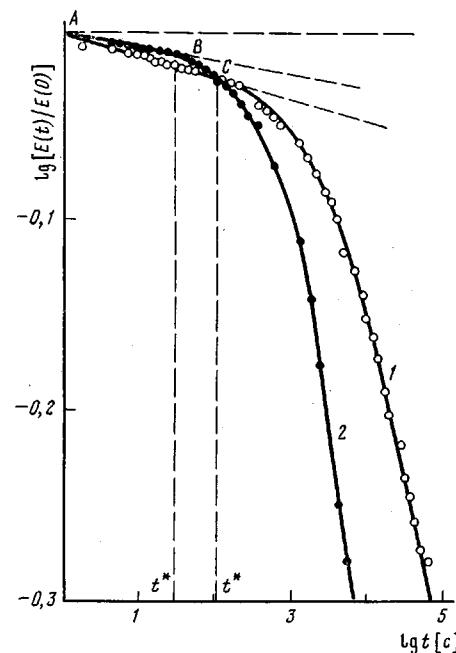


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы релаксирующего модуля $E(t)$ спицового эластомера СКМС-10 в воздушной среде при 130° и давлении 0,1 (1) и 30 МПа (2). $E(0)$ – начальное значение релаксирующего модуля (при $lg t=0$)

личением давления газообразной среды увеличивается количество сорбированного полимером газа [4, 5]. Поэтому подготовка образцов заключалась в предварительной выдержке их в недеформированном состоянии под выбранным давлением. Образец насыщали газом до равновесного состояния.

Влияние давления воздуха на релаксацию исследовали по изменению дискретного спектра времен релаксации. Метод определения спектра времен релаксации [1] основан на допущении о том, что реальная релаксация напряжения состоит из суммы отдельных релаксационных процессов.

Обработка экспериментальных данных показала, что релаксирующий модуль $E(t)$ при давлении 0,1 МПа описывается тремя λ -процессами и δ -процессом химической релаксации. Энергия активации (рис. 1) для λ -процессов одинакова и равна 50 кДж/моль. Предэкспоненциальные ко-

эффициенты для λ_1 - $, \lambda_2$ - $, \lambda_3$ -процессов соответственно равны: $B_1=6\cdot10^{-6}$, $B_2=6,8\cdot10^{-7}$, $B_3=1,36\cdot10^{-5}$ с. Энергия активации четвертого процесса составляет 134 кДж/моль, а $B_4=1,4\cdot10^{-12}$ с, что соответствует δ -процессу химической релаксации и сравнимо с данными Тобольского [6].

Изотерма релаксирующего модуля вулканизата из СКМС-10, полученная в условиях, когда давление воздуха составляло 30 МПа, также описывается суммой четырех экспонент. Энергия активации λ -процессов релаксации составляет 55 кДж/моль. Значения предэкспоненциальных коэффициентов B_i в этом случае оказались равными: $B_1=8,4\cdot10^{-8}$, $B_2=8,5\cdot10^{-7}$, $B_3=2,4\cdot10^{-5}$ с. Для химической релаксации ($i=4$) энергия активации стала равна 126 кДж/моль, значение предэкспоненциального коэффициента B_4 осталось неизменным.

Из полученных данных следует, что с увеличением давления воздуха медленная физическая релаксация замедляется, времена релаксации

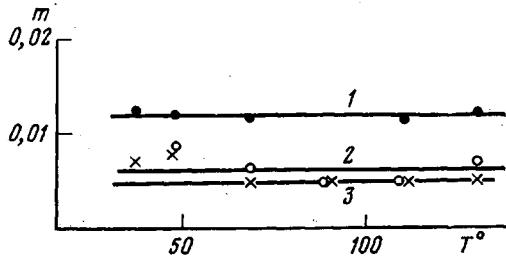


Рис. 3

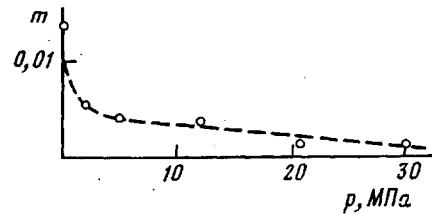


Рис. 4

Рис. 3. Инвариантность показателя степени m от температуры для спицового эластомера СКМС-10 при давлениях воздуха 0,1 (1), 5 (2) и 30 МПа (3)

Рис. 4. Зависимость показателя степени m от давления воздуха для спицового эластомера СКМС-10

λ -процессов возрастают, соответственно этому их энергия активации увеличивается с 50 до 55 кДж/моль и несколько возрастают предэкспоненциальные коэффициенты B_i . В отличие от этого химическая релаксация в среде воздуха повышенного давления ускоряется. При этом времена химической релаксации уменьшаются, энергия активации δ -процесса снижается, и размер кинетической единицы, которая включает в себя попеченную химическую связь, не изменяется с повышением давления ($B_4=\text{const}$).

В работе [7] было показано, что сумма экспонент медленной стадии физической релаксации может быть приблизительно выражена степенной зависимостью вида $E(t)=C_0 t^{-m}$, где C_0 – определяется начальным модулем упругости $E(0)$ (при $t=1$ с), а показатель m – наклоном линейного участка (m характеризует скорость λ -процессов релаксации).

Полученные результаты по влиянию давления воздуха на релаксационные процессы подтверждаются кривыми релаксации модуля при давлении воздуха 0,1 и 30 МПа и температуре 130° (рис. 2). Кривые релаксации в начальной стадии имеют линейные участки АВ и АС, т. е. действительно описываются степенной зависимостью.

Инвариантность показателя m от температуры наблюдается для всех исследованных давлений воздуха (0,1, 5 и 30 МПа (рис. 3)). При переходе к большим давлениям (рис. 4) скорость λ -релаксации, выражаемая как $dE(t)/d \lg t = -m$, замедляется, и m уменьшается от $1,25\cdot10^{-2}$ до $0,6\cdot10^{-2}$, что согласуется с вышеприведенными данными для λ -процессов релаксации. Временная область протекания λ -релаксации с повышением давления уменьшает свои границы. Границчная точка t^* проявления λ -процессов релаксации при давлении воздуха 30 МПа смещается в сторону более коротких времен (рис. 2).

Ранее было показано [8], что влияние давления на релаксацию полимеров связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия вследствие уменьшения свободного объема и повышения концентрации межмолекулярных связей. Отрицательная роль больших давлений в технологии

пластмасс отмечена в работе [9]. Выяснено, что при повышении давления уменьшается молекулярная подвижность и повышается температура стеклования полимера. Полученные нами результаты по влиянию давления воздуха на медленную физическую релаксацию можно объяснить, очевидно, также с точки зрения концепции свободного объема. Что же касается ускорения химической релаксации, то ее можно объяснить повышением роли окислительных процессов, приводящих к разрыву полисульфидных связей.

Противоположное влияние давления газообразных сред на физическую и химическую релаксацию заключается в следующем. Кинетической единицей, определяющей химическую релаксацию, является группа атомов, образующих химическую поперечную связь. Разрыв поперечных полисульфидных связей при повышенном давлении воздуха происходит быстрее, чем при атмосферном давлении вследствие увеличения количества растворенного воздуха и соответственно концентрации кислорода.

Повышение давления приводит к уменьшению свободного объема, к увеличению времен релаксации, а следовательно, к уменьшению скорости медленных физических процессов релаксации. Высокое давление способствует образованию более крупных упорядоченных микрообластей, а следовательно, увеличению значений коэффициентов B_i и возрастанию τ_i . Некоторое повышение энергии активации U_i свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия в эластомере по мере увеличения давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Свойства и структура эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
2. Бартенев Г. М., Кузнецова И. А. Механика полимеров, 1974, с. 453.
3. Бартенев Г. М., Ребизова В. Г., Косенкова А. С., Кардаш В. С. Механика полимеров, 1973, с. 552.
4. Ребизова В. Г., Стогова Е. П., Бартенев Г. М., Косенкова А. С. Изменение свойств резин при длительном воздействии газообразных сред под повышенным давлением. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 28 с.
5. Кузнецова И. А., Кленова Т. С., Косенкова А. С., Бартенев Г. М. Каучук и резина, 1979, № 8, с. 34.
6. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. 324 с.
7. Бартенев Г. М., Сидорова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, т. 20, № 10, с. 740.
8. Шишкин Н. И., Новак И. И. Ж. тех. физ., 1953, т. 23, № 9, с. 1485.
9. Аржаков С. А., Слонимский Г. М., Штаркман Б. П., Каргин В. А. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 12, с. 1854.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
29.V.1981

INFLUENCE OF THE PRESSURE OF GASEOUS MEDIA ON RELAXATIONAL PROPERTIES OF ELASTOMERS

Stogova Ye. P., Bartenev G. M.

Summary

The influence of the air pressure (up to 30 MPa) at 30-130° on relaxational properties of butadiene-methylstyrene elastomer has been studied. An increase of pressure results in the retardation of physical relaxation and in some enhancing of the activation energy related with the increase of intermolecular interaction and with the decrease of the free volume. The chemical relaxation is accelerated with enhancing of air pressure. The activation energy is decreased as a result of the intensification of thermooxidative processes because of the increase of the concentration of oxygen dissolved in the elastomer.