

**ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ  
СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

**Айвазов А. Б., Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.,  
Лигидов М. Х.**

Методами релаксации напряжения в эластомерах [1—5] было показано существование в области высокоэластического плато группы релаксационных процессов ( $\lambda$ -процессов), связанных с распадом и образованием различных микроблоков надмолекулярной структуры, играющих роль физических узлов молекулярной сетки эластомера. Эти процессы протекают при температурах выше температуры стеклования, при которой проявляется подвижность свободных сегментов, не входящих в упорядоченную структуру эластомера ( $\alpha$ -процесс релаксации).

В работе Ферри [6] на непрерывных спектрах, рассчитанных из данных по динамическим измерениям, наблюдали на высокоэластическом плато размытый максимум в области тех же времен, что и исследуемая нами группа  $\lambda$ -процессов. Такой же размытый максимум наблюдали авторы работы [7]. Однако природу этого максимума часто объясняют существованием физических узлов сетки в виде зацепления и перехлестов в системе перепутанных микромолекул, т. е. без флуктуационных упорядоченных надмолекулярных структур. Однако, как следует из работы [8], в действительности, узлы зацеплений маловероятны. Все эти вопросы в настоящее время изучены недостаточно.

Трудность изучения  $\lambda$ -процессов заключается в том, что при измерениях на достаточно больших частотах все эти процессы располагаются выше температуры химического разложения эластомеров, хотя они четко прослеживаются при изучении статическими методами (например, методом релаксации напряжения).

Возникает вопрос, насколько верно наблюдаемая картина соответствует реальности. Ответ на этот вопрос можно дать, исследовав эти релаксационные процессы динамическим механическим методом (метод внутреннего трения) на инфразвуковых частотах  $v \leq 1 \text{ с}^{-1}$ .

Метод внутреннего трения является одним из прямых методов идентификации тех или иных процессов релаксации. На температурной зависимости коэффициента механических потерь должны наблюдаться максимумы, соответствующие максимумам на непрерывном спектре времен релаксации, которые можно рассчитать по данным релаксации напряжения.

С большей вероятностью проявление надмолекулярных структур флуктуационного характера следует ожидать в стереорегулярных эластомерах. Поэтому нами были исследованы образцы стереорегулярного дивинилового эластомера СКД. Вулканизующая группа содержала 0,5—2 вес. ч серы, 5 вес. ч рубракса, 2 вес. ч стеарина, 0,7 вес. ч сульфениамида, 5 вес. ч окиси цинка на 100 вес. ч каучука. Вулканизацию проводили при 416К в течение 960 с и давлении 9,81 МПа. Исследование механических потерь проводили на частотном релаксометре при периодической деформации скатия в режиме вынужденных синусоидальных колебаний [9] в интервале температур 153—393К на частотах  $v_1 = 2,3 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$  и  $v_2 = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Длительные кратковременные релаксации напряжения снимали при деформации растяжения 50% в интервале температур 293—343К. Дискретные спектры времен релаксации рассчитывали методом, описанным в работе [5], непрерывные — по формулам первого приближения [10].

На рис. 1 представлены непрерывные и дискретные спектры времен релаксации исследуемых эластомеров. На непрерывном спектре ненаполненного эластомера с большим содержанием серы (рис. 1, б, в) наблюдаются четыре максимума. Непрерывный спектр эластомера с содержанием 0,5 вес. ч серы (рис. 1, а) характеризуется пятью максимумами. Из рис. 1 также видно, что дискретные времена релаксации совпадают с

максимумами на непрерывном спектре, что несомненно свидетельствует о том, что наблюдаемые максимумы на непрерывном спектре характеризуют элементарные релаксационные процессы.

Для выяснения природы этих релаксационных процессов по данным рис. 2 была определена энергия активации по углу наклона прямых  $\lg \tau - 1/T$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, есть  $\lg B$ , где  $B$  – предэкспоненциальный коэффициент в формуле

$$\tau = B \exp(U/RT), \quad (1)$$

где  $U$  – энергия активации.

Оказалось, что для дивинилового эластомера СКД энергия активации всех процессов имеет одну и ту же величину и составляет

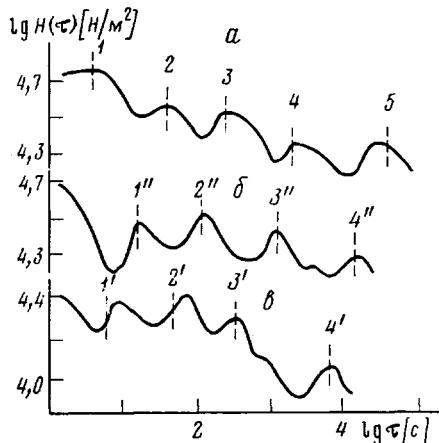


Рис. 1

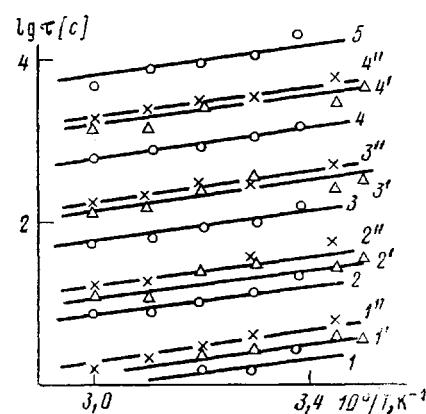


Рис. 2

Рис. 1. Непрерывные (сплошные линии) и дискретные (штриховые линии) спектры ненаполненного стереорегулярного каучука СКД с различной степенью сшивки: *а* – 100 вес. ч СКД + 0,5 вес. ч серы; *б* – 100 вес. ч СКД + 1 вес. ч серы; *в* – 100 вес. ч СКД + 2 вес. ч серы. Цифры обозначают номер дискретного времени релаксации.  $T=293$  (*а*), 299 (*б*) 298 К (*в*)

Рис. 2. Зависимость логарифма дискретного времени релаксации от обратной температуры для СКД с различной степенью сшивки (обозначения см. на рис. 1)

27 000 кДж/кмоль, что согласуется с данными работы [5]. Эти процессы относятся к  $\lambda$ -процессам релаксации.

Сопоставление энергии активации этих процессов с энергией активации вязкого течения для данного эластомера показывает, что они являются величинами одного порядка (по данным работы [5], энергия активации вязкого течения составляет 23 500 кДж/кмоль). Это свидетельствует об одной и той же природе различных релаксационных процессов.

Значения коэффициентов  $B$ , рассчитанные из данных рис. 2, для всех этих процессов приведены в таблице. Большие значения коэффициентов  $B$ , свидетельствуют о том, что этот эластомер склонен к образованию крупных упорядоченных микрообластей. Следует подчеркнуть, что для ненаполненного СКД с 0,5 вес. ч серы проявляются уже пять  $\lambda$ -процессов (рис. 2, кривые 1 – 5). Это объясняется тем, что с уменьшением степени сшивания увеличивается возможность для образования упорядоченных структур.

На рис. 3 приведены температурные зависимости коэффициента механических потерь для исследуемых эластомеров. Видно, что увеличение степени сшивания приводит к незначительному понижению фона механических потерь. Оценку энергии активации  $\alpha$ -процесса для всех исследуемых эластомеров проводили по температурному положению максимумов

механических потерь и по их смещению при изменении частоты механического воздействия. Она оказалась равной 38 000 кДж/кмоль. Для эластомеров с содержанием 0,5 и 1 вес. ч серы наблюдали мультиплетность  $\alpha$ -процесса (рис. 3, б и в). Объяснение этому факту будет приведено ниже.

В области температур  $\sim 213\text{K}$  для всех исследуемых эластомеров четко виден максимум  $\lambda_K$ , связанный с кристаллизацией [11]. С увеличением степени спшивания величина этого максимума уменьшается, что означает, что сера отнюдь не способствует кристаллизации. При уменьшении содержания серы максимум смещается в сторону низких температур, что

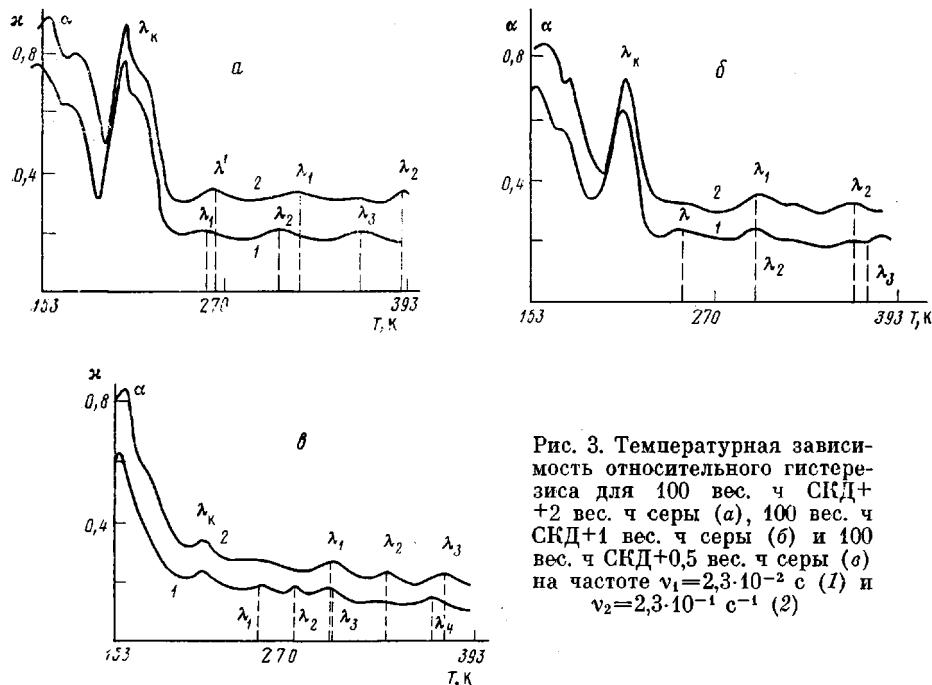


Рис. 3. Температурная зависимость относительного гистерезиса для 100 вес. ч СКД+2 вес. ч серы (а), 100 вес. ч СКД+1 вес. ч серы (б) и 100 вес. ч СКД+0,5 вес. ч серы (в) на частоте  $v_1=2,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (1) и  $v_2=2,3 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$  (2)

объясняется тем, что цепи в этом случае менее напряжены. Для объяснения наблюданной мультиплетности  $\alpha$ -процесса можно предположить, что за пик, проявляющийся при более низкой температуре, ответственна подвижность свободных сегментов в аморфной части каучука, а пик при более высокой температуре вызван движением сегментов, «адсорбированных» кристаллитами. В пользу этого свидетельствует и то, что с увеличением степени спшивания второй пик уменьшается и сводится на нет при повышении содержания серы до 2 вес. ч (рис. 3, а). Энергия активации второго процесса немного больше и составляет 44 000 кДж/кмоль (у первого 38 000 кДж/кмоль). Выше области стеклования на фоне механических потерь накладываются отдельные максимумы.

Для выяснения природы этих релаксационных процессов из формулы (1) и условия максимума [5] по данным релаксации напряжения были рассчитаны температуры, при которых должны наблюдаться  $\lambda$ -процессы. На рис. 3 штриховыми линиями показаны температуры проявления соответствующих релаксационных процессов, полученные расчетным путем. Их сравнение дает вполне удовлетворительное согласие. По смещению максимумов с изменением частоты были рассчитаны энергии активации этих процессов. Оказалось, что  $U_{\lambda_1}=27\,000 \text{ кДж/кмоль}$ , а  $U_{\alpha}=37\,000 \text{ кДж/кмоль}$ . Совпадение значений энергии активации этих процессов, рассчитанных из данных по релаксации напряжения и динамических испытаний, свидетельствует об идентичности наблюдавшихся релаксационных процессов.

Таким образом, можно утверждать, что в стереорегулярных эластоме-

рах существуют микроблоки надмолекулярной структуры, характеризующиеся одним значением энергии активации ( $U_{\lambda_i} = 27\,000$  кДж/кмоль) того же порядка, что и энергия активации вязкого течения. Это свидетельствует о том, что все процессы релаксации определяются подвижностью одних и тех же кинетических единиц-сегментов. При уменьшении степени спшивания в эластомере создаются лучшие условия для агрегации сегментов макромолекул в микроблоки надмолекулярной структуры. При изучении  $\lambda$ -процессов на больших частотах ( $\nu > 1 \text{ с}^{-1}$ ) они ведут себя как единое целое и могут проявляться выше температуры химического разложения. Оптимальными для их изучения являются частоты  $\nu \sim 0,1 \text{ с}^{-1}$ . Изучаемый

### Значения коэффициентов $B_i$ для вулканизатов каучука СКД

| $B_i, \text{ с}$ | СКД + 0,5 вес. ч серы | СКД + 1 вес. ч серы | СКД + 2 вес. ч серы |
|------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| $B_1$            | $1,8 \cdot 10^{-5}$   | $6,3 \cdot 10^{-5}$ | $5,0 \cdot 10^{-5}$ |
| $B_2$            | $1,2 \cdot 10^{-4}$   | $5,0 \cdot 10^{-4}$ | $2,0 \cdot 10^{-4}$ |
| $B_3$            | $8,7 \cdot 10^{-4}$   | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | $6,3 \cdot 10^{-4}$ |
| $B_4$            | $6,1 \cdot 10^{-3}$   | $5,2 \cdot 10^{-2}$ | $5,9 \cdot 10^{-3}$ |
| $B_5$            | $6,3 \cdot 10^{-2}$   | —                   | —                   |

эластомер СКД вследствие высокой регулярности цепей кристаллизуется при охлаждении. Уменьшение содержания серы приводит к смещению температуры максимальной скорости кристаллизации в области низких температур, при этом проявляется мультиплетность  $\alpha$ -процесса, которая объясняется подвижностью свободных и «адсорбированных» кристаллитами сегментов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 368.
2. Лялина Н. М., Бартенев Г. М. Коллоидн. ж., 1972, т. 34, № 3, с. 358.
3. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко Б. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1450.
4. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976, с. 50.
5. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 157, 175.
6. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 325.
7. Тюленев А. И., Константинов Н. П., Чижик Г. Н., Костерина Г. Н., Володин В. П.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1073.
8. Аскадский А. А., Китайгородский А. Н., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2293.
9. Айазов А. Б. Изучение релаксационных явлений в полимерных композициях: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МГПИ им. В. И. Ленина, 1970, с. 82.
10. Тобольский А. В. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964, с. 125.
11. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин, М.: Химия, 1973, с. 153.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
9.XII.1980