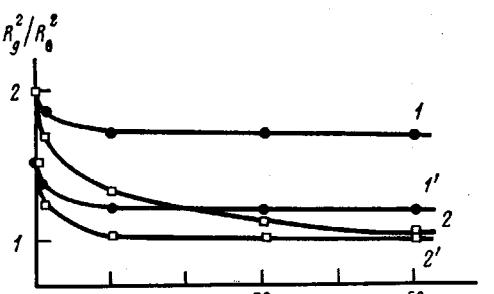


значности $\alpha(T)$ в области перехода [2]. Второй тип проверявшихся соотношений найден в работе [4]

$$\frac{1-\beta}{\beta^{1/2}} = \text{const} \left(\frac{\bar{V}}{\rho} \right)^{1/2} (1 - e^{-L\bar{V}\rho}), \quad (4)$$

где β — параметр, определяющий эффективную длину сегмента полимера, L — контурная длина полимерной цепи, ρ — плотность полимера, а $\bar{V}(T)$ в выражениях (3) и (4) — потенциал исключенного объема (уравнение 2а). На рисунке представлены результаты расчета, полученные для двух температур и для реально использовавшихся в работе [4] соотношений $x=c_H/c_D$. Как следует из рисунка, обе модели предсказывают, что проведение эксперимента в подобных условиях неизбежно должно было привести к убывающим зависимостям R_g^2 от концентрации полимера. Кроме того, видно, что модель Эдвардса [1] правильнее описывает поведение $R_g(C)$ в области больших концентраций, где, как известно, размеры полимерных клубков стремятся к невозмущенным θ -размерам. Более того, R_g сильно зависит от c даже при $T=\theta_{DH}=308$ К, т. е. в условиях, когда DH-взаимодействие скомпенсировано.

Таким образом, следует отметить, что при изучении свойств полимерных материалов в области критических температур при использовании для изотопного контрастирования фракции образца потенциал исключенного объема должен рассматриваться как двухпараметрическая функция температуры, что приводит также к его концентрационной зависимости во всем диапазоне. Это существенное обстоятельство приводит к необходимости либо соответственно интерпретировать получаемые результаты, либо менять методику контрастирования образцов.



Зависимости R_g^2/R_0^2 от $x=c_H/c_D$, рассчитанные из соотношений (3) (1, 1') и (4) (2, 2') для температур 313 (1, 2) и 308 К (1', 2')

ЛИТЕРАТУРА

1. Edwards S. F. J. Phys. A, 1975, v. 8, p. 1670.
2. de Gennes P. G. J. Phys., 1975, v. 36, L55.
3. Moore M. A., Al-Noaimi G. F. J. Phys., 1978, v. 39, p. 265.
4. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Serma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P. G. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 804.
5. Cotton J. P., Nierlich M., Boué F., Daoud M., Farnoux B., Jannink G., Picot C., Duplessix R. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 3, p. 101.
6. Richards R. W., Macconnachie A., Allen G. Polymer, 1978, v. 19, p. 266.
7. Hayashi H., Hamada F., Nakajima A. Polymer, 1978, v. 18, p. L638.
8. Strazielle C., Benoit H. Macromolecules, 1975, v. 8, № 2, p. 203.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16.IV.1981

УДК 541.64:539(2+3)

ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ НЕРЕГУЛЯРНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

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

Деформационные свойства эластомеров могут быть описаны моделью, в которой эластомер предполагается состоящим из упорядоченной и неупорядоченной частей [1] и представляет собой совокупность элементов

надмолекулярной структуры — упорядоченных микроблоков, связанных в единую пространственную структуру с неупорядоченной частью из свободных полимерных цепей и сегментов. Существование флюктуационных структурных микроблоков (клusterов), играющих роль физических узлов молекулярной сетки, доказано для некоторых эластомеров. В работах [2–4] показано, что λ -процессы, связанные с существованием упорядоченных микрообластей (микроблоков) осуществляются при температурах выше T_c эластомера. Изучению этих процессов в перегулярных натрийбутадиеновых каучуках (СКБ) посвящена данная работа.

На непрерывных спектрах времен релаксации, рассчитанных из данных по релаксации напряжения, наблюдаются максимумы, соответствующие

Значения коэффициентов B_i для различных релаксационных переходов в сплощих бутадиеновых эластомерах СКБ

| Релаксационные переходы | B_i | Значения B_i (с) для | | |
|-------------------------|-------|------------------------|----------------------|----------------------|
| | | СКБ + 0,5 вес. ч. серы | СКБ + 1 вес. ч. серы | СКБ + 2 вес. ч. серы |
| α | B_0 | $5 \cdot 10^{-12}$ | $5 \cdot 10^{-12}$ | $5 \cdot 10^{-12}$ |
| λ_1 | B_1 | $9,7 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | $4,3 \cdot 10^{-5}$ |
| λ_2 | B_2 | $5,6 \cdot 10^{-4}$ | $4,8 \cdot 10^{-4}$ | $2,3 \cdot 10^{-4}$ |
| λ_3 | B_3 | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | $4,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ |
| λ_4 | B_4 | $2,1 \cdot 10^{-2}$ | $2,7 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-2}$ |
| λ_5 | B_5 | $1,8 \cdot 10^{-1}$ | $1,5 \cdot 10^{-1}$ | $1,1 \cdot 10^{-1}$ |

щие различным релаксационным переходам. Для идентификации тех или иных процессов релаксации метод внутреннего трения является одним из прямых методов, так как на температурной зависимости относительного гистерезиса должны наблюдаться максимумы, соответствующие максимумам на непрерывном спектре времен релаксации. Этот вопрос изучался на примере сплощих ненаполненных эластомеров СКБ.

В качестве каучука использовали эластомеры СКБ. Вулканизирующая группа содержала 0,5–2 вес. ч. серы, 3 вес. ч. олеиновой кислоты, 5 вес. ч. окиси цинка, 1,3 вес. ч. каптакса, 5 вес. ч. рубракса на 100 вес. ч. каучука. Вулканизацию проводили при 143° и давлении 9,81 МПа в течение 50 мин. Механические потери определяли на частотном релаксометре при периодической деформации сжатия в режиме вынужденных синусоидальных колебаний [5] в интервале температур от -60 до 180° на частотах $v_1=2,3 \cdot 10^{-1}$ и $v_2=2,3 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$. Длительные кривые релаксации напряжения снимали при деформации растяжения 50% в интервале температур 20–70°. Дискретные и непрерывные спектры рассчитывали по известной методике [1].

На рис. 1 представлены непрерывные (сплошные линии) и дискретные (штриховые) спектры времен релаксации исследуемых эластомеров при 40° . Как видно из рисунка, непрерывные спектры характеризуются пятью максимумами. Дискретные времена релаксации совпадают с максимумами на непрерывном спектре. Это, несомненно, свидетельствует в пользу того, что наблюдаемые на непрерывных спектрах максимумы характеризуют элементарные релаксационные процессы.

Для выяснения природы 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

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

(U — энергия активации).

Оказалось, что энергия активации всех пяти процессов в пределах точности оценки одинакова и составляет (27 ± 1) кДж/моль. Это показывает, что механизм всех процессов одинаков и связан с подвижностью одной и той же кинетической единицы. Эти процессы относятся к λ -процессам.

Различия в абсолютных дискретных значениях времен релаксации при одинаковом значении энергии активации объясняются тем, что предэкспоненциальные коэффициенты B_i , связанные с объемом кинетических единиц формулой [1]

$$B_i = \frac{V_i^{5/4}}{(6kT/\rho_i)^{1/2}}, \quad (2)$$

различны для указанных элементарных релаксационных процессов (таблица).

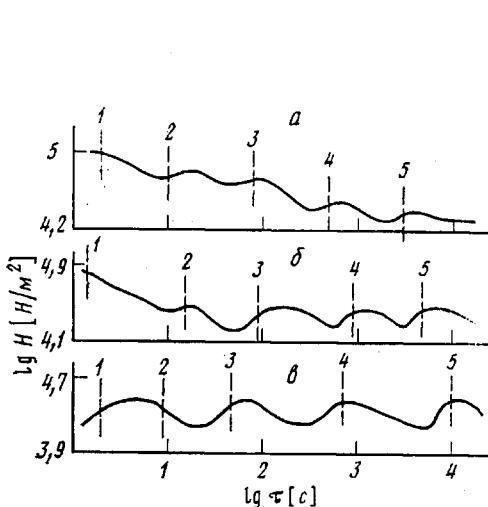


Рис. 1

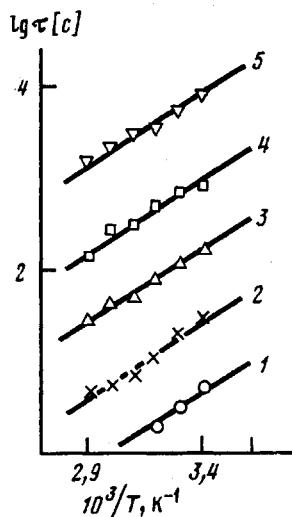


Рис. 2

Рис. 1. Непрерывные (сплошные линии) и дискретные (штриховые) релаксационные спектры ненаполненного каучука СКБ с различной степенью сшивания ($T = 40^\circ$). Здесь и на рис. 3: a – 100 вес. ч. СКБ+0,5 вес. ч. серы; b – 100 вес. ч. СКБ + 1 вес. ч. серы; c – 100 вес. ч. СКБ + 2 вес. ч. серы. Цифры – номер дискретного времени релаксации

Рис. 2. Зависимость логарифма дискретных времен релаксации от обратной абсолютной температуры (обозначения те же, что и на рис. 1, a).

На рис. 3 приведены температурные зависимости коэффициента механических потерь для исследуемых эластомеров. Видно, что увеличение степени сшивания приводит к понижению фона механических потерь. Оценку энергии активации α -процесса для всех исследуемых эластомеров проводили по температурному положению максимумов и по их смещению при изменении частоты механического воздействия. Оказалось, что для всех СКБ значения $U_\alpha = 62,5 \pm 2$ кДж/моль (при приближенном описании α -процесса моделью с одним временем релаксации).

Выше области стеклования на фон механических потерь накладываются отдельные максимумы. Для выяснения природы этих релаксационных процессов из формулы (1) и из условия максимума [1]

$$\omega t = 10, \quad (3)$$

по данным релаксации напряжения были рассчитаны температуры, при которых должны наблюдаться λ -процессы. На рис. 3 штриховыми линиями показаны температуры проявления соответствующих релаксационных процессов, полученные расчетным путем. Видно, что сравнение дает вполне удовлетворительное согласие. По смещению максимумов с изменением частоты были рассчитаны энергии активации этих процессов. Оказалось, что $U_{\lambda i} = 27 \pm 2$ кДж/моль. Совпадение значений энергии активации, рас-

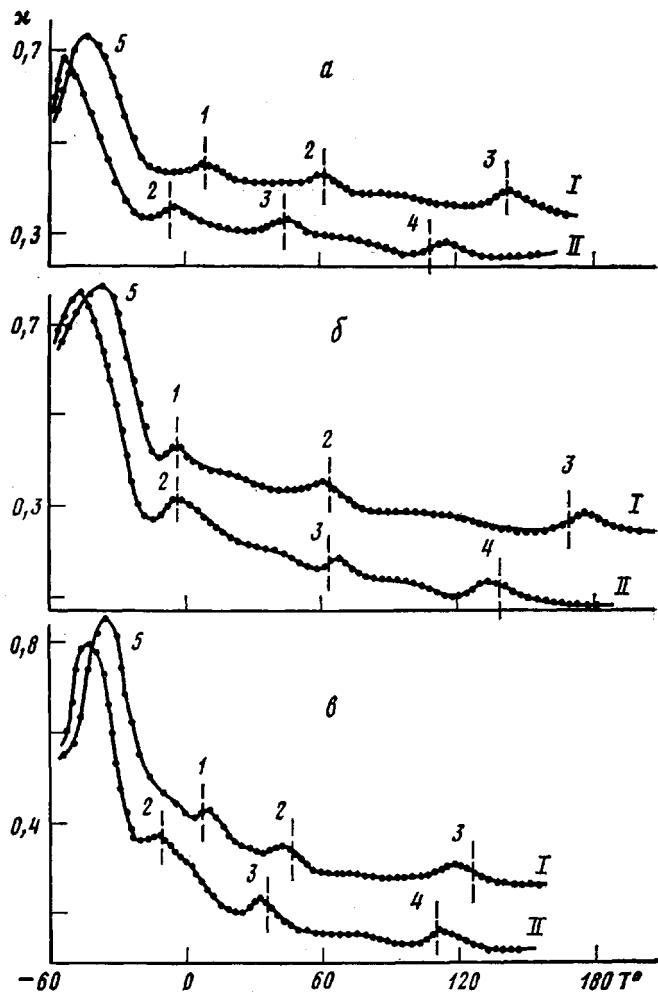


Рис. 3. Спектр внутреннего трения при частоте $2.3 \cdot 10^{-1}$ (I) и $2.3 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$ (II). I — λ_1 , 2 — λ_2 , 3 — λ_3 , 4 — λ_4 , 5 — α -процесс

считанных из данных по релаксации напряжения и из динамических испытаний, указывает на идентичность наблюдаемых релаксационных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 78, 82, 167.
2. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 368.
3. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Алексеев В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1020.
4. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1450.
5. Айазов А. Б. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1970. 25 с.

Московский текстильный
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
17.IV.1981