

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНОМ СОПОЛИМЕРЕ

*Барченев Г. М., Ревякин Б. И., Лялина Н. М.,
Ботуров К.*

В наполненном техническим углеродом бутадиен-метилстирольном сополимере выше T_c обнаружены десять релаксационных переходов: λ -переходы, обусловленные наличием микроблоков надсегментальной и надмолекулярной структуры различной природы, δ_s - и δ_c -переходы, связанные с перегруппировкой и разрушением химических поперечных связей S-S и C-C, ρ -переход, обусловленный перегруппировкой частиц активного наполнителя. Вклад λ - и δ_c -переходов уменьшается при введении наполнителя. Наблюдается корреляция температур переходов, рассчитанных из спектров времен релаксации (статический метод) и определенных из спектров внутреннего трения (динамический метод).

Известно, что введение наполнителя приводит к существенным изменениям структуры полимеров [1–4]. Частицы технического углерода образуют пространственные структуры в эластомерной матрице, на которых появляется адсорбированный слой полимера. Вблизи поверхности частиц активного наполнителя эластомер находится в особом состоянии. Это обуславливает упрочнение наполненной системы, пронизанной структурной сеткой частиц активного наполнителя.

Ранее [5] при детальном исследовании релаксационных переходов в бутадиен-метилстирольном сополимере нами было показано существование множественности релаксационных процессов, имеющих различную природу. В связи с этим представляло интерес проследить за влиянием наполнителя на релаксационные переходы в сополимере методами релаксационной спектрометрии.

В настоящей работе спектры времен релаксации сопоставлялись со спектрами внутреннего трения для выявления отдельных релаксационных переходов независимыми методами.

Дискретный спектр τ_i ($i=1, 2, \dots, n$) и вклады отдельных релаксационных переходов E_i рассчитывали из изотерм релаксации напряжения и уточняли по положению максимумов как на непрерывном спектре времен релаксации, так и на спектре внутреннего трения.

Энергию активации каждого i -го процесса релаксации U_i , обусловленную взаимодействием кинетических единиц, и коэффициент B_i , зависящий от их размеров, входящие в известную формулу для τ_i , определяли методом [5, 6].

Исследовали спицкий наполненный и ненаполненный сополимер марки СКМС-30АРКМ-15, содержащий 2 вес. ч. серы, 1,5 вес. ч. альтакса, 0,3 вес. ч. дифенилгидуанидина, 5 вес. ч. оксида цинка, 2 вес. ч. стеариновой кислоты, 50 вес. ч. технического углерода марки ПМ-100 на 100 вес. ч. каучука. Поперечное сшивание проводили при 143° в течение 90 мин. Ненаполненный эластомер того же состава исследовали ранее [5].

Длительные изотермы релаксации напряжения (10^4 – 10^5 с) снимали на автоматическом релаксометре одноосного растяжения в области линейной вязкоупругости (при деформации 20%) и в интервале температур от 30 до 210° . Обработку изотерм релаксации напряжения проводили известными методами, описанными, например, в работе [6]. Дискретный спектр времен релаксации рассчитывали графоаналитическим методом, а непрерывные спектры – по формулам первого приближения [6–8]. Спектры внутреннего трения получали методом вынужденных колебаний при деформации сжатия на приборе ДИП [6] и методом свободных колебаний с помощью обратного крутильного маятника [9]. Затухание свободных колебаний исследовали двумя методами: в первом – образец полимера находился в свободном состоянии, во втором – был помещен на молибденовую подложку. Внутреннее трение подложки

пренебрежимо мало, но дополнительная упругость ее заметно снижает уровень механических потерь в высокозластическом состоянии полимера.

В присутствии наполнителя эластомерная матрица деформируется иначе, чем в ненаполненной системе. Следовательно, для сопоставления наполненной и ненаполненной систем необходимо сравнивать доли вкладов отдельных релаксационных процессов в общий процесс, т. е. нормированные спектры. Зависимость релаксирующего модуля от времени имеет вид

$$E(t) = \sum E_i e^{-t/\tau_i}$$

Отсюда при $t=0$

$$E(0) = E_0 = \sum E_i$$

Тогда

$$E(t)/E_0 = \sum (E_i/E_0) e^{-t/\tau_i},$$

где $E_0 = 4,66$ для ненаполненного и $22,3$ МПа для наполненного эластомера.

Так как в реальных экспериментах по релаксации напряжения образец до заданной деформации обычно растягивается с достаточно большой,

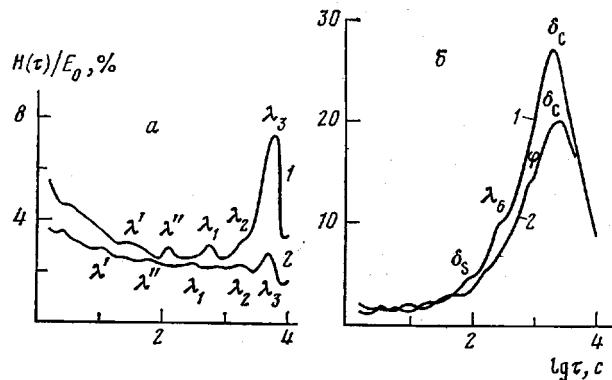


Рис. 1. Участки нормированных непрерывных спектров времен релаксации $H(t)/E_0$ при 30° (а) и 165° (б) для ненаполненного (1) и наполненного 20 об.% ПМ-100 эластомера (2)

но конечной скоростью ($\dot{\varepsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), нормирующими следует принимать модуль (или напряжение) E_0 при $t=t_0 < \tau_1$, где τ_1 — время релаксации первого релаксационного процесса в высокозластическом состоянии (в нашем случае λ' -процесса).

На рис. 1, а представлены участки нормированных непрерывных спектров λ -времен релаксации при 30° , на рис. 1, б — при 165° . Как видно, интенсивность спектра наполненного эластомера ниже, чем у ненаполненного, что свидетельствует об уменьшении доли физической релаксации (λ -процессов) при введении наполнителя в эластомер.

При 165° на непрерывных спектрах появляется ярко выраженный максимум, соответствующий термоокислительной деструкции (δ_c -процесс). Вклад δ_c -процесса в наполненном эластомере меньше, чем в ненаполненном, так как при введении наполнителя объемное содержание каучука уменьшается. Следует заметить, что в присутствии наполнителя δ_c -процесс имеет более узкое распределение, что, по-видимому, можно объяснить выравниванием напряжений на цепях в наполненном эластомере. При других температурах между 30 и 165° наблюдается ϕ -процесс релаксации, связанный с подвижностью частиц наполнителя, и химический процесс (δ_s -процесс), обусловленный подвижностью сульфидных поперечных связей. Данные о всех наблюдаемых релаксационных процессах приведены в таблице. Ошибка в определении констант отдельных релаксационных процессов составляла для энергии активации $U \pm 2$ кДж/моль, и для коэффициентов $E \pm 15\%$, а ошибка в определении доли вкладов $E_i \pm 1\%$.

На рис. 2 представлены относительные вклады отдельных релаксационных процессов, рассчитанные при температурах их проявления на

спектрах времен релаксации, а затем приведенные к 30° с учетом прямо пропорциональной зависимости модуля от температуры. Сумма всех вкладов равна 100%. В ненаполненной системе доли вкладов δ_c -процесса и всех λ -процессов заметно уменьшаются, в особенности λ_4 - и λ_5 -процессов. λ_6 -процесс в наполненном эластомере не выявляется на фоне ϕ -процесса.

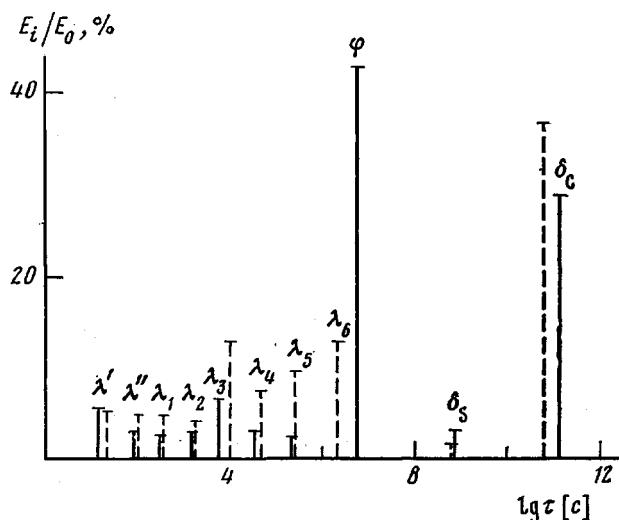


Рис. 2. Относительные вклады E_i/E_0 отдельных релаксационных процессов в общий процесс релаксации напряжения в ненаполненном (штриховые линии) и наполненном (сплошные) эластомере (сплошные). Значения τ_i приведены для 30°

цесса релаксации, имеющего значительный вклад (43%). Согласно классификации Бартенева [6], ϕ -процесс представляет собой перегруппировку частиц активного наполнителя.

На рис. 3, а, б приведены данные по температурной зависимости логарифмического декремента затухания Δ , полученные методами свободнозатухающих крутильных колебаний.

Константы релаксационных процессов в ненаполненном и наполненном 20 об.% бутадиен-метилстирольном сополимере

Процесс	τ_i^* , с	B_i , с	U_i , кДж/моль	E_i/E_0 , %	τ_i , с	B_i , с	U_i , кДж/моль	E_i/E_0 , %
	ненаполненный эластомер				наполненный эластомер			
λ'	4.2·10	$5.2 \cdot 10^{-8}$	50	5,3	$2.7 \cdot 10$	$3.4 \cdot 10^{-8}$	50	5,4
λ''	$1.8 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	50	4,8	$1.4 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	50	3,3
λ_1	$6.2 \cdot 10^2$	$7.8 \cdot 10^{-7}$	50	4,6	$5.8 \cdot 10^2$	$7.2 \cdot 10^{-7}$	50	2,6
λ_2	$3.0 \cdot 10^3$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	50	4,0	$3.6 \cdot 10^3$	$7.2 \cdot 10^{-7}$	55	3,0
λ_3	$2.0 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	50	12,9	$1.2 \cdot 10^4$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	59	6,2
λ_4	$1.1 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	67	7,7	$7.4 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	67	2,8
λ_5	$5.0 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^{-8}$	75,5	9,7	$5.2 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	71	2,4
λ_6	$6.9 \cdot 10^8$	$3.1 \cdot 10^{-7}$	75,5	12,9	—	—	—	—
ϕ	—	—	—	—	$1.4 \cdot 10^7$	$3.3 \cdot 10^{-6}$	71	43,3
δ_s	$1.1 \cdot 10^9$	$6.3 \cdot 10^{-14}$	126	1,4	$1.1 \cdot 10^9$	$6.3 \cdot 10^{-14}$	126	2,0
δ_c	$4.5 \cdot 10^{11}$	$3.2 \cdot 10^{-14}$	143	36,7	$8.5 \cdot 10^{11}$	$3.2 \cdot 10^{-14}$	143	28,9

* При 20°.

Выше температуры α -перехода (температуры стеклования T_α) наблюдается ряд релаксационных переходов. При свободных колебаниях без подложки переходы в области высокоэластичности проявляются сильнее, так как механические потери не подавляются подложкой.

На температурной зависимости коэффициента внутреннего трения κ (рис. 3, а), так же как и при свободных колебаниях, наблюдается ряд максимумов выше T_a . Эти максимумы — проявление соответствующих релаксационных переходов. Меньшее число переходов, обнаруженных методами внутреннего трения (по сравнению с релаксацией напряжения),

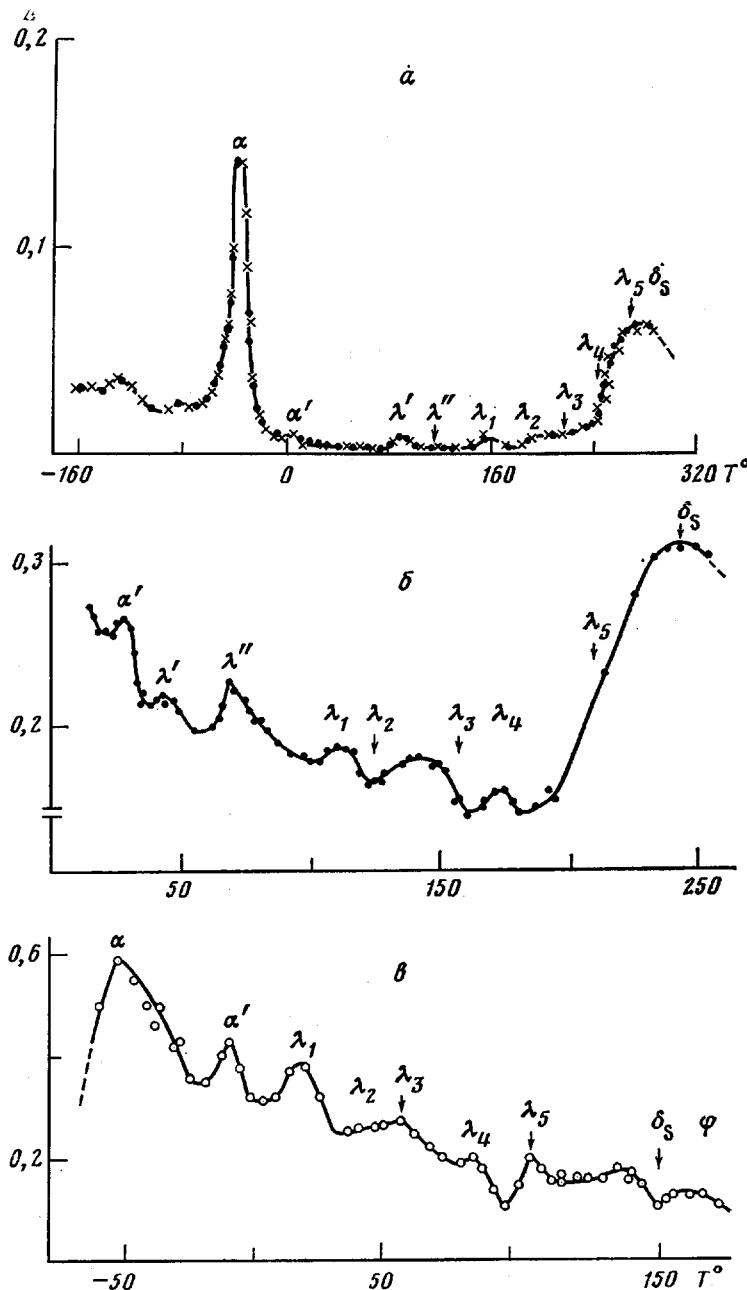


Рис. 3. Спектры внутреннего трения наполненного сополимера, полученные методом свободных затухающих колебаний при частоте $\omega=14,5 \text{ с}^{-1}$ с молибденовой подложкой (а), при $\omega=1,9 \text{ с}^{-1}$ без подложки (б), а также методом вынужденных колебаний при одноосном сжатии при $\omega=1,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (в)

обусловлено главным образом смещением некоторых релаксационных переходов при динамических режимах деформации в область высоких температур (выше температуры химического распада полимера). Так, при колебаниях даже с малой частотой $\omega=1,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ϕ -процесс перегруппировки частиц активного наполнителя проявляется при температурах выше

T_s — температуры разрушения серных поперечных связей. Кроме того, выше температуры стеклования T_g наблюдается максимум, который можно интерпретировать как α' -процесс [6].

Представляло интерес, исходя из релаксационных спектров (таблица), рассчитать температуры T_i релаксационных переходов, наблюдавшихся на спектрах внутреннего трения при различных частотах. Это можно сделать с помощью формулы

$$1/T_i = \frac{2,3k}{U_i} \lg \left(\frac{c}{B_i} \right) - \frac{2,3k}{U_i} \lg \omega$$

Эта формула следует из известного условия для максимумов внутреннего трения $\omega T_i = c$, где c — безразмерная константа; $\omega = 2\pi\nu$ — круговая, а ν — линейная частота деформации; $c \approx 10$ для сегментальной релаксации и других крупномасштабных процессов релаксации.

На рис. 4 сопоставлены температуры релаксационных переходов, рассчитанные по дискретному релаксационному спектру и экспериментально определенные из спектров внутреннего трения (рис. 3) при трех частотах $\omega = 1,5 \cdot 10^{-2}$, $1,9$ и $14,5 \text{ s}^{-1}$. Как видно, получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных по температурам релаксационных переходов. Прямая на рис. 4 является биссектрисой угла.

Из данных таблицы и рис. 2 видно, что в наполненном эластомере, так же как и в ненаполненном, обнаружено десять физических и химических релаксационных переходов, а также Φ - и α' -процессы. Реальность существования релаксационных переходов показана двумя независимыми методами — релаксацией напряжения и методом свободных вынужденных колебаний. Видно также, что введение наполнителя незначительно сказывается на энергии активации отдельных релаксационных процессов. Однако следует заметить, что присутствие наполнителя вызывает значительное перераспределение вкладов отдельных релаксационных процессов. Так, доли вкладов всех λ -процессов заметно снижаются, причем наиболее сильное влияние, как уже отмечалось выше, наполнитель оказывает на λ_4 , λ_5 и λ_6 -процессы.

Как показано в работах [6, 10], λ -процессы в эластомерах обусловлены молекулярной подвижностью узлов физической сетки полимера, образованных надсегментальными и надмолекулярными структурами (структурными микроблоками или кластерами). В состав структурных микроблоков сополимера могут входить звенья цепи разной химической природы. Так, λ_1 , λ_2 и λ_3 -процессы связаны с перестройкой физических узлов, состоящих преимущественно из звеньев бутадиена, λ_4 -процесс обусловлен наличием узлов смешанного состава, а λ_5 - и λ_6 -процессы связаны с присутствием структурных микроблоков надмолекулярной структуры, состоящих преимущественно из звеньев α -метилстирола.

Следовательно, наибольшее снижение доли вкладов наблюдается для процессов, обусловленных перестройкой узлов смешанного состава и состоящих преимущественно из метилстирольных звеньев. По-видимому, жесткие метилстирольные участки цепей в большей степени адсорбируются на поверхности наполнителя, что приводит к соответственному уменьшению доли их вкладов. Доля вклада δ_c -процесса (термоокисления) также снижается, что вызвано уменьшением объемного содержания эла-

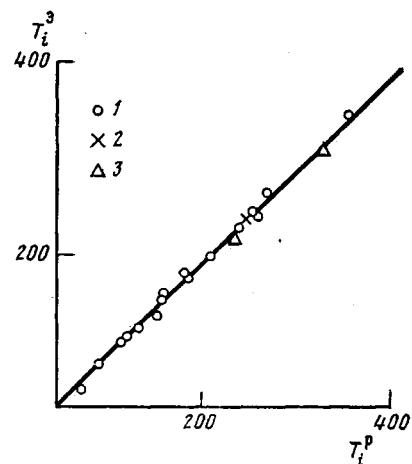


Рис. 4. Корреляция между температурами релаксационных переходов наполненного сополимера T_i^p (расчетанными из дискретного спектра) и T_i^e (определенными из экспериментальных данных по спектрам внутреннего трения) для λ (1), Φ (2) и δ_s -процесса (3)

стомера в целом. Некоторое повышение доли вкладов δ_s -процесса (перестройки серных поперечных связей) обусловлено различным содержанием серы (от 1 (в ненаполненном) до 2 вес.ч. (в наполненном эластомере)). Доля вклада φ -процесса по сравнению с долей λ_c -процесса в ненаполненном эластомере в 3,5 раза больше при различии во времени релаксации в 2 раза. В наполненном эластомере вклад φ -процесса составляет почти половину (43,4%). Следовательно, обнаруженный φ -процесс по своей природе отличается от λ_c -процесса в ненаполненном эластомере и представляет собой процесс перегруппировки частиц активного наполнителя в эластомерной матрице.

Таким образом, в наполненном эластомере сохраняется мультиплетность релаксационных переходов, характерная для ненаполненного эластомера, и выделяется процесс, связанный с перегруппировкой частиц активного наполнителя (φ -процесс), а изменение доли вкладов отдельных релаксационных процессов при введении наполнителя зависит от природы элементов структуры эластомера, ответственных за эти процессы и обусловленных структурной перестройкой эластомерной матрицы в присутствии наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усиление эластомеров / Под ред. Крауса Дж. М.: Химия, 1968, 483 с.
2. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968.
3. Ребиндер П. А. В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966, с. 3.
4. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
5. Бартенев Г. М., Ботуров К., Ревякин Б. И., Лялина Н. М. Высокомолек. соед., 1983, т. 25, № 2, с. 309.
6. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
7. Тобольский А. В кн.: Свойства и структура полимеров / Под ред. Слонимского Г. Л., Бартенева Г. М. М.: Химия, 1964. 322 с.
8. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. sec. ed., N. Y.: J. Willey, 1970. 671 р.
9. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.
10. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. М.: Химия, 1976. 288 с.

Институт физической
химии АН СССР
Научно-исследовательский
институт резиновой
промышленности

Поступила в редакцию
7.IX.1981

EFFECT OF THE FILLER ON RELAXATIONAL TRANSITIONS IN BUTADIENE-METHYLSTYRENE COPOLYMER

Bartenev G. M., Revyakin B. I., Lyalina N. M., Boturov K.

Summary

In butadiene-methylstyrene copolymer being filled by carbon black ten relaxational transitions have been found above T_g : λ -transitions related with existence of macroblocks of supersegmental and supermolecular structure of various nature, δ_s and δ_c -transitions related with the rearrangement and rupture of chemical S-S and C-C cross bonds, φ -transition related with the rearrangement of particles of the active filler. Introducing of the filler decreases the contribution of λ - and δ_c -transitions. The correlation between temperatures of transitions calculated from the spectra of relaxation times (static method) and determined from the spectra of internal friction (dynamic method) is observed.