

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ АКТИВНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
НА ТОНКУЮ СТРУКТУРУ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ
ЭЛАСТОМЕРОВ**

*Бартенев Г. М., Килимник О. В., Айвазов А. Б.,
Лялина Н. М.*

Исследовано влияние дисперсности технических углеродов на релаксационные спектры бутадиен-метилстирольного сополимера СКМС-10. Показано, что при увеличении линейных размеров частиц углерода от 26 до 140 нм энергия активации ф-релаксационного процесса, связанного с тепловым движением частиц наполнителя, понижается от 90 до 57 кДж/моль. В соответствии с этим в области низких температур выше подвижность частиц мелкодисперсного наполнителя, а в области высоких температур имеет место обратное положение.

Введение активного наполнителя в эластомер приводит к появлению релаксационных процессов, не наблюдавшихся в исходном материале [1]. Это связано с тем, что активный наполнитель усложняет структуру полимера, так как возникают новые структуры в виде частиц наполнителя, распределенных в полимерной матрице, и адсорбированных на поверхности активного наполнителя слоев полимера [2, 3]. В ненаполненном эластомере выше температуры стеклования наблюдается группа λ -процессов, связанных с подвижностью элементов надсегментальной и надмолекулярной структур. В наполненных эластомерах появляются по крайней мере два процесса релаксации, связанные с присутствием активного наполнителя: α' -процесс, обусловленный сегментальной подвижностью в адсорбированных на активном наполнителе слоях полимера, и φ -процесс, связанный с подвижностью самих частиц активного наполнителя [1]. Влияние наполнителя (его природы и активности) на релаксационные переходы в эластомерах исследовалось в работах [1, 4–6].

Цель данной работы – выяснение влияния дисперсности активного наполнителя одной и той же природы на релаксационные переходы в наполненных эластомерах.

В качестве объекта исследования взят один из распространенных в промышленности неполярный эластомер СКМС-10. Технические углероды ПМ-15, ПМ-30В, ПМ-75, ПМ-100 вводили в эластомер на вальцах в количестве 20 об.%. Смеси стандартной рецептуры с содержанием серы 2,5 вес. ч. на 100 вес. ч. эластомера вулканизовали в оптимуме при 143°.

Релаксационные переходы в ненаполненном и наполненных эластомерах изучались квазистатическим (по релаксации напряжения) и динамическим (по внутреннему трению) методами. Изотермы релаксации напряжения определяли на статическом релаксометре НИИ резиновой промышленности при деформации сжатия 20%, находящейся в области линейной вязкоупругости эластомера, в интервале температур 30–130°. Результаты обрабатывали по методике, изложенной в работе [1]. Спектры внутреннего трения снимали на частотном релаксометре ДИП при периодической деформации сжатия в режиме вынужденных колебаний на круговых частотах $\omega = 1,5 \cdot 10^{-2} - 1,5 \text{ с}^{-1}$ в интервале температур $-100 - +200^\circ$. Химические процессы релаксации, характерные для температур выше 150–200°, не исследовали.

Дисперсность (размеры частиц наполнителя) определяли на электронном микроскопе в ИФХ АН СССР¹. Кривые распределения частиц по линейным размерам a представлены на рис. 1. Методика измерения линейных размеров дисперсных частиц состоит в следующем. Технические углероды дисперсировали в растворе коллоидия в амилацетате ультразвуковыми колебаниями. Каплю полученной дисперсии наносили на поверхность дистиллированной воды и после испарения растворителя полученную пленку исследовали на просвечивание при увеличении $(18-36) \cdot 10^3$ раз. По микрофотографиям измеряли размеры частиц и подсчитывали количество частиц каждого размера. Частицы имели форму, близкую к сферической, следовательно,

¹ Измерения выполнялись под руководством А. Е. Чалых.

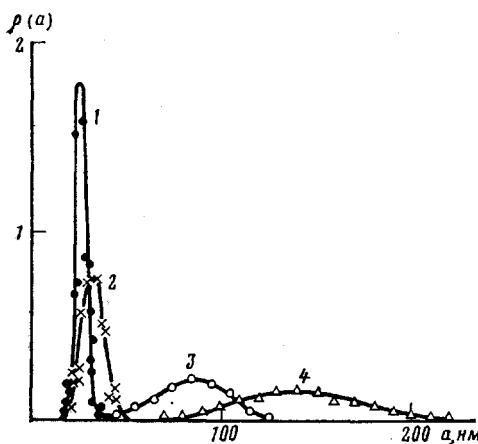


Рис. 1

Рис. 1. Кривые распределения частиц по размерам $\rho(a)$ технических углеродов ПМ-100 (1), ПМ-75 (2), ПМ-30В (3), ПМ-15 (4)

Рис. 2. Спектры времен релаксации исходного (1) и наполненного техническим углеродом ПМ-100 (2) эластомера СКМС-10 при 110°. Штриховыми линиями показаны значения времен релаксации дискретного спектра, рассчитанные графоаналитическим методом из кривых релаксации напряжения

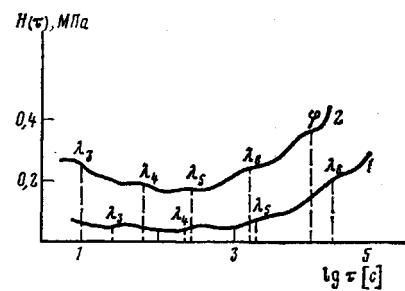


Рис. 2

a — это диаметр частиц. Кривые распределения рассчитывали по данным, полученным для $N=250-300$ частиц технического углерода каждой марки. Полученные значения средних \bar{a} и наивероятных a_n линейных размеров частиц, а также размеры частиц по справочным данным [7] приведены в табл. 1. Следует указать на хорошее согласие между рассчитанными и справочными данными.

На рис. 2 в качестве примера приведены непрерывный и дискретный спектры времен релаксации сшитых эластомеров СКМС-10, рассчитанные из изотерм релаксации напряжения при 110°. Для анализа релаксационных процессов спектры времен релаксации определяли двумя методами. Непрерывные спектры вычисляли по формулам Шварцля — Ставермана первого приближения [1, 8], дискретные спектры строили графоаналитическим методом Тобольского — Мураками [8] и Бартенева — Брюханова [1]. Наблюдается совпадение положения отдельных максимумов непрерывного спектра с соответствующими временами релаксации дискретного спектра. Введение активного наполнителя приводит к увеличению высоты спектра, к смещению максимумов, соответствующих λ -переходам, в сторону меньших времен релаксации и к появлению дополнительного максимума, отвечающего φ -переходу.

Для каждого релаксационного перехода справедливо уравнение

$$\tau_i = B_i e^{U_i / kT}, \quad (1)$$

где τ_i — время релаксации i -го релаксационного перехода ($i=1, 2, \dots, n$); B_i — коэффициент, связанный с объемом кинетических единиц i -го процесса релаксации; U_i — энергия активации. В соответствии с этим можно

Таблица 1

Линейные размеры частиц исследуемых технических углеродов и релаксационные характеристики φ -процессов наполненных сшитых эластомеров СКМС-10

Наполнитель	\bar{a} , нм	a_n , нм	d^* , нм	$B_\varphi (\pm 20\%)$	$U_\varphi \pm 2$, кДж/моль
ПМ-15	144	140	155–210	$2,0 \cdot 10^{-4}$	57
ПМ-30В	85	83	88–110	$6,5 \cdot 10^{-5}$	62
ПМ-75	33	34	38–42	$1,6 \cdot 10^{-6}$	73
ПМ-100	27	26	29–32	$4,0 \cdot 10^{-9}$	90

* Диаметр частиц по справочным данным.

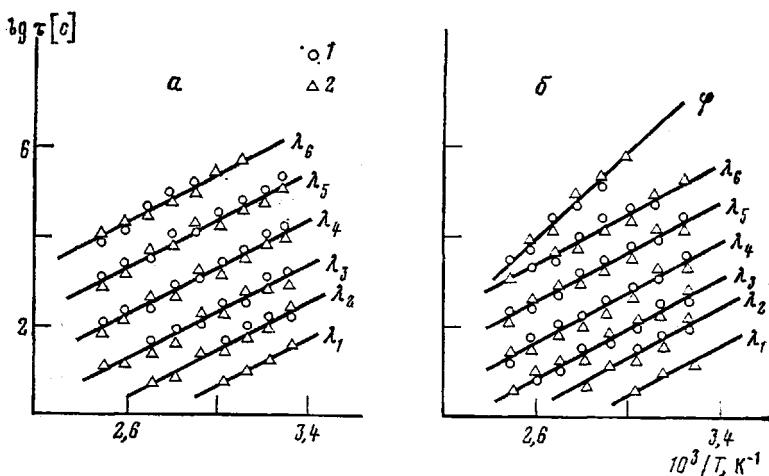


Рис. 3. Температурные зависимости времен релаксации ненаполненных (а) и наполненных ПМ-100 (б) эластомеров СКМС-10. Значения времен релаксации получали из непрерывного спектра (1) или из кривой релаксации напряжения грахоаналитическим методом (2)

графически определить энергию активации U_i и предэкспоненциальный коэффициент каждого релаксационного перехода (рис. 3). Указанные характеристики приведены в табл. 1 и 2 (значения τ_i в табл. 2 относятся к 20°).

В случае ненаполненного эластомера СКМС-10 медленная стадия физической релаксации состоит из шести λ -процессов (рис. 3, а). Существование мультиплетности λ -процессов характерно и для других сополимеров: этиленпропиленовых [9] и СКМС-30 [10]. Активный наполнитель уменьшает времена релаксации и коэффициенты B_i λ -переходов, наблюдаемых в наполненных эластомерах по сравнению с ненаполненными, и приводит к появлению дополнительного процесса релаксации — φ -процесса, связанного с подвижностью частиц активного наполнителя (рис. 3, б). Энергия активации всех λ -процессов имеет одну и ту же величину (50 ± 2 кДж/моль) и не зависит от активности наполнителя и от степени его дисперсности в пределах точности измерения.

Таблица 2

Характеристики λ -процессов релаксации наполненных сшитых эластомеров СКМС-10

Процесс релаксации	τ_i , с	B_i , с	τ_i , с	B_i , с	τ_i , с	B_i , с
	Без наполнителя		ПМ-15		ПМ-30В	
λ_1	$5,0 \cdot 10$	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
λ_2	$3,0 \cdot 10^2$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
λ_3	$2,2 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
λ_4	$2,0 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^4$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^4$	$0,8 \cdot 10^{-5}$
λ_5	$2,1 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^5$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^5$	$0,5 \cdot 10^{-4}$
λ_6	$2,1 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^6$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^6$	$0,4 \cdot 10^{-3}$

Процесс релаксации	τ_i , с	B_i , с	τ_i , с	B_i , с
	ПМ-75		ПМ-100	
λ_1	$3,1 \cdot 10$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10$	$5,0 \cdot 10^{-8}$
λ_2	$1,8 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
λ_3	$1,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
λ_4	$0,6 \cdot 10^4$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^4$	$0,9 \cdot 10^{-5}$
λ_5	$0,4 \cdot 10^5$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^5$	$0,6 \cdot 10^{-4}$
λ_6	$0,4 \cdot 10^6$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^6$	$0,4 \cdot 10^{-3}$

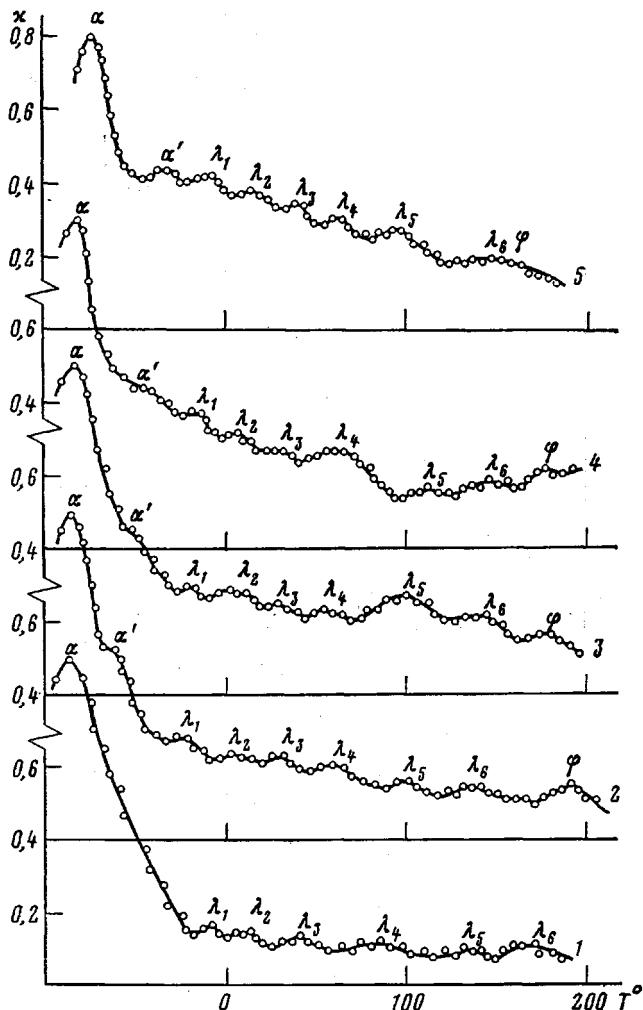


Рис. 4. Спектры внутреннего трения ненаполненного эластомера (1) и резин, наполненных ПМ-15 (2), ПМ-30В (3), ПМ-75 (4), ПМ-100 (5). Частота $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$

Влияние активного наполнителя на времена релаксации и коэффициенты B_i λ -переходов можно объяснить тем, что механические усилия, необходимые для диспергирования наполнителя, оказывают воздействие и на полимерную фазу, результатом которого является уменьшение размеров микроблоков и времен релаксации. Но степень дисперсности наполнителя практически не влияет на характеристики λ -процессов (табл. 2), она оказывает существенное воздействие на φ -процесс релаксации, что проявляется прежде всего в возрастании энергии активации от 57 кДж/моль для ПМ-15 до 90 кДж/моль для ПМ-100 (табл. 1). Коэффициенты B_φ с увеличением степени дисперсности наполнителя уменьшаются на несколько порядков величины.

Эти выводы согласуются с данными, представленными на рис. 4, где приведены спектры внутреннего трения. Отдельные максимумы на спектрах отвечают определенным релаксационным переходам, идентичным наблюдаемым методом релаксации напряжения. Введение наполнителя приводит к повышению фона механических потерь и к появлению двух новых максимумов: α' и φ . С увеличением степени дисперсности наполнителя наблюдается дальнейшее повышение фона механических потерь, одновременно происходит смещение α' -перехода в сторону более высоких температур, а φ -перехода — в сторону низких температур. Смещение α' -перехода можно объяснить уменьшением подвижности связанных сег-

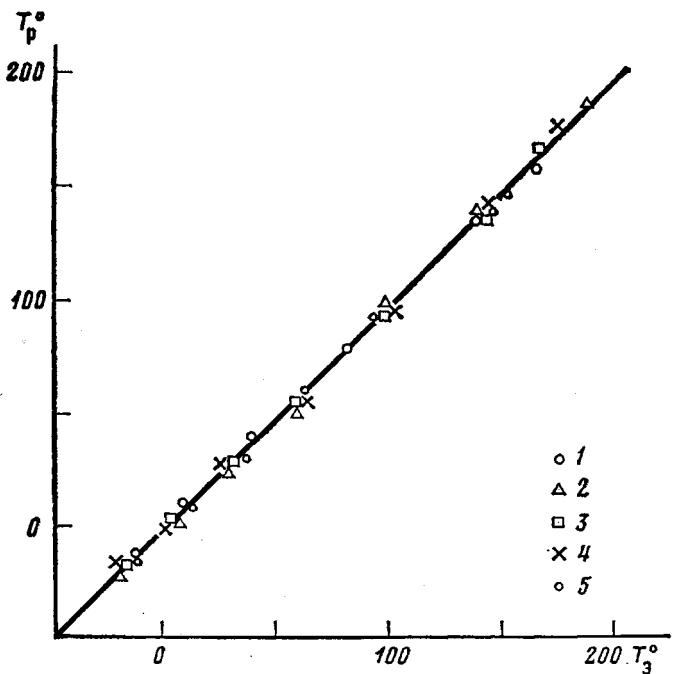


Рис. 5. Корреляция между рассчитанной T_p и экспериментальной T_3 температурами релаксационных переходов для ненаполненного эластомера СКМС-10 (1) и резин, наполненных ПМ-15 (2), ПМ-30В (3), ПМ-75 (4), ПМ-100 (5)

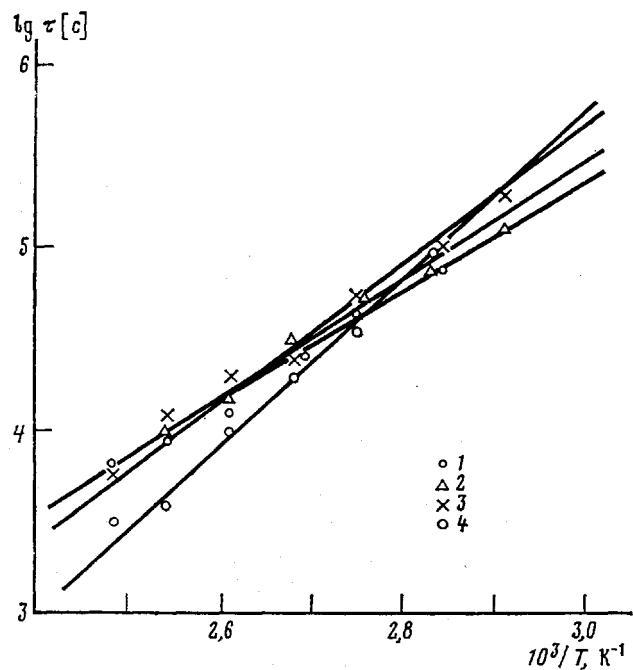


Рис. 6. Температурные зависимости времени релаксации ϕ -процесса для эластомеров СКМС-10, содержащих наполнители с различной степенью дисперсности: 1 – ПМ-15, 2 – ПМ-30В, 3 – ПМ-75, 4 – ПМ-100

ментов с повышением активности технического углерода, а смещение в противоположную сторону ϕ -перехода – меньшей подвижностью крупных частиц наполнителя ПМ-15 по сравнению с подвижностью малых частиц ПМ-100 при высоких температурах. Так, при 150° время релаксации для ПМ-100 составляет $6,3 \cdot 10^2$ с, а для ПМ-15 – $2,7 \cdot 10^3$ с. Наблюдается также

некоторое смещение в сторону высоких температур α -максимума, отвечающего подвижности свободных сегментов (механическое стеклование), особенно заметное для ПМ-100. На температурное положение λ -максимумов степень дисперсности наполнителя заметного влияния не оказывает. Сравнение экспериментальных T_α и расчетных T_p температур соответствующих переходов (рис. 5) показывает, что между двумя методами (статическим и динамическим) существует хорошая корреляция. Значения T_p определены для каждого релаксационного перехода по формуле (1) при условии $\omega\tau_\alpha=c$, где $c \approx 10$ по данным работы [1] для λ - и φ -процессов и частота $\omega=1,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

При изменении частоты ω происходит смещение всех максимумов. По зависимости температурного положения максимумов от частоты определены энергии активации соответствующих процессов релаксации. Совпадение значений энергии активации, полученных таким путем для λ - и φ -процессов, со значениями, рассчитанными по данным релаксации напряжения, также свидетельствует об эквивалентности статического и динамического методов.

Результаты, относящиеся к φ -процессам, ниже рассматриваются более подробно. На рис. 6 приведены зависимости $\lg \tau$ от $1/T$ для φ -процессов релаксации эластомеров СКМС-10, содержащих наполнители различной дисперсности. Наибольшая энергия активации соответствует техническому углероду ПМ-100, наименьшая — ПМ-15. Значения коэффициента B_φ характеризуются обратной зависимостью, т. е. при переходе от высокодисперсного наполнителя к низкодисперсному энергия активации уменьшается, а коэффициент B_φ растет. Поэтому в уравнении (1) множители B_φ и $e^{U_\varphi/kT}$ с изменением дисперсности наполнителя меняются противоположным образом, следовательно, при высоких температурах более подвижными являются частицы высокодисперсного наполнителя ПМ-100, а при низких температурах более подвижны частицы низкодисперсного наполнителя ПМ-15 (рис. 6). Таким образом, для тепловой подвижности крупных и мелких частиц технических углеродов наблюдается эффект инверсии при изменении температуры.

Исходя из величин коэффициента B_φ , по формуле [1]

$$a \approx B_\varphi^{2/3} (6kT/\rho)^{1/2},$$

где a — линейный размер кинетических единиц, участвующих в φ -процессе релаксации, ρ — плотность наполнителя, равная $1,82 \text{ г}/\text{см}^3$ для ПМ-15 и ПМ-30В и $1,86 \text{ г}/\text{см}^3$ для ПМ-75 и ПМ-100 [7], рассчитаны линейные размеры кинетических единиц, участвующих в φ -процессе. Они находятся в интервале от 15 нм для ПМ-100 до 900 нм для ПМ-15. Измеренные значения (табл. 1) лежат внутри этого интервала.

Таким образом, степень дисперсности активных наполнителей, полученных одним способом, нетривиально влияет на параметры релаксационных процессов. Так, несмотря на то что высокодисперсный наполнитель ПМ-100 имеет наибольшую энергию активации, в области высоких температур (выше 100°) время релаксации его φ -процесса меньше, чем низкодисперсного наполнителя ПМ-15. В области низких температур (ниже 100°) времена релаксации располагаются в обратном порядке — частицам технического углерода ПМ-100 отвечает большее время релаксации, чем частицам технического углерода ПМ-15.

ЛИТЕРАТУРА

- Баргенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
- Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968. 216 с.
- Усиление эластомеров / Под ред. Крауса Дж. М.: Химия, 1968. 484 с.
- Баргенев Г. М., Горелова И. Л., Журин В. Д. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2110.
- Баргенев Г. М., Горелова И. Л., Чалых А. Е. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 2, с. 210.
- Лежнев Н. Н., Лялина Н. М., Горелова И. Л., Золкина А. Е. Каучук и резина, 1979, № 10, с. 26.
- Справочник резинщика. М.: Химия, 1971, с. 421.

8. Тобольский А. В. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. 324 с.
9. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1835.
10. Бартенев Г. М., Богуров К., Ревякин Б. И., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 309.

Институт физической химии АН СССР
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
10.XI.1981

INFLUENCE OF DISPERSITY OF ACTIVE FILLERS ON THE FINE STRUCTURE OF RELAXATIONAL SPECTRA OF ELASTOMERS

Bartenev G. M., Kilimnik O. V., Aivazov A. B., Lyalina N. M.

Summary

The influence of dispersity of carbon black on relaxational spectra of butadiene-methylstyrene copolymer has been studied. The increase of linear dimensions of carbon particles from 26 up to 140 nm is shown to be accompanied by decrease of activation energy from 90 down to 57 kJ/mol. Therefore in the region of low temperatures the mobility of particles of fine-disperse filler is lower, while in the region of high temperatures the situation vice versa exists.