ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXV 1983 № 6

УДК 541.64:539.2

РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОЛИМЕРОВ И АКТИВНОСТЬ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Бартенев Г. М.

По данным релаксационной спектрометрии наполненного СКИ определено число активных центров, характерных для различных типов наполнителей. Предложены два показателя активности наполнителя: число активных центров в единице поверхности наполнителя и в единице объема наполненного полимера. Первый показатель характеризует активность поверхности наполнителя независимо от его дисперсности, а второй – активность наполнителя с учетом его дисперсности и содержания в полимере.

Особенности структуры наполненных полимеров приводят к различным формам молекулярной подвижности и соответствующим релаксационным переходам [1]. Выше температуры стеклования наблюдаются λ-переходы, связанные с временами жизни физических узлов молекулярной сетки флуктуационной природы (надсегментальные и надмолекулярные нестабильные микроструктуры), и два релаксационных перехода (α' и φ), наблюдаемые только при введении наполнителей. При этом α'-процесс объясняется тепловым движением сегментов в полимере, связанном наполнителем (в межфазных слоях на границе между наполнителем и полимерной матрицей), а φ-процесс объясняется тепловым движением самих частиц наполнителя в полимере.

В данной статье рассматривается активность наполнителей в эластомерах на основе данных релаксационной спектрометрии, полученных для наполненных СКИ-3 [2–4].

В качестве наполнителей применяли технические углероды ПМ-100, ПМ-75, мел, а также два типа модифицированного технического углерода ПМ-100. Один из них (ПМО-95н) получался путем графитации при высокой температуре с последующим окислением поверхности частиц, а другой (ПМ-95н) – без последующего окисления [5]. Все наполнители вводили в эластомер, как правило, при одинаковом объемном содержании (20 об.%). Все образцы сшивали в процессе вулканизации с серой (2,5 вес. ч. на 100 вес. ч. эластомера). С помощью электронного микроскопа исследовали распределение частиц наполнителя в эластомере, причем наблюдали примерно равномерное распределение частиц наполнителя без образования агрегатов [6]. В случае технических углеродов частицы, как правило, имеют форму, близкую к сферической. Из кривых распределения определяли наивероятные размеры частиц наполнителя (таблица).

Характеристики различных наполнителей в эластомере СКИ-3 (с наполнением $\varkappa=0{,}2$)

Наполнитель	Линейные размеры частиц a, нм	B_φ, с ±20%	$U_\varphi \pm 0{,}4$, кДж/моль	n_A, м$^{-2}$	N_A, м$^{-3}$	N_A^*, м$^{-3}$
Техуглерод:						
ПМ-100	22	$2{,}5\cdot10^{-9}$	75,5	$6{,}7\cdot10^{17}$	$3{,}6\cdot10^{25}$	$1{,}8\cdot10^{26}$
ПМ-75	30	$2{,}5\cdot10^{-9}$	76,0	$6{,}6\cdot10^{17}$	$2{,}6\cdot10^{25}$	$1{,}3\cdot10^{26}$
ПМО-95 н	23	$8\cdot10^{-8}$	64,0	$2{,}2\cdot10^{16}$	$1{,}15\cdot10^{24}$	$5{,}8\cdot10^{24}$
ПМ-95 н	35	$6\cdot10^{-7}$	58,0	$5{,}5\cdot10^{15}$	$1{,}9\cdot10^{23}$	$9{,}5\cdot10^{23}$
Мел	500	$4{,}5\cdot10^{-4}$	46,5	$4{,}7\cdot10^{14}$	$1{,}12\cdot10^{21}$	$5{,}6\cdot10^{21}$

Дискретные спектры времен релаксации τ_i ($i=1, 2 \ldots n$) определяли из изотерм релаксации напряжения известными методами [1] и уточняли по максимумам спектров внутреннего трения при разных частотах деформации. Одно из времен дискретного спектра τ_φ и его температурная зависимость [1]

[1] Формула Больцмана – Аррениуса (1) применима в принципе для твердых частиц любой массы, в том числе для коллоидных частиц наполнителя – микроско-

$$\tau_\varphi = B_\varphi e^{U_\varphi/kT} \quad (1)$$

относились к φ-процессу релаксации. Релаксационные константы B_φ и U_φ, связанные с размерами частиц наполнителя и взаимодействием последних с полимерной матрицей, определяли из температурных зависимостей $\lg \tau_\varphi$ (рис. 1). В таблице приведены значения коэффициента B_φ и энергии активации U_φ φ-процесса для различных образцов с различным типом наполнителей.

Молекулярная теория активности наполнителей может быть развита прежде всего на основе модельных представлений об активных (коагуляционных) центрах поверхности наполнителя, на которых адсорбируются участки полимерных цепей [7—12], образуя молекулярную суперсетку, где физическими полифункциональными узлами служат частицы наполнителя.

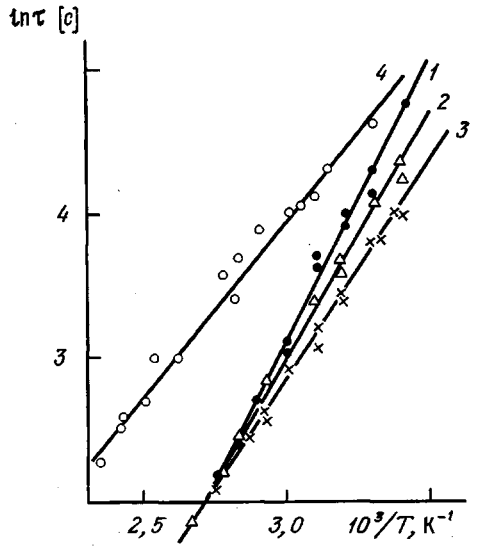

Рис. 1

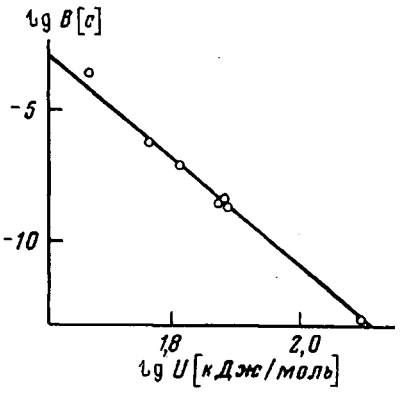

Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости $\lg \tau$ для φ-процесса сшитых эластомеров СКИ-3, наполненных (20 об.%) ПМ-100 (*1*); ПМО-95н (*2*); ПМ-95н (*3*); мелом (*4*)

Рис. 2. Корреляция между константами B и U φ-процесса релаксации в наполненном сшитом эластомере СКИ-3

Известно [1—4], что коэффициент B_i зависит от размеров кинетических единиц. Чем больше кинетические единицы, тем больше B_i. С другой стороны, известно, что чем меньше размеры частиц наполнителя, тем большей активностью он обладает. Если активность наполнителя характеризовать энергией активации φ-процесса, то можно заметить эту же закономерность: U_φ возрастает с увеличением дисперсности наполнителя. Поэтому между коэффициентом B_φ и энергией активации φ-процесса должна наблюдаться определенная корреляция (рис. 2). Эта приблизительно линейная зависимость не является функциональной, так как очевидно, что могут быть наполнители с одинаковым размером частиц (и коэффициентом B_φ), но с разной активностью. Интересно, что на построенную на рис. 2 зависимость хорошо ложится точка, соответствующая δ_s-релаксационному процессу распада полисульфидных поперечных связей, которые характеризуются энергией активации 126 кДж/моль и коэффициентом $B_i = 6{,}3 \cdot 10^{-14}$. Зависимость, представленная на рис. 2, характерна для узлов различной природы, но не для сегментов, определяющих α- и α′-процессы релаксации. Соответствующие им точки далеко отклоняются от линейной зависимости.

нических объектов с массой меньше 10^{-12} г. В суспензиях такие частицы совершают интенсивное тепловое (броуновское) движение, а в полимерных матрицах (наполненных эластомерах) – тепловое колебательно-поступательное (френкелевское) движение [1].

В работе [13] нами была развита теория, позволяющая рассчитывать коэффициент B_φ из структурной модели наполненного эластомера. Частицы активного наполнителя в процессе теплового движения совершают колебания с периодом θ. По физическому смыслу B_φ в формуле (1) есть период колебания θ кинетической единицы около положения равновесия, зависящий от массы частицы и силы взаимодействия между частицами, пропорциональной числу полимерных цепей N, связывающих между собой соседние частицы через активные центры.

Согласно работе [13]

$$B_\varphi = \frac{2\pi}{3}\sqrt{\rho}\, a^{3/2} \frac{\left[\left(\frac{\pi}{6\varkappa}\right)^{1/3} - 0{,}9\right]}{(NkT)^{1/2}}, \qquad (2)$$

где ρ — плотность вещества наполнителя, a — диаметр частицы наполнителя (наивероятный), $\varkappa$ — объемная доля наполнителя в полимере, N — число полимерных цепей, находящихся в сцеплении с единицей поверхности активного наполнителя через активные центры, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. По физическому смыслу в этой формуле $\varkappa$ изменяется от 0 до 0,74 (плотная упаковка шаров). При $\varkappa=0$ $B_\varphi=\infty$, при $\varkappa=0{,}74$ $B_\varphi\to 0$, что физически понятно, так как при $\varkappa=0$ соседние частицы бесконечно удалены друг от друга и квазиупругая сила при малом смещении частиц не возникает, а при $\varkappa=0{,}74$ частицы находятся в прямом контакте друг с другом, и если они абсолютно жесткие, то квазиупругая сила равна бесконечности. Однако в силу того что формула (2) является приближенной, она достаточно точна в диапазоне значений $\varkappa$ от 0,1 до 0,5, что охватывает практически всю область наполнений от 10 до 50 об.%, применяемых в технологии полимерных материалов (концентрированные наполненные системы).

Если n_A — число активных центров на единице поверхности наполнителя, то силовые взаимодействия частицы с соседней в направлении перемещения первой зависят от числа полимерных цепей, сцепленных на активных центрах (узлах) между данной и соседней частицей, причем вероятности одной и той же цепи образовать одновременно узел сцепления на первой и второй поверхности пропорциональны n_A^2. Поэтому $N=cn_A^2$. Определим теперь физический смысл коэффициента пропорциональности c.

Рассчитаем максимально возможное число активных центров $n_{макс}$ для предельно активного наполнителя. В гибкоцепных полимерах сегменты состоят из 5—10 звеньев, что в среднем соответствует длине сегмента $l\simeq 30$ Å (3 нм). При образовании контакта с поверхностью наполнителя к активному центру прикрепляется участок полимерной цепи. Этот участок цепи должен быть не меньше сегмента, так как последний ограничивает гибкость цепи. В результате в месте контакта образуется контактная площадка $s_к=a_0 l$, где a_0 — межмолекулярное расстояние. Для эластомеров, например, $a_0=0{,}5$ нм; поэтому $s_к=1{,}5$ нм$^2=1{,}5\cdot 10^{-18}$ м^2. Отсюда $n_{макс}=1/s_к=6{,}7\cdot 10^{17}$ м$^{-2}$.

Для предельно активного наполнителя число активных центров $n_A=n_{макс}$, и, следовательно, число цепей N между соседними поверхностями будет максимальным и равным $n_{макс}$ в расчете на 1 м^2 поверхности наполнителя. Отсюда коэффициент $c=1/n_{макс}$, и, следовательно,

$$N=n_A^2/n_{макс}, \qquad (3)$$

где для полимерных цепей эластомеров $n_{макс}=6{,}7\cdot 10^{17}$ м$^{-2}$. После подстановки в формулу (2) получим

$$n_A = \frac{2\pi}{3}\sqrt{\rho}\,(a^{3/2}/B_\varphi)\left(\frac{n_{макс}}{kT}\right)^{1/2}\left[\left(\frac{\pi}{6\varkappa}\right)^{1/3} - 0{,}9\right] \qquad (4)$$

Для расчета активных центров следует определить температурную область, характерную для φ-перехода (рис. 1). Эта область находится меж-

ду 300 и 380 К, и средняя температура $T=340$ К. Для расчетов выбираем эту температуру, а максимальная ошибка при этом составляет ±6,5%, что значительно меньше ошибки в определении постоянной B_φ (±20%), входящей в формулу (4).

Для технического углерода ПМ-100 плотность $\rho=1{,}86$ г/см³, а для мела $\rho=2{,}6$ г/см³. Значение $\varkappa=0{,}2$ во всех случаях. В таблице приведены значения n_A, которые на рис. 3 представлены для выяснения связи энергии активации наполнителей с их активностью. За меру активности наполнителя по отношению к данному эластомеру естественно выбрать не полную величину энергии активации, а ее избыток над энергией активации

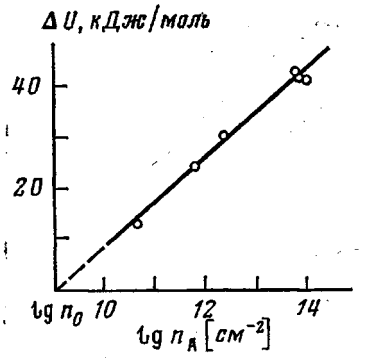

Рис. 3

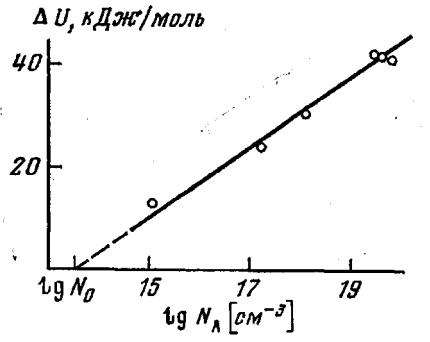

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость между $\Delta U=U_\varphi-U_\lambda$ и числом активных центров n_A на единице поверхности наполнителя для различных наполнителей, приведенных в таблице

Рис. 4. Зависимость между $\Delta U=U_\varphi-U_\lambda$ и числом активных центров N_A в единице объема наполненного эластомера СКИ-3

λ-процессов релаксации $\Delta U=U_\varphi-U_\lambda$. Очевидно, что $\Delta U=0$ означает, что наполнитель имеет ту же «активность», что сам полимер по отношению к себе. Такой наполнитель не дает эффекта усиления. Поэтому на рис. 3 по оси ординат отложена величина ΔU.

Из представленных данных следует, что ΔU линейно связана с $\lg n_A$, что соответствует уравнению

$$n_A=n_0e^{\alpha\Delta U}, \qquad (5)$$

где $n_0=10^{13}$ м⁻², $\alpha=0{,}27$ моль/кДж. Надсегментальные и надмолекулярные нестабильные структурные элементы образуют временные физические узлы (λ-узлы), которым соответствует активность с $\Delta U=0$ и число активных центров $n_A=n_0=10^{13}$ м⁻². Теперь можно попытаться определить размеры λ-узлов по формуле (4) при $n=n_0$ и зная коэффициенты B_i для λ-процессов. Например, для λ_1-процесса ненаполненного и наполненного СКИ-3 значение $B_1=7\cdot10^{-5}$ с. Учитывая, что $\rho=1$ г/см³, $\varkappa=0{,}2$, а из работы [1] следует, что относительный объем упорядоченной аморфной части эластомеров составляет 15—20%, получим $a=1{,}5\cdot10^{-8}$ м. Для λ_3-процесса СКИ-3 значение $B_3=7\cdot10^{-3}$ с, и, следовательно, $a=3{,}3\cdot10^{-7}$ м. Эти величины соответствуют предполагаемым размерам структурных микроблоков в эластомерах.

Недостаток показателя n_A активности наполнителя по отношению к полимеру заключается в том, что он не учитывает дисперсности наполнителя. Поэтому более обоснованным показателем активности будет число активных центров в единице объема наполненного полимера N_A. При этом имеется определенная связь между N_A и n_A.

Пусть Z — число частиц наполнителя в единице объема полимера (в модельном расчете принимается, что все частицы одинаковы по размерам). Вся поверхность, занимаемая частицами наполнителя в единице объема, равна $Z\pi a^2$, и поэтому $N_A=Z\pi a^2n_A$. Объем, занимаемый частицами наполнителя в единице объема наполненного полимера, равен $\varkappa=Z\pi a^2/6$. Следовательно, $Z=6\varkappa/\pi a^2$, где $\varkappa$ — объемная доля наполнителя. Вслед-

ствие этого после подстановки имеем

$$N_A=6\varkappa n_A/a \qquad (6)$$

Результаты расчета N_A для $\varkappa=0{,}2$ представлены в таблице и на рис. 4, из которого следует уравнение, аналогичное (5),

$$N_A=N_0e^{\alpha_0\Delta U},$$

где $N_0=3{,}2\cdot10^{19}$ м$^{-3}$, $\alpha_0\cong0{,}32$ моль/кДж.

Таким образом, показатель N_A (при $\varkappa=0{,}2$) учитывает активность наполнителей как с точки зрения активности самой поверхности наполнителя, так и с точки зрения влияния дисперсности наполнителя. Еще более удобным показателем активности является $N_A^*=6n_A/a$, который не зависит от объемного содержания наполнителя, так как отнесен всегда к $\varkappa=1$.

Энергия активации φ-процесса

$$U_\varphi=U_\lambda+\frac{1}{\alpha_0}\ln(N_A/N_0)=U_\lambda+\frac{1}{\alpha_0}\ln\frac{N_A^*}{N_0^*}$$

При этом $N_A/N_0=N_A^*/N_0^*$, а α_0 не зависит от $\varkappa$. Подставив в формулу (6) $N_A=N_0$, можно оценить размеры λ-узлов другим способом. Так как при этом $n_A=n_0=10^{13}$ м$^{-2}$, то получим $a\cong3{,}8\cdot10^{-7}$ м. Этот результат согласуется с размерами λ_3-узлов ($3{,}3\cdot10^{-7}$ м), полученными из значений коэффициента B_3 и n_0.

Обращает на себя внимание тот факт, что линейная зависимость (рис. 4) в пределах разброса данных практически едина для наполнителей различной природы. Несомненно, однако, что активные центры у технического углерода и мела различны по природе и по прочности сцепления с полимером. Вероятно, прочность узлов сцепления является более важным фактором при рассмотрении прочности полимера и вообще явлений, наблюдаемых при больших деформациях. В наших опытах по релаксационной спектрометрии используют деформации до 10—20% или несколько больше, а тепловые колебания частиц наполнителя связаны с малыми амплитудами деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бартенев Г. М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
2. *Бартенев Г. М., Горелова И. Л., Журин В. Д.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2110.
3. *Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М.* Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 1, с. 3.
4. *Бартенев Г. М., Горелова И. Л., Чалых А. Е.* Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 2, с. 210.
5. *Лежнев Н. Н., Лялина Н. М., Горелова И. Л., Золкина А. Е.* Каучук и резина, 1979, № 10, с. 26.
6. *Bartenew G. M., Gorelowa I. L.* Plaste und Kautschuk, 1983, B. 30, № 1, S. 13.
7. *Ребиндер П. А.* Коллоидн. ж., 1958, т. 20, с. 527.
8. *Ребиндер П. А.* ЖВХО им. Менделеева, 1963, т. 8, № 2, с. 162.
9. *Дубинин М. М.* Адсорбция и пористость. М., 1972.
10. *Лежнев Н. Н.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1968, т. 13, № 1, с. 60.
11. *Никитина О. В., Лежнев Н. Н., Киселев В. Ф.* В кн.: Производство и свойства углеродных саж. Омск: Зап.-Сиб. кн. изд-во. Омск. отд-ние, 1972, с. 70.
12. *Якунина К. А., Красильникова М. К., Лежнев Н. Н., Чириков В. В.* В кн.: Производство и свойства углеродных саж. Омск: Зап.-Сиб. кн. изд-во. Омск. отд-ние, 1972, с. 56.
13. *Бартенев Г. М.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1836.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
5.I.1982

RELAXATIONAL SPECTROMETRY OF POLYMERS AND ACTIVITY OF FILLERS

Bartenev G. M.

Summary

The number of active centres being characteristic for various types of fillers is calculated according the data of relaxational spectrometry of filled isoprene elastomers. Two parameters of activity of the filler are proposed: the number of active centres per unity of the filler surface and per unity of the volume of the filled polymer. The first parameter characterizes the activity of the filler surface, while the second characterizes the activity of the filler taking into account its dispersity and content in the polymer.