

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ МЕДЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ФИЗИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

*Акопян Л. А., Овручская Н. А., Гронская Э. В.,
Бартенев Г. М.*

Методами релаксационной спектрометрии исследованы релаксационные свойства спищих эластомеров и резин из СКМС-10, СКН-18+СКН-26 и СКН-40М, модифицированных ПАВ. Установлено, что не только быстрые, но и медленные физические процессы релаксации, связанные с флуктуационным распадом микроблоков надсегментальных и надмолекулярных структур (λ -процессы) и с тепловой подвижностью частиц активного наполнителя (ϕ -процессы), оказывают существенное влияние на такие свойства эластомеров, как способность к молекулярной ориентации и долговечность при многократных деформациях при температуре $T > T_c$, на сохранение высокоэластических свойств при низких температурах и др. ПАВ являются эффективными модификаторами, изменяющими времена и энергию активации λ - и ϕ -процессов релаксации, причем с понижением температуры влияние ПАВ усиливается. Разработана схема прогнозирования этих процессов в область низких температур, определены температурные границы достоверного прогнозирования процессов релаксации.

Новое направление физики полимеров — релаксационная спектрометрия представляет собой специфический метод исследования структуры полимеров в некристаллическом состоянии и особенно эластомеров и резин [1]. Главным преимуществом релаксационной спектрометрии является то, что впервые вместо формального математического описания процесса релаксации непрерывным спектром определяются структурно-физические константы материала: дискретные времена релаксации τ_i , энергии активации U_i , размеры B_i и вклады E_i каждой i -й подсистемы в процессе релаксации ансамбля структурных подсистем.

Выше температуры стеклования T_c в эластомерах методами релаксационной спектрометрии выявлена и охарактеризована группа медленных релаксационных процессов — λ -процессов физической релаксации, обусловленных подвижностью упорядоченных микроблоков надсегментальных и надмолекулярных структур. Микроблоки могут иметь различное внутреннее строение: глобулярное, мицеллярное и складчатое. Важно отметить, что все они имеют флуктуационную природу, т. е. являются псеводискретными частицами. Далее обнаружен ϕ -процесс релаксации частиц активного наполнителя и процесс, связанный с перестройкой и разрушением химических связей в спищих эластомерах.

Высокоэластические свойства, наиболее важные для эластомеров, обычно связывают с α -процессом релаксации. Однако остается неясной роль медленных процессов физической релаксации на молекулярном уровне в проявлении деформационных и прочностных свойств эластомеров. Кроме того, недостаточно изучена возможность регулирования релаксационных процессов применением ПАВ в широком диапазоне температур.

Исследовали спищие эластомеры и наполненные резины (таблица). Изменение релаксационных свойств достигали варьированием наполнителей и применением различных концентраций ПАВ. Использовали следующие анионоактивные ПАВ, являю-

Состав исследованных резин

Каучук	Вулканизационная группа	Наполнители и ПАВ *	Вулканизация	
			время, мин	Т°
СКМС-10	Тиурам + альтакс + сера + +ZnO	ПМ-15 ПМ-15 + КБ	30	150
СКН-40М	Тиурам + дитиодиморфолин + +ZnO	ДГ-100 ПМ-15 БС-100 БС-120	40	163
СКН-18+СКН-26	Сера + окись цинка + дибутил-себацинат + тиурам	КБ, НП-1, КБ + НП-1; ПМ-15 + ДГ-100; ПМ-15 + ДГ-100 + + НП-1, КБ, НП-1 + КБ	30	151

* ПМ-15, ДГ-100, БС-100 и БС-120 — наполнители, КБ и НП-1 — ПАВ.

щиеся, согласно работе [2], универсальными модификаторами релаксационных свойств полимеров и наполнителей различной природы: первичные алкиларилсульфонаты $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ с разветвленными (тетрапропиленбензолсульфонат марки НП-1) и линейным (додецилбензолсульфонат марки КБ) строением алкильного радикала. Параметры дискретного спектра времен релаксации рассчитывали методами релаксационной спектрометрии [1] на ЭВМ из изотерм релаксации напряжения при 20%-ной деформации одноосного сжатия и температурах 20–130°.

Релаксационные процессы и их регулирование. Были определены различные релаксационные переходы, их энергии активации U_i и коэффициенты B_i в уравнении

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/kT) \quad (1)$$

Коэффициент B_i связан [1] с объемом кинетической единицы v_i ,

$$B_i = v_i^{4/3} (6kT/\rho_i)^{-1/2}, \quad (2)$$

где ρ_i — плотность вещества, из которого состоит кинетическая единица. Физический смысл коэффициента B_i в формуле (1), имеющего размерность времени, есть период тепловых колебаний кинетических единиц около положения равновесия. Для сравнивательных оценок размеров релаксирующих структур можно принять $B^{\infty}v$.

Выше 20° наблюдается группа, состоящая из трех λ -процессов релаксации, связанных с подвижностью упорядоченных микроблоков надсегментальных и надмолекулярных структур. В наполненных эластомерах появляется ф-процесс релаксации частиц дисперсного наполнителя. Было выявлено далее два химических процесса: первый из них, δ_1 -процесс, связан с образованием объемных ассоциатов коллоидных размеров [3]; второй, δ_2 -процесс, связан с колебанием серных поперечных связей. Химические процессы оказались практически независимыми от наличия наполнителя или ПАВ, наблюдалось лишь небольшое ускорение δ_1 -процесса при их введении. Наполнители не изменяют энергию активации λ -процессов, которая имеет одно и то же значение для трех λ -процессов, так как U_λ определяется подвижностью одного и того же структурного элемента — сегмента. Но при этом изменяются времена релаксации τ_i и размеры каждого из микроблоков, характеризуемых коэффициентом B_i . Введение ПАВ приводит к изменению всех характеристик λ -процессов, включая и U_λ , а также характеристики ф-процесса релаксации. В дальнейшем рассмотрим влияние ПАВ на λ -процессы на примере одного из них — λ_3 -процесса релаксации как наиболее длительного из этой группы процессов, а также влияние ПАВ на ф-процесс в наполненных эластомерах.

На рис. 1 приведена зависимость логарифма времени λ_3 - и ф-процессов релаксации при 20°, а также энергии активации этих процессов от кон-

центрации ПАВ в резине из СКМС-10. Как видно из рисунка, ПАВ изменяют не только времена, но и энергию активации медленных процессов физической релаксации. Наиболее ощутимо (в 7–8 раз) изменяется скорость λ -процессов, а скорость φ -процессов в 3–5 раз. Интересно отметить, что сопротивление раздирю (рис. 1, δ) четко коррелирует с изменением именно λ -процессов релаксации микроблоков надмолекулярных структур: с увеличением скорости λ -процессов релаксации (т. е. с уменьшением t_λ) сопротивление раздирю возрастает. Эти результаты согласуются с работой [4], в которой показано, что сопротивление расслаиванию стирольных резинотканевых образцов возрастает с ускорением медленных про-

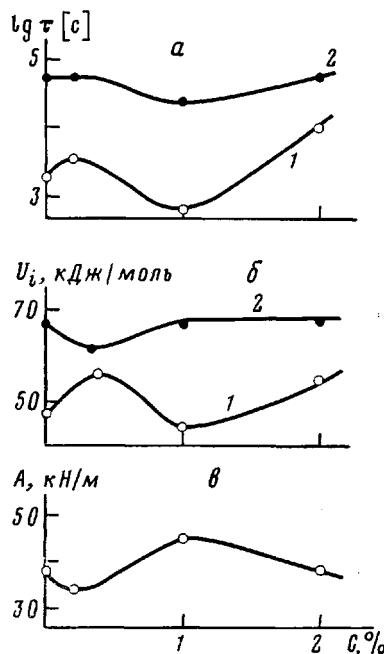


Рис. 1

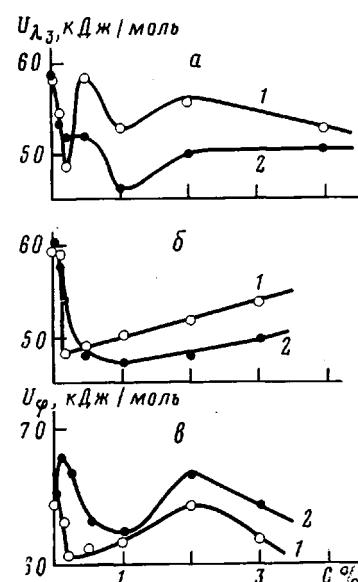


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации ПАВ (КБ) в резине из СКМС-10 на логарифм времени λ_3 - (1) и φ -процессов (2) релаксации при 20° (а), на энергию активации этих процессов (б) и на сопротивление раздирю при 20° (в)

Рис. 2. Влияние концентрации ПАВ НП-1 (1) и КБ (2) на энергию активации λ_3 - (а, б) и φ -процессов (в) релаксации в резине из СКН-18+СКН-26 без наполнителя (а) и с наполнителем (б, в)

цессов физической релаксации. А сопротивление раздирю есть частный случай адгезионного испытания методом расслаивания.

Аналогичные результаты по влиянию ПАВ на λ - и φ -процессы релаксации обнаружены для спицых эластомеров и наполненных резин из СКН-18+СКН-26 (рис. 2). В этих системах при оптимальных концентрациях сульфонола КБ величина U_λ уменьшается на 10–12, а значение U_φ на 5 кДж/моль. При этом размер релаксирующего элемента B_λ , рассчитанный по формуле (1), увеличивается в спицых эластомерах в 100 раз (от $B_\lambda=4,9 \cdot 10^{-5}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$ с), а в наполненной резине в 31 раз (от $B_\lambda=8,3 \cdot 10^{-5}$ до $2,6 \cdot 10^{-3}$ с).

Таким образом, ПАВ являются эффективным средством регулирования строения микроблоков надсегментальных и надмолекулярных структур и соответственно λ -процессов релаксации. При этом изменяются характеристики и φ -процесса релаксации активного наполнителя. В свою очередь, введение наполнителя модифицирует λ -структуры, хотя и менее эффективно по сравнению с ПАВ. Интересно также отметить, что увеличение значения B_λ и уменьшение величины U_λ в некристаллизующихся эластомерах под действием ПАВ приближает морфологический тип микроблоков надмолекулярных структур к строению микроблоков эластомеров, спо-

собных к кристаллизации. Последние характеризуются [5] сравнительно большими значениями B_λ и низкими U_λ .

Молекулярная ориентация и λ -, ϕ -процессы релаксации. Молекулярная ориентация развивается при деформации спицых эластомеров и определяет ряд эксплуатационных свойств изделий. Однако оставалось невыясненным, связана ли молекулярная ориентация только с быстрыми физическими процессами или медленные процессы также имеют место. Способность к молекулярной ориентации при деформации оценивали по методу работы [6], основанному на эффекте анизотропии смачивания односнодеформированных эластомеров [7, 8]. Сущность метода заключается

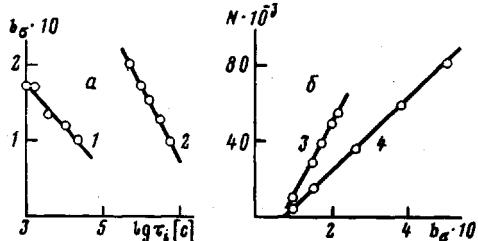


Рис. 3

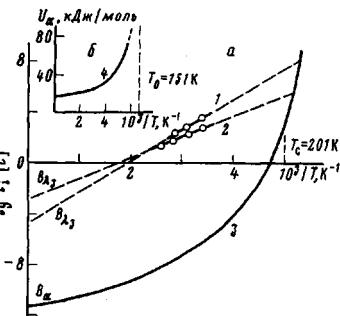


Рис. 4

Рис. 3, а: Зависимость b_σ от логарифма времени λ_3 - (1) и ϕ -процессов (2) релаксации в резине из СКН-40М, а также влияние b_σ на долговечность N (б) резин из СКН-40М (3) и из СКН-18+СКН-26, модифицированных КБ+НП-1 (4).

Рис. 4, а: Зависимости $\lg \tau_{\lambda_3}$ (1, 2) и $\lg \tau_\phi$ (3) от $1/T$ (а) и U_λ (4) от $1/T$ (б) для резин из СКМС-10 без ПАВ (1, 3, 4) и с 1%-ным ПАВ КБ (2)

в измерении краевых углов смачивания θ гомологического ряда предельных углеводородов в направлении деформации растяжения. Экстраполяцией зависимостей $\cos \theta$ от поверхностного натяжения жидкостей до значения $\cos \theta=1$ определяли критическое поверхностное натяжение γ эластомеров. Зависимость γ от напряжения σ при растяжении эластомеров линейна, что позволило ввести параметр ориентации $b_\sigma=d\gamma/d\sigma$, характеризующий способность к молекулярной ориентации при действии напряжения.

На рис. 3, а представлены зависимости параметра b_σ от логарифма времени λ_3 - и ϕ -процессов релаксации для резин из СКН-40М, содержащих различные наполнители. Из рисунка видно, что с уменьшением τ_λ и τ_ϕ возрастает величина b_σ , т. е. медленные процессы физической релаксации принимают непосредственное участие в процессах молекулярной ориентации при действии деформации или напряжения. Этот вывод подтверждается зависимостью долговечности, оцениваемой по числу циклов N до разрыва при многократном растяжении образцов-лопаток (по ГОСТ 261-79) от параметра b_σ (рис. 3, б). Действительно, увеличение b_σ у резин из СКН-40М с различными наполнителями (кривая 3) и у резин из СКН-18+СКН-26, содержащих ПАВ (кривая 4), приводит к росту долговечности N .

Ранее Гулем с соавт. было показано [9–11], что условия, облегчающие молекулярную ориентацию в месте распространения разрыва, благоприятствуют упрочнению полимеров в высокоэластическом состоянии. При этом степень дополнительной ориентации в месте разрыва оценивали по отношению деформации растяжения в вершине растущей трещины к деформации в неразрушенной части образца. Поэтому вполне естественно, что увеличение параметра b_σ , характеризующего способность эластомера к молекулярной ориентации при действии напряжений или деформации, приводит, как и в работе [12], к увеличению долговечности образцов при многократном нагружении.

Прогнозирование λ -процессов релаксации при низких температурах. Обычно λ -процессы релаксации наблюдаются на высокоэластическом пла-

то выше T_c и, как выше было показано, влияют на ряд свойств эластомеров. Для выяснения их роли при низких температурах исследованы резина из СКМС-10 и она же с ПАВ, отличающаяся от первой характеристиками λ -процессов. Согласно уравнению (1), при высоких температурах $U/kT \rightarrow 0$ и время релаксации τ_λ определяется коэффициентом B_λ . Для резины из СКМС-10 без ПАВ при $T \rightarrow \infty$ $B_\lambda = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с, а для содержащей 1%-ный ПАВ КБ величина $B_{\lambda_2} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ с, т. е. различие коэффициентов достигает 64 раз (рис. 4, a). При прогнозировании в область низких температур в пределе $U/kT \rightarrow \infty$ и τ_λ определяется значением U_λ . Как видно из рис. 4, a, снижение U_λ под воздействием ПАВ приводит к тому, что если при 293 К время релаксации λ_2 -процесса у резины, содержащей ПАВ, ускоряется в 7–8 раз (рис. 1, a), то при температуре структурного стеклования СКМС-10 различие τ_{λ_2} достигает 2,5 порядка. Однако возникает

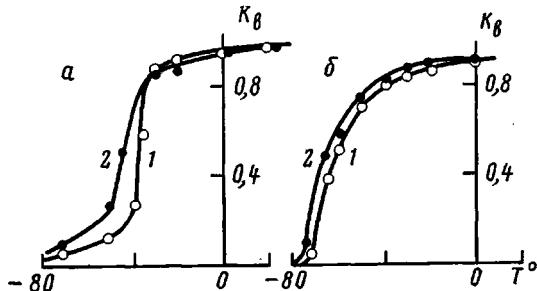


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента восстанавливаемости резин из СКН-18+СКН-26 (a) и из СКМС-10 (б) без ПАВ (1) и с ПАВ КБ (2)

проблема установления низкотемпературной границы достоверного прогнозирования времени λ -процессов релаксации.

Кинетическими единицами, определяющими подвижность микроблоков надмолекулярных (надсегментальных) структур, являются свободные и связанные сегменты. Значение U_λ при нормальных условиях несколько больше, чем энергия активации α -процесса релаксации, определяемого подвижностью свободных сегментов. С понижением температуры подвижность сегментов уменьшается. Время процесса релаксации при различных температурах можно рассчитать по уравнению (1) с учетом того, что $B_i = B_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ с – период колебания сегмента около временно-го положения равновесия, а $U_\lambda = U_\alpha$ рассчитывается по уравнению Вильямса – Ландела – Ферри

$$U_\alpha = U_\infty (1 - T_0/T)^{-1}, \quad (3)$$

где $T_0 = T_c - 50$, $U_\infty = U_\alpha$ при $T \rightarrow \infty$. Для СКМС-10 $T_c = 201$ К, $T_0 = 151$ К, $U_\infty = 12$ кДж/моль. Из рис. 4, б видно, что при высоких и умеренных температурах зависимость U_α от $1/T$ не изменяется, а при низких резко возрастает и при $T = T_0$ $U_\alpha \rightarrow \infty$. Аналогичный характер у зависимости $\lg \tau_\alpha$ от $1/T$ (рис. 4, a, кривая 3), имеющей вид огибающей кривой. Из рисунка видно, что при $T = T_c$ время α -процесса становится примерно равным экстраполяционному значению времен λ -процессов релаксации. Эта температура и определяет физически обоснованную границу достоверного прогнозирования λ -процессов релаксации в низкотемпературной области.

На рис. 5 приведены температурные зависимости коэффициента восстанавливаемости резин с различной «разрешенностью» λ -процессов релаксации благодаря модификации их ПАВ. Снижение величины U_λ и уменьшение τ_λ приводят к тому, что эти резины в области низких температур обладают большей эластичностью по сравнению с резинами без ПАВ. Это различие исчезает при $T \rightarrow T_c$.

Таким образом, не только быстрые, но и медленные физические процессы релаксации определяют ряд важнейших свойств эластомеров: способность к молекулярной ориентации и долговечность при воздействии

многократных деформаций, сохранение высокоэластических свойств при низких температурах, сопротивление раздиру. Эффективными регуляторами времени и энергии активации этих процессов являются ПАВ, причем с понижением температуры изменение релаксационных характеристик вследствие действия ПАВ увеличивается. На основе методов релаксационной спектрометрии разработана схема достоверного прогнозирования релаксационных свойств в области низких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
2. Акопян Л. А., Бартенев Г. М., Гронская Э. В., Оврутская Н. А. Хим. пром-сть, 1976, № 8, с. 610.
3. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
4. Акорян Л. А., Gronskaya E. V., Bartenev G. M. J. Adhesion, 1974, v. 6, p. 177.
5. Акопян Л. А., Зобина М. В., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 58.
6. Акопян Л. А., Оврутская Н. А., Никифоров В. П. А.с. 657314 (СССР).—Опубл. в Б.И., 1979, № 14, с. 174.
7. Бартенев Г. М., Акопян Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 5, с. 395; Plaste und Kautschuk, 1969, B, 16, S. 655.
8. Русанов А. И. Коллоидн. ж., 1977, т. 39, № 4, с. 704.
9. Гуль В. Е., Кругецкая Г. П., Коорига В. В. Каучук и резина, 1957, № 12, с. 1.
10. Догадкин Б. А., Федюкин Д. Л., Гуль В. Е. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, № 3, с. 292.
11. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978, с. 106.
12. Акопян Л. А., Оврутская Н. А., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1705.

Ленинградский филиал
научно-исследовательского института
резиновой промышленности

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
14.VI.1982

THE EFFECT OF SLOW PHYSICAL RELAXATION PROCESSES ON THE PROPERTIES OF ELASTOMERS IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

*Akopyan L. A., Ovrutskaya N. A., Gronskaya E. V.,
Bartenev G. M.*

Summary

Relaxational properties of crosslinked elastomers and of rubbers from SKMS-10, SKN-18+SKN-26 and SKN-40, modified with surface-active agents, were investigated by means of relaxation spectrometry. Not only the fast one, but the slow physical relaxation processes as well, related to fluctuational decomposition of the microblocks of supersegmental and supermolecular structures (λ -processes) and to the heat mobility of the particles of active filler (φ -processes), produced significant effect on such properties of elastomers as ability for molecular orientation and durability at multiple strain at $T > T_g$ temperatures, on exhibiting high-elastic properties at low temperatures etc. Surface-active agents appeared to be efficacious modifiers effecting the times and activation energies of λ - and φ -relaxation processes, the effect of SAA having been increased with the decrease in temperature. The scheme for predicting these processes in a low-temperature region was developed, the temperature boundaries for reliable prediction of relaxation processes were established.