

УДК 541.64:539.2

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛАСТОМЕРАХ, СВЯЗАННЫЕ С НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ, ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДОМ ПОЛЗУЧЕСТИ

*Зотеев Н. П., Бартенев Г. М., Зотеева О. И.*

Методом ползучести исследовано влияние физической структуры на релаксационные свойства СКД, СКЭП и бутадиен-метилстирольного эластомеров. Регулирование надмолекулярной структуры путем изменения температурно-временных условий приготовления образца позволило обнаружить протекание процессов молекулярного упорядочения в эластомерах. Установлено, что развитие высокоэластической деформации обусловлено перестройкой и разрушением флуктуационной надмолекулярной структуры, т. е. связано с медленными  $\lambda$ -процессами релаксации.

Релаксационные свойства некристаллических полимеров определяются не только гибкостью и химическим составом макромолекул, но и их взаимным расположением, т. е. характером надмолекулярной структуры [1]. С момента появления первой работы [2], в которой была высказана идея о том, что структура некристаллических полимеров должна быть похожа на их структуру в кристаллическом состоянии, появились многочисленные данные прямых структурных методов, подтверждающих ее существование [3–6]. Однако небольшие размеры упорядоченных областей и их флуктуационный характер вызывают необходимость использования косвенных методов для изучения деталей и динамики изменения структуры. Такими косвенными структурными методами являются методы релаксационной спектрометрии (метод ползучести, релаксация напряжения и др.) [1].

Метод ползучести, разработанный Бартеневым и Глухаткиной [7], является структурно-чувствительным методом. Он позволяет проследить кинетику процесса молекулярного упорядочения в некристаллических полимерах, выяснить характер влияния напряжения и температуры на структурообразование, а также определить, с какими структурными элементами связаны медленные релаксационные процессы.

Цель данной работы — исследование влияния флуктуационной надмолекулярной структуры на медленные релаксационные процессы в эластомерах методом ползучести.

Для выяснения этого вопроса образцы эластомеров формировали непосредственно в термокамере пластометра плоскопараллельного сдвига [8], работающем в режиме постоянных напряжений сдвига ( $P=\text{const}$ ) и позволяющем провести разделение общей деформации  $\gamma$  на ее составляющие (необратимую  $\gamma_b$  и высокоэластическую  $\gamma_{\text{вз}}$ ). Формирование в эластомерах физической структуры разной степени развитости проводили в интервале температур 293–363 К и временах выдержки 0–12 сут. Затем осуществляли запись кинетики развития деформации сдвига в вышеуказанном температурном интервале и диапазоне напряжений сдвига  $3 \cdot 10^3$ – $10^4$  Па.

Оценку термической стабильности эластомеров проводили реологическим методом [9, 10]. Как следует из проведенных исследований, эластомеры в рассматриваемом временном и температурном интервалах достаточно стабильны. Кроме того, контроль вязкости растворов полимеров свидетельствовал об отсутствии протекания химических процессов структурирования или деструкции во время выдержки образцов в соответствующих температурно-временных условиях.

Изучение медленных релаксационных процессов, связанных с надмолекулярной структурой, проводили на примере СКД, бутадиен-метилстирольном (СКМС-30 АРКМ-15) эластомере и СКЭП (СКЭП-50) эластомерах. Характеристики исследуемых эластомеров приведены в табл. 1.

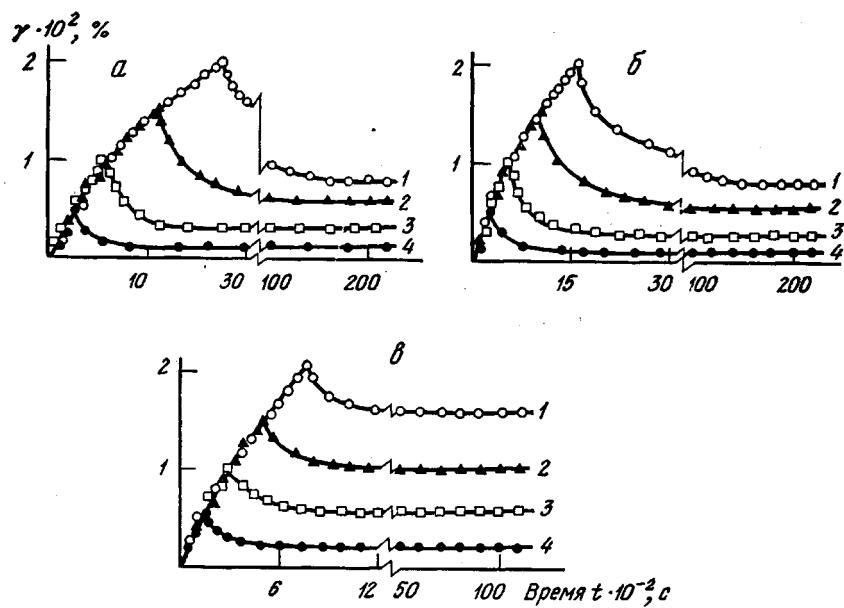


Рис. 1. Кривые развития деформации и упругого восстановления СКД (а), СКМС-30 АРКМ-15 (б), СКЭП-50 (в) при напряжении сдвига  $P=3 \cdot 10^3$  Па и 323 К при заданной деформации 200 (1), 150 (2), 100 (3) и 50% (4)

Из большой серии кривых зависимостей деформации от времени деформирования (рис. 1) были получены кривые развития высокоэластической деформации. Для выделения из общей деформации высокоэластической вначале определяли  $\gamma_{\text{в}}$ , возникающую в процессе деформирования полимеров после снятия заданного напряжения сдвига и последующей релаксации высокоэластической деформации. Для большей уверенности в окончании упругого восстановления образцы дополнительно нагревали до более высоких температур, при этом убеждались, что величина остаточной деформации не изменялась. Разделением общей деформации на ее составляющие при разных величинах  $\gamma$  (рис. 1) было установлен закон накопления необратимой деформации за время действия напряжения сдвига. Необратимая деформация в исследуемом интервале деформаций (до 200%) линейно растет с увеличением времени деформирования полимеров. Затем по соотношению  $\gamma_{\text{в}}(t)=\gamma(t)-\gamma_{\text{н}}(t)$  определяли соответствующие значения высокоэластической деформации.

Для описания процесса развития медленной высокоэластической деформации (ползучести) использовали физически обоснованную модель Бартенева [11] с одним временем запаздывания. Деформируя модель в режиме  $P=\text{const}$  и пренебрегая в решении дифференциального уравнения быстрой высокоэластической деформацией  $\gamma_0$  (если принять начальный высокоэластический модуль  $G_0=5 \cdot 10^6$  Па [1], то при  $P=10^4$  Па  $\gamma_0=0,2\%$ ), получим соотношение  $\gamma_{\text{в}}(t)=\gamma_{\infty}[1-\exp(-t/\theta)]$ , описывающее развитие медленной высокоэластической деформации, где  $\gamma_{\infty}$  — максимальное значение  $\gamma_{\text{в}}$ , достигаемое в процессе деформирования;  $\theta$  — время запаздывания.

Представляя экспериментальные данные в координатах  $\lg \left[ 1 - \frac{\gamma_{\text{в}}(t)}{\gamma_{\infty}} \right] - t$ ,

определенны времена запаздывания при всех напряжениях сдвига, температурах и временах выдержки. Точность оценки времен запаздывания составляет  $\pm 5\%$ .

Таблица 1  
Характеристики исследованных эластомеров

Эластомер	$M \cdot 10^{-5}$	Содержание структур, %			$\rho^*$
		цис-1,4	транс-1,4	1,2	
СКД	2,3	91	3	6	894
СКМС-30	9,0	80	—	20	930
АРКМ-15			—	—	
СКЭП-50	8,05	—	—	—	840

\*  $\rho$  — плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Времена запаздывания существенным образом зависят не только от температуры, напряжения сдвига, но и от времени выдержки (предыстории образца). С ростом времени выдержки образцов времена запаздывания увеличиваются при всех температурах и напряжениях сдвига (рис. 2). Причинами роста времен запаздывания с увеличением длительности выдержки могут быть как процессы молекулярного упорядочения, протекающие при длительном термостатировании, так и релаксация напряжений, возникающих в образцах при их формировании. В процессе выдержки полимера в определенных температурно-временных условиях нагруженные молекулярные цепи будут постепенно релаксировать. Одновременно с процессом релаксации будет протекать и процесс образования

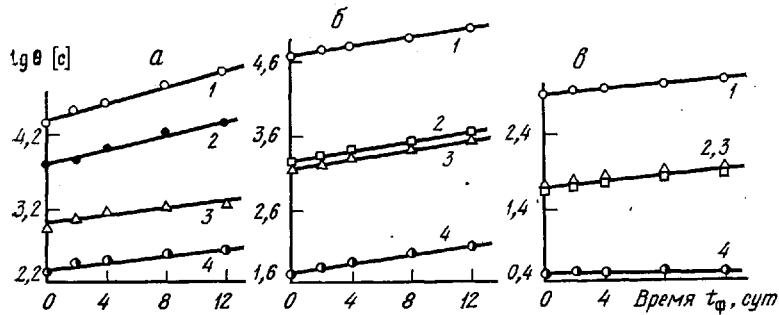


Рис. 2. Зависимость логарифма времени запаздывания от времени выдержки  $t_\phi$ : СКД (а), СКМС-30 АРКМ-15 (б) и СКЭП-50 (в) при 293 (1, 3) и 343 К (2, 4) и напряжениях сдвига  $3 \cdot 10^3$  (1, 2),  $10^4$  Па (3, 4)

надмолекулярной структуры. Характер формирующейся структуры, как, впрочем, и глубина протекания процесса релаксации напряжения, зависят от длительности выдержки полимера при той или иной температуре. Чем длительнее выдержка, тем меньше доля остаточных напряжений и выше степень молекулярного упорядочения. Поэтому рост времен запаздывания главным образом обусловлен процессами молекулярного упорядочения, протекающими во время выдержки образцов. Скорость роста времен запаздывания с увеличением времени выдержки зависит как от строения цепей эластомеров, температуры опыта, так и от напряжения сдвига. Наиболее ярко рост времен запаздывания выражен у СКД и СКМС-30 АРКМ-15 (рис. 2, а, б, кривые 1–4). Однако скорость роста времен запаздывания при низких температурах больше у СКД, чем у СКМС-30 АРКМ-15, тогда как повышение температуры приводит к обратному эффекту. У СКЭП процессы молекулярного упорядочения выражены слабо (рис. 2, в, кривые 1–4). Так, при 343 К и  $P=10^4$  Па (рис. 2, в, кривая 4) исходная структура, вероятно, идентична структуре, достигнутой при длительной выдержке (12 сут). Повышение температуры, как и повышение напряжения сдвига, приводит к уменьшению времен запаздывания, что, вероятно, обусловлено уменьшением размеров упорядоченных областей и степени упорядочения. Однако действие напряжения сопровождается более глубокими изменениями структуры, чем действие температуры.

Температурная зависимость времен запаздывания всех эластомеров выражается известным уравнением  $\theta = B' \cdot \exp(U/kT)$ , где  $B'$  – предэкспоненциальный коэффициент, связанный с энтропией активации и размерами кинетической единицы;  $U$  – энергия активации релаксационных процессов, величина которой определяется элементарным актом структурного элемента;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура. Значения энергии активации и коэффициентов  $B'$ , не зависящие от температуры, приведены в табл. 2. Для всех трех исследованных эластомеров найденные значения энергии активации совпадают с энергией активации вязкого течения и  $\lambda$ -процессов релаксации [12–14], что указывает на одну

и ту же природу механизмов этих процессов. Коэффициенты  $B'$  по порядку величины тоже совпадают с аналогичными значениями коэффициентов, характерных для  $\lambda$ -процессов релаксации [1]. Значения коэффициентов  $B'$  оказываются значительно больше, чем коэффициента  $B_0 = -5 \cdot 10^{-12}$  с для свободных сегментов [15]. Большие значения  $B'$  указывают на то, что времена запаздывания связаны не с отдельными структурными единицами, а со сложными образованиями, которые в процессе медленного деформирования эластомеров разрушаются и образуются вновь, причем этот процесс является многоступенчатым. Малые значения энергии активации, постоянные во всем температурном интервале, и большие времена запаздывания позволяют предположить, что процесс образования и разрушения сложных структурных элементов происходит путем индивидуального отрыва или прилипания сегментов как отдельных

**Таблица 2**  
**Релаксационные характеристики эластомеров при деформации сдвига 200%**

Эластомер	$U$ , кДж/моль	$B'$ , с ( $P=0$ )	$B'$ , с ( $P=10^4$ Па)
СКД	23,5	$\frac{2,88}{11,5}$	$\frac{3,3}{6,4} \cdot 10^{-2}$
СКМС-30 АРКМ-15	55,0	$\frac{3,01}{5,74} \cdot 10^{-5}$	$\frac{2,9}{6,6} \cdot 10^{-7}$
СКЭП-50	46,5	$\frac{1,66}{2,63} \cdot 10^{-5}$	$\frac{3,0}{4,6} \cdot 10^{-7}$

*Примечание.* Величина в числителе относится к начальному состоянию эластомера, а в знаменателе — к состоянию, достигнутому через 12 сут.

кинетических единиц. Такими сложными элементами флуктуационной надмолекулярной структуры, как показано методами электронной микроскопии на многих эластомерах [3], могут быть микрообласти повышенной плотности. Объемная доля этих микрообластей (или микроблоков) составляет  $\sim 20\text{--}25\%$  от всего объема полимера. Средний линейный размер микроблоков при этом составляет  $10\text{--}30$  нм.

Энергия активации медленных релаксационных процессов не зависит от напряжения сдвига и времени выдержки образцов. В то же время времена запаздывания и коэффициенты  $B'$  с ростом времени выдержки увеличиваются (рис. 2 и 3), а с повышением напряжения экспоненциально убывают (рис. 4). Рост значений  $\theta$  и  $B'$  с увеличением времени выдержки, вероятно, обусловлен увеличением линейных размеров упорядоченных областей структурных микроблоков флуктуационной надмолекулярной структуры. Сопоставление этих величин ( $\theta$  и  $B'$ ) при низкой температуре (293 К) и всех напряжениях сдвига показывает, что линейные размеры структурных микроблоков должны быть больше СКД по сравнению с бутадиен-метилстирольным эластомером и СКЭП. Этот факт может быть связан с более регулярным строением цепей СКД. В свою очередь, эти факторы приводят к тому, что при высоких температурах наибольшие времена запаздывания наблюдаются у СКД, а наименьшие — у СКМС-30 АРКМ-15 и СКЭП-50. При низких температурах времена запаздывания больше у бутадиен-метилстирольного эластомера по сравнению с СКД, что объясняется большим межмолекулярным взаимодействием и меньшей подвижностью цепей эластомера СКМС-30 АРКМ-15. Наши экспериментальные результаты по ползучести полностью подтверждают данные, ранее полученные для СКД и СКС-30 А методом релаксации напряжения [12].

Уменьшение времен запаздывания с ростом напряжения сдвига может быть обусловлено как снижением энергии активации в поле механических сил (механизм Эйринга), так и изменением энтропии активации (механизм Бартенева). Как уже было сказано, энергия активации не зависит от напряжения сдвига, следовательно, уменьшение времен запаздывания обусловлено возрастанием энтропии активации. Возрастание энтропии системы связано с разрушением структуры, т. е. с переходом ее в процессе деформирования эластомеров в менее упорядоченное состояние. Увеличение энтропии актива-

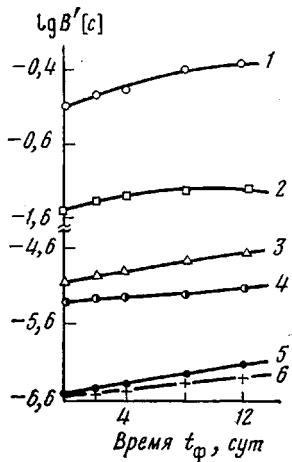


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости предэкспоненциального коэффициента  $B'$  от времени выдержки  $t_\phi$  СКД (1, 2), СКМС-30 АРКМ-15 (3, 5) и СКЭП-50 (4, 6) при напряжениях сдвига  $3 \cdot 10^3$  (1, 3, 4) и  $10^4$  Па (2, 5, 6)

Рис. 4. Зависимости времени запаздывания  $\theta$  (а) и предэкспоненциального коэффициента  $B'$  (б) СКД (1, 2), СКМС-30 АРКМ-15 (3, 4) и СКЭП-50 (5, 6) при 323 К и временах выдержки 0 (1, 3, 5), 12 сут (2, 4, 6) от напряжения сдвига

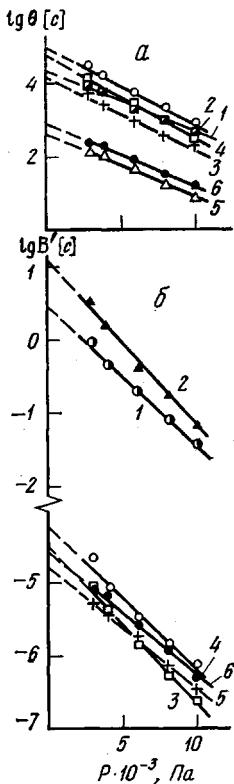


Рис. 4

ции при разрушении структуры микроблоков сказывается на коэффициенте  $B'$ , который уменьшается с ростом напряжения сдвига. Молекулярная природа энтропийного механизма деформирования эластомеров связана с термофлуктуационной природой надмолекулярной структуры, проявлением медленных релаксационных процессов [1]. Уменьшение времен запаздывания с ростом напряжения сдвига достаточно хорошо описывается уравнением  $\theta = B'_0 \cdot \exp(-cP) \cdot \exp(U/kT)$ , где  $B'_0$  — значение  $B'$  при  $P \rightarrow 0$ ;  $c$  — коэффициент, зависящий от природы полимера, времени выдержки образцов и не зависящий от температуры.

Таким образом, анализ релаксационных характеристик  $\theta$ ,  $B'$ ,  $U$  и сопоставление их с аналогичными литературными данными позволяет сделать вывод, что процесс медленного развития высокоэластической деформации эластомеров обусловлен наличием структурных микроблоков надмолекулярной структуры, их перестройкой под действием силовых полей, т. е. проявлением  $\lambda$ -процессов релаксации.

Справедливость высказанных предположений о том, что полученные закономерности развития высокоэластической деформации объясняются изменениями надмолекулярной структуры, подтверждается данными рентгенодифракционных исследований бутадиенового эластомера [16].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 288.
2. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Китайгородский А. И. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, с. 141.
3. Чалых А. Е., Смехов Ф. М., Санжаровский А. Т., Якубович С. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1748.
4. Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 329.
5. Богдан Э. Б., Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 376.
6. Йег Г. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2433.
7. Бартенев Г. М., Глухаткина Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 2, с. 400
8. Толстой Д. М. Коллоидн. ж., 1948, т. 10, № 2, с. 138.
9. Виноградов Г. В., Иванова Л. И. Каучук и резина, 1968, № 1, с. 15.
10. Бартенев Г. М., Зотеев Н. П., Ермилова Н. В. Механика полимеров, 1974, № 4, с. 618.
11. Бартенев Г. М. Коллоидн. ж., 1950, т. 12, № 6, с. 408.
12. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 368.
13. Бартенев Г. М., Кучерский А. М., Радаева Г. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 283.
14. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1835.
15. Бартенев Г. М., Кучерский А. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 794.
16. Зотеев Н. П., Бартенев Г. М., Зотеева О. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1587.

Бирский государственный  
педагогический институт  
Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22.VI.1982

## RELAXATIONAL PROCESSES IN ELASTOMERS, ASSOCIATED WITH SUPERMOLECULAR STRUCTURE, AS INVESTIGATED BY CREEP MEASUREMENTS

Zoteev N. P., Bartenev G. M., Zoteeva O. I.

### Summary

The effect of physical structure on the relaxational properties of butadiene, butadiene-(methyl)styrene and ethylene-propylene elastomers was investigated by creep measurements. Changing the supermolecular structure by varying the time-temperature conditions of sample preparation allowed to disclose the processes of molecular ordering in elastomers. It was established that the development of rubber-like strain was due to the rearrangement and demolition of the fluctuational supermolecular structure, i. e. was pertained to the slow relaxational  $\lambda$ -processes.