

(расплаве или растворе)  $\Delta\nu$  не превышает  $120\text{ см}^{-1}$ , свидетельствуя о том, что ответственным за сдвиг  $\Delta\nu$  является диполь-дипольное взаимодействие полярных уретановых групп.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Blackwell J., Gardner K. H. *Polymer*, 1979, v. 20, № 1, p. 13.
2. Hocker J., Born L. *Polymer Letters*, 1979, v. 17, № 11, p. 723.
3. Gardner K. H., Blackwell J. *Acta Cryst. B*, 1980, v. 36, part 8, p. 1972.
4. Born L., Hesse H., Crone J., Wolf K. H. *Colloid and Polymer Sci.*, 1982, v. 260, p. 819.
5. Атомян Е. Ф., Филипенко О. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 273, № 5, с. 1147.
6. Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, № 24, p. 6480.
7. Pimentel G. C., Sederholm C. H. *J. Chem. Phys.*, 1956, v. 24, № 4, p. 639.
8. Ganis P., Avitabile G., Migdal S., Goodman M. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, № 14, p. 3328.
9. Cohen-Addad C., D'Assenza G., Tailandier G., Benoit-Guyod M. *Acta Cryst. B*, 1977, v. 33, part 2, p. 348.
10. Yokoyama T. *Advances Urethane Sci. and Technol.*, 1978, v. 6, p. 1.
11. Brunette C. M., Hsu S. L., MacKnight W. J. *Polymer Preprints*, 1981, v. 22, № 2, p. 353.
12. Ватулев В. Н., Лантуй С. В., Юрок Л. А., Маличенко Б. Ф., Язловицкий А. В. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1972, вып. 10, с. 36.
13. Leiserowitz By. L., Tuval M. *Acta Cryst. B*, 1978, v. 34, part 4, p. 1230.
14. Cannon C. G. *Spectrochim. Acta*, 1958, v. 10, № 4, p. 341.
15. Шустер П. В кн.: Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. М.: Мир, 1981, гл. IV.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
14.VIII.1983

УДК 541.64:539(2+3)

### РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ НАПРЯЖЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Акопян Л. А., Бартенев Г. М., Зобина М. Б.

Вопрос о влиянии вида напряженного состояния приобретает важное практическое значение в связи с методами прогнозирования работоспособности полимерных деталей и изделий при различных режимах эксплуатации. В частности, необходимо знать, зависит ли от вида напряженного состояния (одноосного растяжения или сжатия, двухосного растяжения, сдвига и т. д.) скорость релаксационных процессов. В настоящее время стремятся проводить испытания полимеров и изделий из них при тех видах напряженного состояния, при которых они используются на практике. Однако возникает вопрос, возможно ли результаты испытаний при одном виде напряженного состояния переносить на другие виды напряженного состояния.

В связи с этим в данной работе приводятся результаты исследования методами релаксационной спектроскопии [1] влияния вида напряженного состояния на скорость релаксационных процессов в эластомерах.

До сих пор систематические исследования в этом направлении не проводились. В отдельных работах [2-6] представлены противоречивые данные.

Исследовали шитые наполненные эластомеры двух типов: бутадиен-метилстирольный сополимер СКМС-10 с 60 вес. % технических углеродов в качестве наполнителей (30 вес. % ПМ-75 и 30 вес. % ДГ-100) и этилен-пропиленовый сополимер СКЭПТ-40 с 50 вес. % технического углерода ПГМ-33. Такие составы являются модельными системами, близкими к техническим эластомерным материалам.

Непрерывные спектры времен релаксации  $H(\tau)$  (рис. 1) получали, измеряя изотермы релаксации напряжения  $\sigma(t)$  при длительности наблюдения до  $t=10^5-10^6$  и в интервале температур от 20 до 150°. Расчет  $H(\tau)$  приводился по второму приближению [1]. В условиях эксперимента наблюдали релаксационные переходы выше температуры стеклования. К ним относятся так называемые  $\lambda$ -переходы (медленные процессы физической релаксации),  $\varphi$ -процесс, связанный с подвижностью частиц актив-

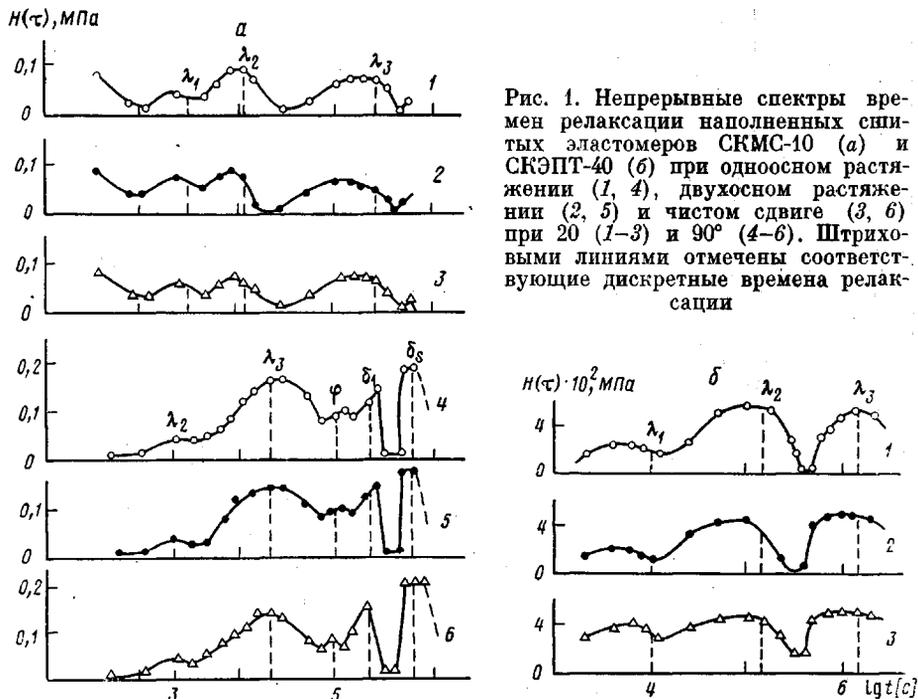


Рис. 1. Непрерывные спектры времен релаксации наполненных шпигтых эластомеров СКМС-10 (а) и СКЭПТ-40 (б) при одноосном растяжении (1, 4), двухосном растяжении (2, 5) и чистом сдвиге (3, 6) при 20° (1-3) и 90° (4-6). Штриховыми линиями отмечены соответствующие дискретные времена релаксации

ного наполнителя и  $\delta$ -процессы химической релаксации, обусловленные обратимым распадом поперечных связей S-S химической сетки шпигтого полимера и связей C-S.

Исследования релаксации напряжения проводили при следующих видах напряженного состояния: одноосном растяжении, одноосном сжатии, двухосном симметричном растяжении и чистом сдвиге. Деформацию во всех опытах задавали равной 20%, что отвечало области линейной вязкоупругости. Дискретные спектры времен релаксации  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$  и их вклады  $E_1, E_2, \dots, E_n$ , имеющие размерность модуля упругости, определяли по известным методам [1].

Результаты определения релаксационных характеристик приведены в таблице. Непрерывные спектры практически не зависят от вида напряженного состояния. Это видно из рис. 1, где в качестве примера приведены спектры при некоторых температурах. Дискретный спектр времен релаксации в наших опытах содержит три  $\lambda$ -процесса, связанных с распадом физических узлов молекулярной сетки,  $\varphi$ -процесс, обусловленный тепловой подвижностью частиц наполнителя,  $\delta_1$ -процесс, связанный с перемещением микроучастков химической сетки вулканизата,  $\delta_s$  и  $\delta_c$  — процессы химической релаксации, характерные для распада поперечных связей S-S и связей C-S. Дискретные времена релаксации  $\tau_i$  зависят от температуры по формуле Больцмана — Аррениуса

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/kT),$$

где  $B_i$  и  $U_i$  — релаксационные константы, связанные со структурой эластомера [1]. В координатах  $\lg \tau_i - 1/T$ , если коэффициент  $B_i$  и энергия ак-

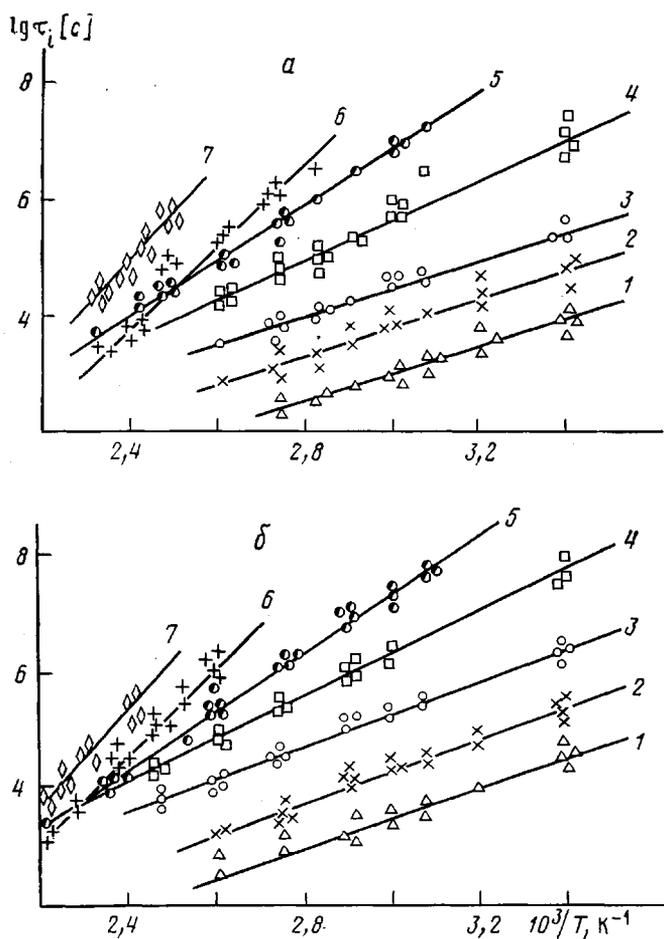


Рис. 2. Зависимости логарифма времен дискретного спектра релаксации для четырех видов напряженного состояния от обратной температуры для наполненных сшитых эластомеров СКМС-10 (а) и СКЭПТ-40 (б): 1 -  $\lambda_1$ , 2 -  $\lambda_2$ , 3 -  $\lambda_3$  - медленные физические процессы; 4 -  $\phi$ -процесс релаксации (подвижность частиц наполнителя), 5 -  $\delta_1$ -процесс (крупномасштабная деформация химической сетки), 6 -  $\delta_2$ -процесс химической релаксации (распад поперечных связей S-S), 7 -  $\delta_3$ -процесс химической релаксации (распад слабых связей C-C в полимерных цепях)

тивации  $U_i$  константы, каждый релаксационный процесс соответствует зависимости в виде прямой (рис. 2). Важной особенностью данных, приведенных на рис. 2, является то, что все прямые, построенные по точкам для  $\tau_i$ , получены при различных видах напряженного состояния. Из наших результатов следует вывод, что в пределах разброса данных дискретные времена релаксации, а следовательно, и константы  $B_i$  и  $U_i$  не зависят от вида напряженного состояния (таблица).

В таблице приведены относительные вклады  $C_i$  (%) каждого отдельного процесса в общую релаксацию напряжения. Если начальный модуль

упругости  $E_0 = \sum_{i=1}^n E_i$  (при растяжении) или  $G_0 = \sum_{i=1}^n G_i$  (при сдвиге),

то относительный вклад  $i$ -того процесса релаксации  $C_i = E_i/E_0 = G_i/G_0$ . Они

также не зависят от вида напряженного состояния в исследуемых температурных границах и в области напряжений, где наблюдается линейная вязкоупругость. Релаксационные константы, определенные при различных видах напряженного состояния, различаются не более чем на 20%.

Таким образом, в области линейной вязкоупругости медленные физические и химические процессы релаксации, играющие основную роль при длительной эксплуатации деталей и изделий из эластомеров, не зависят от вида напряженного состояния. Следовательно, прогнозирование релак-

Релаксационные характеристики сшитых наполненных эластомеров СКМС-10 и СКЭПТ-40

Релаксационные переходы	$\tau_i$ при 20°, с	$B_i$ , с	$U_i$ , кДж/моль	$C_i$ , %
<b>СКМС-10</b>				
$\lambda_1$	$4 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	46	9,5
$\lambda_2$	$4 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	46	6,2
$\lambda_3$	$3 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	46	6,2
$\Phi$	$1,3 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	65	12,7
$\delta_1$	$7 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	92	12,7
$\delta_s$	$6 \cdot 10^{10}$	$6,3 \cdot 10^{-14}$	130	12,7
$\delta_c$	$5 \cdot 10^{12}$	$3,2 \cdot 10^{-14}$	147	40
<b>СКЭПТ-40</b>				
$\lambda_1$	$2 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	51	3
$\lambda_2$	$4 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	51	9
$\lambda_3$	$4 \cdot 10^6$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	51	2
$\Phi$	$2 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	64	11
$\delta_1$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	88	17
$\delta_s$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$6,3 \cdot 10^{-14}$	125	21
$\delta_c$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$3,2 \cdot 10^{-14}$	155	37

Примечание. Точность определения коэффициента  $B_i$  составляет  $\pm 20\%$ , энергии активации  $U_i$  —  $\pm 1$  кДж/моль

сационных свойств эластомеров при различных режимах эксплуатации и сложнапряженных состояниях, в которых работают детали и изделия, можно проводить по данным, полученным на одном из простых видов напряженного состояния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баргенов Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
2. Баргенов Г. М., Ратнер С. Б., Новикова Н. М., Коненков Л. С. Хим. пром-сть, 1954, т. 32, № 4, с. 224.
3. Баргенов Г. М., Новиков В. И. Докл. АН СССР, 1973, т. 91, № 5, с. 1027.
4. Вишницкая Л. А. В кн.: Тр. НИИ резиновой промышленности. М.: Госхимиздат, 1955, № 2, с. 33.
5. Федюкин Д. Л., Захаренко Н. В. Каучук и резина, 1960, № 9, с. 43.
6. Кучерский А. М. В кн.: Методы исследования и испытания резин и РТИ. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1977, с. 47.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26.VIII.1983

Ленинградский филиал института  
резиновой промышленности