

4. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Севергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
5. Колегов В. И., Козгева М. А., Кочеряев Б. Н., Киселев В. Я. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1983, с. 47.
6. Берлин А. А., Коровин А. П., Сумин И. Г. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 6, с. 424.
7. Newmark R. A., Runge M. L., Chermack J. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, № 6, p. 1329.
8. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1982, с. 87.
9. Hvilsted S., Jorgensen N. U. Polymer Bull., 1983, v. 10, № 5/6, p. 236.

Поступила в редакцию  
27.XII.1984

NMR AND GPC STUDY OF MOLECULAR MASS AND FUNCTIONAL GROUPS DISTRIBUTION OF OLIGOESTERACRYLATE ON THE BASIS OF PENTAERYTHRITOL, ADIPIC AND METHACRYLIC ACIDS

*Slonim I. Ya., Bulai A. Kh., Urman Ya. G., Beloded L. N., Korovin L. P., Kiselev V. Ya., Lazaris A. Ya.*

Summary

It has been shown by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and GPC methods that during the synthesis of oligoesteracrylate by the reaction of methacrylic and adipic acids with pentaerythritol its four hydroxyl groups behave as independent reactive centres. The content of all 15 possible fragments of oligomer fragments – pentaerythritol residues having various number of free and acylated hydroxyl groups – was determined and their distribution was shown to be described by Bernulli statistics. The composition and MM of oligomer were calculated.

УДК 541.64:539.2

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Барменев Г. М., Карасев М. В.*

Проверена воспроизводимость тонкой структуры спектров времен релаксации на примере НК. Повторные испытания на разных образцах и на одном и том же образце подтверждают воспроизводимость количества и положения наблюдаемых релаксационных максимумов.

В эластомерах обычно отчетливо наблюдают сегментальный  $\alpha$ -процесс релаксации, ответственный за стеклование, и  $\delta$ -процессы химической релаксации [1, 2], что хорошо видно из спектра внутреннего трения (рис. 1). Между ними расположена группа так называемых  $\lambda$ -переходов, наблюдаемых на высокоэластическом плато в том случае, если исследователи получают тонкую структуру релаксационных спектров [2]. При этом находят от трех до шести  $\lambda$ -переходов, которые имеют низкую и, как правило, одинаковую энергию активации  $U_i$  (ближкую к энергии активации  $\alpha$ -процессу), но относительно очень большие и различные значения предэкспонент  $B_i$  в уравнении Больцмана – Аррениуса. Согласно данным релаксационной спектрометрии [2], природа  $\lambda$ -процессов связана с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки, различающихся по внутренней структуре и размерам. Такие физические узлы образованы ассоциатами сегментов (относительно упорядоченными микрообластями флуктуационной природы). Их времена жизни соответствуют временам  $\lambda$ -релаксации дискретного спектра  $\tau_i$ .

Обычно на непрерывных спектрах времен релаксации  $H(\tau)$  выше  $\alpha$ -максимума наблюдают один размытый  $\lambda$ -максимум, в связи с чем возникают вопросы, почему у многих исследователей не наблюдается группа  $\lambda$ -переходов. По-видимому, первой работой, где обнаружена группа  $\lambda$ -переходов выше  $T_c$  для ряда полимеров, была работа [3], но до последнего времени объяснения происхождения этих переходов отсутствуют.

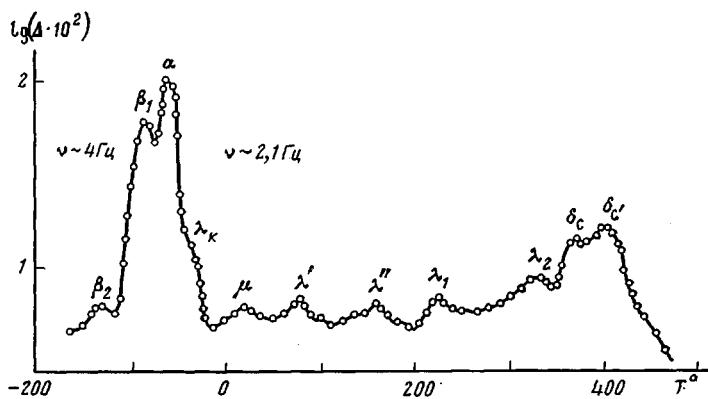


Рис. 1. Спектр внутреннего трения линейного НК, полученный методом свободных затухающих колебаний при частотах 4 (ниже  $T_\alpha$ ) и 2 Гц (выше  $T_\alpha$ ) ( $\Delta$  — логарифмический декремент затухания)

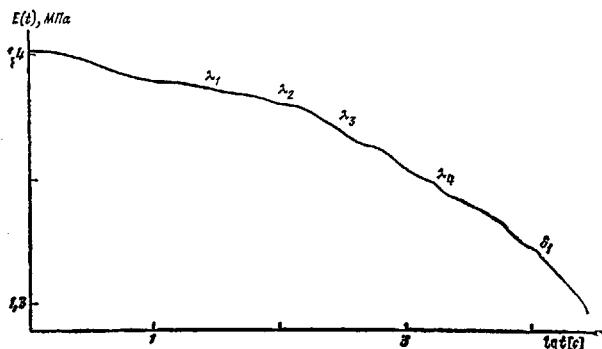


Рис. 2

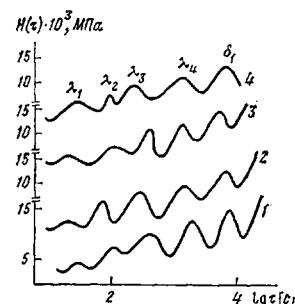


Рис. 3

Рис. 2. Длительная изотерма релаксации — зависимость в координатах  $E-\lg t$  для вулканизированного НК при  $70^\circ$  и деформации растяжения 50%

Рис. 3. Непрерывные спектры времен релаксации вулканизированного НК при  $70^\circ$ , полученные в опытах при растяжении на 50% для образцов 1–3 (1–3) и при сжатии на 10% для образца 4 (4)

В наших работах [2, 4–7] для различных эластомеров было показано, что имеется группа  $\lambda$ -переходов, которые достаточно надежно разрешаются, если располагать большой статистикой отдельных измерений и достаточно широким временным «экспериментальным окном» при измерении релаксации напряжения (четыре–пять порядков времени наблюдения). В работе [8] было показано, что близкие  $\lambda$ -переходы разрешимы, если их времена релаксации различаются больше, чем на полпорядка величины.

Цель этой работы — показать, что наблюдаемые  $\lambda$ -переходы не случайны и не связаны с неточностями обработки экспериментальных результатов.

Непрерывные спектры времен релаксации получали на образцах НК, спитого (3% S) в оптимуме вулканизации. Длительные изотермы релаксации напряжения получали на релаксометрах растяжения и сжатия. На кривой релаксации модуля  $E(t)=\sigma/\varepsilon$  в координатах  $E(t)$  от  $\lg t$  (рис. 2) видны несколько областей с точками перегиба, обозначаемые в соответствии с дальнейшей идентификацией релаксационных переходов, как  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ,  $\lambda_4$  и  $\delta_1$ -переходы. Случайная ошибка измерений модуля  $E(t)$  составляет величину  $\sim 0,1\%$ . Кривая релаксации в координатах  $E(t)$  от  $t$  не дает точек перегиба. Поэтому для расчета непрерывных спектров используется кривая релаксации  $E(t)$  в координатах, приведенных на рис. 2.

Непрерывные спектры  $H(\tau)$  рассчитывали по методу Алфрея (первое приближение). Результаты приведены на рис. 3 при  $70^\circ$  для четырех образцов. Первые три образца относятся к измерениям на релаксометре растяжения, четвертый — на релаксометре сжатия. Из данных рис. 3 видно, что для всех образцов при растяжении и сжатии повторяется одно и то же число максимумов и порядок их расположения. Каждый максимум соответствует отдельному релаксационному процессу. Обозначения релаксационных переходов сделаны в соответствии с классификацией, принятой в работах [2, 4–7]. При этом  $\alpha$ -максимум при  $70^\circ$  должен находиться при  $\tau_\alpha \approx 10^{-6} \text{ с}$ , а максимумы химического процесса распада вулканизационной сетки при  $\tau_\alpha \approx 10^0 \text{ с}$ , т. е. вне экспериментального окна ( $70^\circ$ ). При других температурах непре-

рывный спектр смещается влево или вправо, и в экспериментальное окно входят постепенно другие процессы релаксации.

Из полученных данных следует, что число максимумов и их положение на временной оси хорошо повторяется, но высота максимумов несколько отличается от образца к образцу. Это связано с некоторыми особенностями структуры материала, возникающими при переходе от одних образцов к другим. Если провести испытания с одним образцом несколько раз, то результаты получаются аналогичными; повторные измерения не изменяют числа максимумов и их положения, но влияют на высоту отдельных максимумов, что связано со структурными изменениями в образце при длительных испытаниях на релаксацию напряжения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тобольский А. Свойства и структура полимеров/Пер. с англ. под ред. Слонимского Г. Л., Бартенева Г. М. М.: Химия, 1964. 322 с.
2. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
3. Schmieder K., Wolf K. Kolloid. Z., 1953, B. 134, № 1, S. 149.
4. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Алексеев В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1020.
5. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1835.
6. Легидов М. Х., Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В., Айазов А. Б. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 573.
7. Бартенев Г. М., Килимник О. В. Коллоид. журн., 1983, т. 45, № 2, с. 299.
8. Бартенев Г. М., Сидорова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 598.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18.III.1985

## REPRODUCIBILITY OF THE FINE STRUCTURE OF SPECTRA OF RELAXATION TIMES OF ELASTOMERS

Bartenev G. M., Karasev M. V.

### S u m m a r y

The reproducibility of the fine structure of spectra of relaxation times has been checked for natural rubber. The repeating experiments for various samples and for the same sample confirm the reproducibility of the number and position of observed relaxational maxima.

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СПЕКТРЫ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ЭЛАСТОМЕРА

Bartenev G. M., Karasev M. V.

Времена релаксации переходов *цис*-1,4-полиизопрена выше 0° С не зависят от деформации растяжения вплоть до разрывной деформации (300—400%). Ниже 0° С наблюдается зависимость вследствие изменения структуры полимера в результате частичной кристаллизации.

Релаксационные свойства эластомеров обычно исследуют в области линейной релаксации (линейной вязкоупругости) [1]. При этом в различных исследованиях при измерении длительных изотерм релаксации напряжения деформации растяжения берутся ~25—50%. В работе [2] для так называемых  $\lambda$ -процессов релаксации было показано, что времена релаксации бутадиен-стирольного эластомера в пределах 20—150% деформации не зависят от деформации растяжения. Для других релаксационных переходов вопрос оставался открытым.

Цель этой работы — выяснение влияния деформации на все релаксационные процессы, наблюдаемые выше температуры стеклования.

Исследованы спильтый *цис*-1,4-полиизопрен (НК, температура стеклования -72°) следующего состава (в вес. ч.): каучук — 100, сера — 3, каптакс — 0,7, окись цинка — 5,0, стеариновая кислота — 0,5. Вулканизацию смеси осуществляли при 143°, время вулканизации 30 мин, т. е. вулканизация осуществлялась в оптимуме.