

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В СПИТЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

*Акопян Л. А., Гронская Э. В., Зобина М. В.,
Аврущенко Б. Х., Бартенев Г. М.*

Установлено, что ф-процесс релаксации, обусловленный подвижностью частиц техуглерода и минеральных наполнителей и адгезией полимера к ним, существенно влияет на медленные физические процессы релаксации (λ -переходы), связанные с подвижностью физических узлов (структурных микроблоков) различного типа. Влияние наполнителей на релаксационные константы λ -процессов различно для кристаллизующихся и некристаллизующихся эластомеров. Релаксационное поведение фторкаучуков аналогично поведению эластомеров из кристаллизующихся полимеров. Наполнители практически не влияют на химические процессы релаксации.

Известны исследования релаксационных свойств спищенных наполненных техуглеродом эластомеров, главным образом из СКС-30А и СКМС-10 [1], СКИ-3 [2]. При этом методами релаксационной спектрометрии установлено, что введение наполнителя приводит к появлению выше температуры стеклования двух новых релаксационных процессов. Первый из них, α' -процесс, связан с сегментальной подвижностью в «твёрдой» составляющей полимера (связанный полимер), адсорбированной поверхностью наполнителя. Второй, ф-процесс релаксации, обусловлен подвижностью самих частиц активного наполнителя, связанных адгезионно с полимерной матрицей. Изучение спектров внутреннего трения эластомеров из СКМС-10 позволило установить [1], что с увеличением концентрации активного наполнителя высота α -максимума, обусловленного подвижностью свободных сегментов, значительно уменьшается, что объясняется уменьшением доли свободного полимера. Одновременно возрастает относительный вклад α' -максимума из-за увеличения доли связанного каучука («твёрдой» составляющей). При этом наблюдалось незначительное смещение как α -, так и α' -максимумов в область высоких температур. Однако остается неясным, как влияют наполнители на другие релаксационные процессы.

Цель работы — изучение методами релаксационной спектрометрии влияния техуглерода и минеральных наполнителей на медленные процессы физической и химической релаксации в области плато высокоэластического состояния в спищих эластомерах.

Исследовали серийные и модельные спищие эластомеры из полимеров различной природы (табл. 1), наполненные техуглеродом или минеральными наполнителями разных марок (табл. 2). Использовали так же литературные данные для СКИ-3 [2], СКМС-10, СКС-30А [1]. В пределах каждого из исследованных полимеров эластомеры расположены в таблице в порядке возрастания номера состава с увеличением адсорбционной активности наполнителей. Параметры дискретного спектра времен релаксации рассчитывали методами релаксационной спектрометрии [1] на ЭВМ из длительных (10^5 — 10^6 с) изотерм релаксации напряжения при 20%-ной деформации одноосного сжатия и температурах от 20 до 150° (через 10—15°). Расчет непрерывных спектров времен релаксации проводили по формулам второго приближения и использовали для сравнения полученных максимумов с временами релаксации дискретного спектра при заданной температуре.

Время релаксации τ_i каждого процесса, описываемого дискретным спектром, зависит от температуры, согласно известному уравнению Больцмана — Аррениуса

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

Таблица 1

Состав наполненных спицых эластомеров

Полимер	Тип сетки	Состав, №	Наполнитель	
			марка	количество, вес. %
СКИ-3 [2]	C-S _x -C	1	ПМ-95Н	37
	C-S _x -C	2	ПМО-95Н	37
	C-S _x -C	3	ПМ-100	37
СКФ-32	C-O-C	4	ПГМ-33	30
СКФ-26	C-O-C	5	BaSO ₄ + CaF ₂	20+15
СКФ-32	C-O-C	6	BaSO ₄ + CaF ₂ + CaSiO ₃	20+15+15
СКН-40М	C-S _x -C	7	БС-100	50
	C-S _x -C	8	БС-120	50
	C-C	9	ПМ-75	60
	C-C	10	ПМ-75	30
СКН-18 + СКН-26	C-S _x -C	11	ПМ-15 + ПМ-100	30+30
СКМС-10 [1]	C-S _x -C	12	ПМ-15	85
	C-S _x -C	13	ПМ-75	37
	C-S _x -C	14	ПМ-15 + ПМ-100	30+30
СКС-30А [1]	C-S _x -C	15	ПМ-100	37
СКЭПТ-40	C-S _x -C	16	ПГМ-30	50
	C-C	17	ПМ-50	50
СКЭП + СКЭПТ-40	C-C	18	ПМ-50	50
СКЭП-40	C-C	19	ПМ-50	50
СКЭПТ-40	C-S _x -C	20	ПМ-75	50

Таблица 2

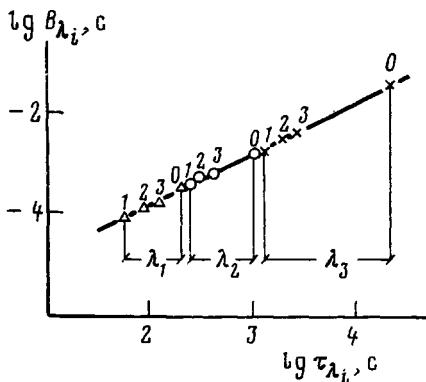
Характеристика наполнителей [2, 11]

Марка наполнителя	Средний размер частиц, мкм	Масляное число, мл/г	Удельная адсорбционная поверхность, м ² /100 г
ПМ-400	29–32	1,05–1,15	90–100
ПМ-95Н	29–32	0,6–0,8	70
ПМО-95Н	29–32	0,6–0,8	69
ПМ-75	38–42	0,95–1,05	75–85
ПМ-50	50–65	0,96–1,1	40–55
ПМ-15	155–210	0,95–1,05	10–20
ПГМ-33	85–100	0,6–0,8	32–38
БС-100	21	—	100
БС-120	21	—	120

где U_i – энергия активации i -го процесса, величина которой обусловлена природой взаимодействия кинетических единиц и прочностью их сцепления, B_i – коэффициент, зависящий от размеров кинетических единиц и их внутренней структуры. Физический смысл B_i для простых кинетических единиц (атомы, группы атомов, частицы наполнителя) тождественствуется с периодом колебаний кинетической единицы и имеет размерность времени. Поэтому величину B_i можно измерить непосредственно независимыми методами колебательной спектроскопии. Определения B_i методами релаксационной спектрометрии для ряда релаксационных процессов в эластомерах [3], неорганических стеклах [4] дали значения, совпадающие с данными ИК-спектроскопии для этих же процессов. Очевидно, что предэкспонента B_i позволяет определить природу кинетической единицы. Это свидетельствует о том, что дискретное описание не является формальным, а релаксационные характеристики соответствуют структурным константам материала.

Влияние наполнителей на λ -процессы релаксации. Выше температуры стеклования в условиях данного эксперимента выявлена группа λ_1 , λ_2 и λ_3 -процессов, связанных с подвижностью надсегментальных структур. Поэтому λ -процессы определяются временами жизни упорядоченных микробластей (структурных микроблоков или ассоциатов) и играющих роль фи-

Рис. 1. Зависимость $\lg B_\lambda$ от $\lg \tau_\lambda$ для λ_1 -, λ_2 - и λ_3 -процессов релаксации в эластомерах из СКИ-3. Здесь и на рис. 2 цифры на прямых соответствуют номеру состава в табл. 1 (0 - без наполнителя)



зических узлов молекулярной сетки полимеров. Времена релаксации этих процессов при 20° находятся в интервале 10^2 – 10^6 с в зависимости от состава и природы эластомера.

На рис. 1 приведена зависимость $\lg B_\lambda$ от $\lg \tau_\lambda$ для группы эластомеров из СКИ-3 ненаполненного (точки 0) и наполненного одинаковым количеством техуглерода с различной активностью. Энергия активации λ_1 -, λ_2 - и λ_3 -процессов имеет одно и то же значение, которое не изменяется от введения наполнителя. Поэтому в соответствии с уравнением (1) обсуждаемая зависимость для этой группы эластомеров описывается единой прямой при $T=\text{const}$ с тангенсом угла наклона, равным единице в логарифмических координатах. Коэффициенты B_λ и соответственно времена τ_λ для всех трех λ -процессов при введении наполнителей уменьшаются тем больше, чем меньше активность наполнителя. Это, вероятно, обусловлено уменьшением доли связанного полимера и одновременным увеличением вероятности воздействия наполнителя в процессе переработки непосредственно на λ -процессы при уменьшении адсорбционной активности наполнителя. Наибольшие изменения τ_λ и B_λ наблюдаются для λ_3 -процесса релаксации, который связан с молекулярной подвижностью наиболее крупных структурных микроблоков и соответственно с самыми длительными физическими временами релаксации. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать влияние наполнителей на λ -процессы релаксации на примере λ_3 -процесса.

На рис. 2, а приведены зависимости $\lg B_\lambda$ от $\lg \tau_\lambda$ для λ_3 -процесса релаксации в исследованных эластомерах. Из анализа полученных зависимостей видно, что в этом случае наблюдаются те же закономерности, что и на рис. 1. Для каждой группы эластомеров из одного и того же полимера характерна линейная зависимость с тангенсом угла наклона $\operatorname{tg} \alpha=1$. Значения B_λ и τ_λ уменьшаются по сравнению с ненаполненным эластомером (точки 0) тем больше, чем меньше адсорбционная активность наполнителя (точки с меньшим номером на каждой из прямых).

Взаимосвязь релаксационных констант λ - и φ -процессов релаксации. На рис. 2, б, в приведены зависимости $\lg \tau_\lambda$ и $\lg \tau_\varphi$ от энергии активации U_φ φ -процесса релаксации дисперсного наполнителя. Видно, что с увеличением U_φ увеличивается время не только φ -, но и λ -процессов релаксации. Однако энергия активации λ -процессов релаксации при этом не изменяется, т. е. не зависит от активности и содержания наполнителя (рис. 2, г). Это объясняется тем, что дисперсные наполнители влияют на подвижность λ -структур как кинетической отдельности, но не изменяют подвижности связанных сегментов, являющихся кинетическими единицами медленных физических λ -процессов релаксации. Как видно из рис. 2, д, взаимозависимость между логарифмами коэффициентов B_i , характеризующих размеры λ_3 - и φ -процессов релаксации, линейна. С увеличением U_φ (с ростом номера точки на каждой из прямых) $\lg B_\varphi$ уменьшается, а $\lg B_{\lambda_3}$ возрастает.

Зависимость логарифма времени релаксации λ_3 -процесса от логарифма времени φ -процесса в исследованных системах представлена на рис. 3.

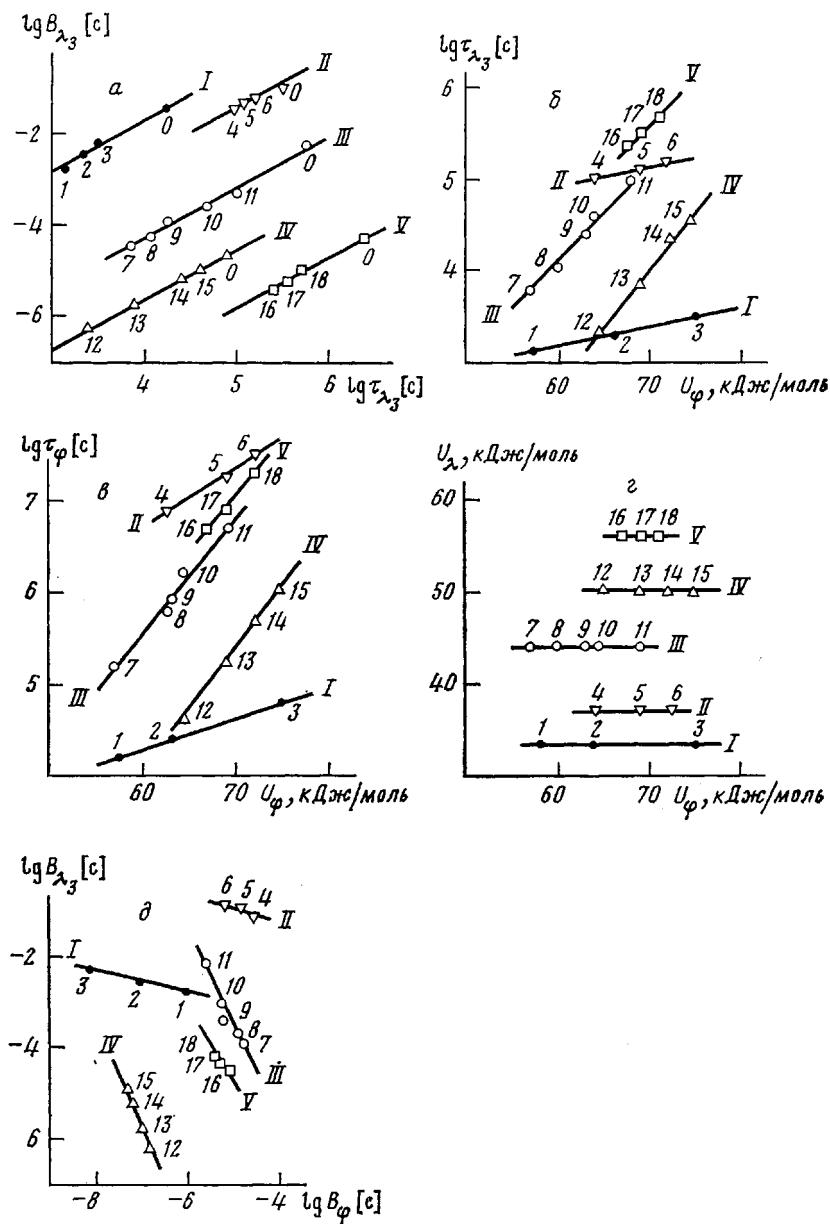


Рис. 2. Зависимости $\lg B_{\lambda_3}$ от $\lg \tau_{\lambda_3}$ (а), $\lg \tau_{\lambda_3}$ от U_{φ} (б), $\lg \tau_{\varphi}$ от U_{φ} (в), U_{λ} от U_{φ} (г) и $\lg B_{\lambda_3}$ от $\lg B_{\varphi}$ (д) для наполненных эластомеров из СКИ-3 (I), СКФ-32 (II), СКН-40М (III), СКМС-10 (IV), СКЭПТ-40 (V)

Как видно, в этих координатах можно выделить две группы точек и описать их двумя прямыми A и B. К прямой A относятся эластомеры, наполненные техуглеродом различных марок, к прямой B — эластомеры с мицеральными наполнителями.

Приведенные закономерности соответствуют экспериментальным данным, не только полученным нами, но и приведенным в литературе для СКИ-3 [2], СКМС-10 [1] (эластомер 12), СКС-30А [1] (эластомер 15). Интересно отметить, что процессы релаксации для эластомеров из СКМС-10 и СКС-30 описываются одними и теми же кривыми. Это связано с тем, что в бутадиен-метилстирольных и бутадиен-стирольных сополимерах λ_1 -, λ_2 -, λ_3 -переходы обусловлены термофлуктуационным распадом одинаковых по природе физических узлов, образованных бутадиеновыми сегментами [3]. В бутадиен-нитрильных сополимерах СКН-40, СКН-26,

СКН-18 $\lambda_1 - \lambda_3$ -переходы также связаны с релаксацией физических узлов из бутадиеновых сегментов. Поэтому энергия активации и другие релаксационные характеристики бутадиен-нитрильных и бутадиен-стирольных эластомеров очень близки между собой.

По аналогичной причине зависимости выявленных λ -переходов для сополимеров из фторолефинов СКФ-32 и СКФ-26 также едины. В данном случае λ -переходы, вероятно, обусловлены перегруппировкой узлов, образованных сегментами из винилиденфторида.

Влияние наполнителей на λ -процессы в зависимости от кристаллизуемости эластомеров. Известно [5], что способность эластомеров к кристаллизации определяется морфологическим типом структурных микроблоков, вызывающих мультиплетный λ -переход. У кристаллизующихся эластомеров λ -переходы характеризуются более низкими значениями энергии активации U_λ и большими значениями предэкспоненты B_λ по сравнению с аналогичными характеристиками λ -переходов у некристаллизующихся эластомеров. Релаксационные характеристики λ -переходов в исследованных наполненных эластомерах подчиняются этому правилу. Более того, приведенный ниже анализ полученных данных позволяет установить, что влияние наполнителей на λ -переходы существенно зависит от способности эластомера к кристаллизации или от ее отсутствия.

Рассмотрим релаксационное поведение фторсодержащих эластомеров из СКФ-32 и СКФ-26, имеющих глобуллярное строение. Согласно рентгенографическим исследованиям, структура недеформированных фторкаучуков аморфна [6, 7], а структура растянутых — указывает на некоторую склонность к кристаллизации [8] и, наконец, дает кристаллическую рентгенограмму [9]. Таким образом, неясно, способны ли, в принципе фторкаучуки к кристаллизации.

Релаксационное поведение и константы фторкаучуков позволили четко определить, что по этим характеристикам их следует отнести к группе кристаллизующихся полимеров. Как видно из рис. 2, г, энергия активации λ -процессов у этой группы эластомеров невелика (37 кДж/моль) и близка к значению $U_\lambda = 33$ кДж/моль для типично кристаллизующихся эластомеров из СКИ-3. Значения B_λ у эластомеров из СКИ-3 и фторкаучуков также практически одинаковы (рис. 2, а, д) и значительно больше, чем у группы некристаллизующихся полимеров. Кроме того, характер взаимосвязи между релаксационными константами λ - и φ -переходов у эластомеров из этих полимеров одинаков и существенно отличен от некристаллизующихся эластомеров. С увеличением адсорбционной активности наполнителей (с возрастанием номера точки на каждой из прямых рис. 2, г) энергия активации φ -процесса релаксациирастет независимо от способности полимеров к кристаллизации. Значения же τ_λ (рис. 2, б), τ_φ (рис. 2, в) и B_λ (рис. 2, д) в некристаллизующихся полимерах увеличиваются в большей степени по сравнению с кристаллизующимися, а B_φ (рис. 2, д), наоборот, уменьшаются в большей степени в кристаллизующихся полимерах.

Неоднозначность влияния наполнителей на релаксационные характеристики обусловлена различием регулярности строения цепей и соответственно параметров U_λ и B_λ у некристаллизующихся и способных к кристаллизации полимеров. По этой же причине температурные зависимости констант λ -процессов релаксации для кристаллизующихся и некристаллизующихся полимеров имеют различные углы наклона кривых [5].

Таким образом, методы релаксационной спектрометрии позволяют в отличие от обычных структурных методов, например рентгеноструктурного,

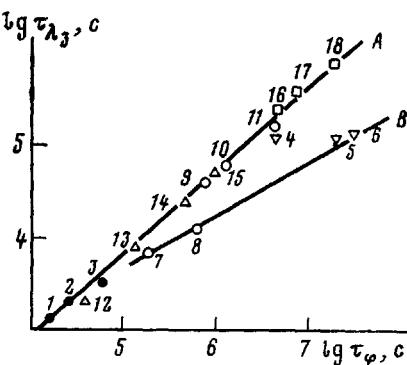


Рис. 3. Зависимость $\lg \tau_\lambda$ от $\lg \tau_\varphi$ для наполненных эластомеров. Пояснения в тексте

оценивать изменения порядка и подвижности не только малых, но и больших структурных элементов, например надсегментальных структур. На важность такого подхода при оценке структуры полимеров с точки зрения кристаллизации обращалось внимание в работах [10].

Химические δ -процессы релаксации. Влияние наполнителей на наиболее длительные химические δ -процессы релаксации исследовано на эластомерах из бутадиен-нитрильных (эластомеры 9–11) и этилен-пропиленовых, этилен-пропилен-диеновых (эластомеры 16–20) сополимеров. При этом изучены серные, перекисные вулканизаты, а также наполненные техуглеродом системы. Всего в условиях эксперимента в зависимости от вулканизующей группы обнаружено два или три химических процесса релаксации. Первый из них, δ_1 -процесс, характеризуется энергией активации 88–96 кДж/моль и коэффициентами $B_1 \approx 10^{-8}$ с. Эти значения B_1 соответствуют линейным размерам 20 нм, что свидетельствует о релаксации сравнительно крупных химических узлов коллоидных размеров, вероятно, образованных объемными ассоциациями из ингредиентов вулканизующей группы [5] или их макроцепей, связанных между собой химическими поперечными связями. Введение наполнителя незначительно увеличивает U_{δ_1} (~ 4 кДж/моль) и уменьшает коэффициент B_{δ_1} , вклад и время релаксации δ_1 -процесса при этом практически не изменяются. Следующие δ_s - и δ_c -процессы релаксации характеризуются U_s , равными 130 и 152 кДж/моль, и связаны с перестройкой поперечных связей S–S и C–C соответственно [3, 5]. Релаксационные константы этих процессов при введении наполнителей практически не изменяются. Наблюдается лишь некоторое уменьшение доли вклада δ_c -процесса в общий процесс релаксации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
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., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 567; 1983, т. 25, № 2, с. 309.
4. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 256 с.
5. Акопян Л. А., Зобина М. В., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 58.
6. Галил-Оглы Ф. А. В кн.: Справочник резинщика. М.: Химия, 1971, с. 150.
7. Гринблат М. П. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 799.
8. Никитин А. К. В кн.: Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1967, т. 5, с. 588.
9. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Климов Н. С. Общая технология резины. М.: Химия, 1968, с. 103.
10. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967, с. 231.
11. Справочник резинщика / Под ред. Захарченко П. И. М.: Химия, 1971, с. 421, 429.

Ленинградский филиал
Научно-исследовательского института
резиновой промышленности
Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII.1983

INFLUENCE OF DISPERSED FILIERS ON RELAXATIONAL PROCESSES IN CROSSLINKED ELASTOMERS

Akopyan L. A., Gronskaya E. V., Zobina M. V.,
Avrushchenko B. Kh., Bartenev G. M.

Summary

The relaxational ϕ -process related with the mobility of particles of carbon black and mineral fillers and with adhesion of a polymer to them is shown to affect essentially the slow physical relaxational processes (λ -transitions) related with the mobility of physical nodal points (structural microblocks) of various types. The effect of fillers on relaxational constants of λ -processes is different for crystallizing and noncrystallizing elastomers. Relaxational behaviour of fluororubbers is analogous to the behaviour of elastomers of crystallizing polymers. Fillers practically do not affect the chemical relaxational processes.