

УДК 541.64:532.4

**ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТЕПЕНИ ПОПЕРЕЧНОГО
СШИВАНИЯ НА СПЕКТРЫ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ
ЭЛАСТОМЕРОВ**

Бартенев Г. М., Караваев М. В.

В кристаллизующихся эластомерах наблюдаются два максимума на релаксационных спектрах, связанные с процессом кристаллизации при температуре максимальной скорости кристаллизации. Один из них максимум λ_k имеет нерелаксационное происхождение и объясняется влиянием фазового перехода на механические свойства полимера. Другой максимум α_1 относится к релаксационному процессу, связанному с сегментальной подвижностью в переходном слое между аморфной и кристаллической фазами.

Стереорегулярные эластомеры кристаллизуются при понижении температуры, начиная с термодинамической температуры кристаллизации [1–3]. Например, для НК термодинамическая температура кристаллизации 28° . При этой температуре скорость кристаллизации ничтожно мала, но при понижении температуры она возрастает, достигая максимальной при -25° для НК и -60° для стереорегулярного 1,4-цикло-полибутадиена (СКД). При этом степень кристалличности может достигать 20–30 об. %. Систематические исследования влияния кристаллизации на релаксационные свойства эластомеров отсутствуют [3].

В предыдущей работе [4] исследовали тонкую структуру релаксационных спектров СКД. Обнаружено, что α -процесс (стеклование), связанный с сегментальной подвижностью, расщепляется на два: основной (α -процесс) и дополнительный процесс с температурой перехода, лежащий несколько выше основного. Между α -переходами и областью λ -переходов наблюдается λ_k -максимум, связанный с кристаллизацией.

Если α - и λ -максимумы зависят от частоты деформации, то положение λ_k -максимума не изменяется. Последний наблюдается при температуре максимума скорости кристаллизации СКД -60° .

Появление максимума потерь λ_k объясняется тем, что при перестройке структуры, связанной с кристаллизацией, механические воздействия приводят к дополнительным гистерезисным потерям. По-видимому, λ_k -переход не является релаксационным. С увеличением степени поперечного шшивания λ_k -максимум снижается, что согласуется с представлениями о влиянии вулканизации на кристаллизацию полимеров [3].

В данной работе исследовали спектры внутреннего трения нешитого и шитых образцов НК. Для получения пластинок толщиной 2 мм приготавливали на вальцах смесь следующего состава: 0,5 вес. ч. стеариновой кислоты и 5 вес. ч. окиси цинка на 100 вес. ч. эластомера. Шитые эластомеры отличались тем, что в смесь была введена вулканизующая группа по стандартной рецептуре с 1, 3 и 10 вес. ч. серы. Все смеси подвергали прессованию при 143° в оптимуме вулканизации. Спектры внутреннего трения получали методом свободных крутильных затухающих колебаний на релаксометре кручения (горизонтальный крутильный маятник) при скорости нагревания 1 град/мин с записью логарифмического декремента затухания Δ , в интервале температур $-150 - +200^\circ$. Затухание колебаний измеряли на образцах вместе с упругой молибденовой подложкой, что обеспечивало измерения механических потерь вплоть до высоких температур. Логарифмический декремент затухания самой молибденовой подложки ничтожно мал (1%) по сравнению с эластомером. Температура структурного стеклования (стандартная) для НК составляет -72° .

На рис. 1 приведен спектр внутреннего трения для нешитого эластомера, а на рис. 2–4 для шитых образцов.

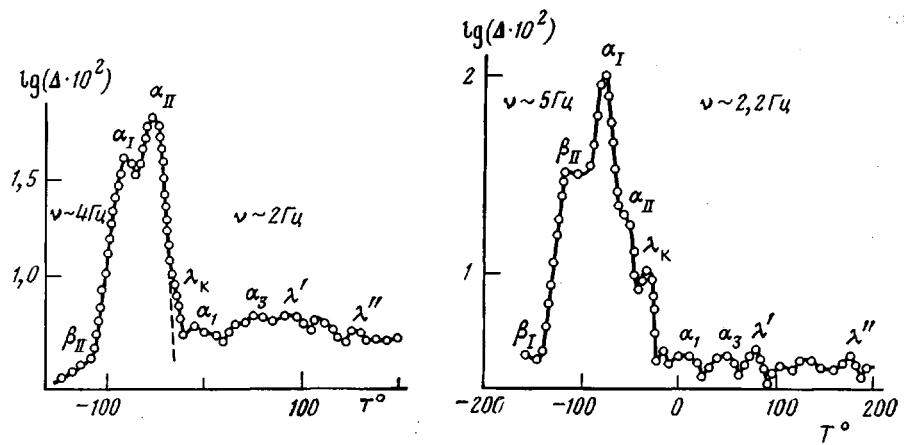


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектр внутреннего трения неспицкого полизопрена (НИК), полученный на крутильном релаксометре при частоте 2–4 Гц и скорости нагревания 1 град/мин

Рис. 2. Спектр внутреннего трения спицкого НИК с 1% S при частотах 2,2 (высокие) и 5 Гц (низкие температуры)

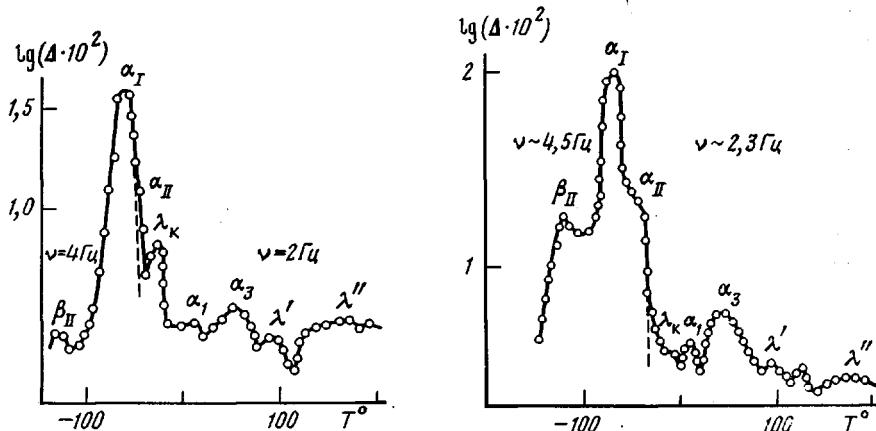


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Спектр внутреннего трения спицкого НИК с 3% S при частотах 2 (высокие) и 4 Гц (низкие температуры)

Рис. 4. Спектр внутреннего трения спицкого НИК с 10% S при частотах 2,3 (высокие) и 4,5 Гц (низкие температуры)

Прежде всего обращает на себя внимание расщепление α -процесса релаксации на два, как и в случае СКД. При этом α_I -переход наблюдается при -78° для неспицкого образца и образца с 1% S и при -65 – -70° для остальных спицких образцов. Второй α_{II} -переход наблюдается соответственно при -52 – -54° и при -50° . Как видно (рис. 2), β -переход в стеклообразном состоянии также расщепляется на два.

Расщепление α -процесса на несколько переходов объясняется тем, что аморфная фаза полимера может находиться в двух структурных состояниях. В ряде работ [5, 6] наблюдали два α -перехода в области стеклования, что связывали с существованием двух аморфных фаз с различными конформационными состояниями или двух структур, образованных низко- и высокомолекулярными компонентами полимера. В работах Курлянда с сотр. [7] показано, что закристаллизованные полизопрены (НИК и СКИ-3) имеют две температуры плавления, что соответствует образованию кристаллов как с параллельной укладкой цепей, так и складчатой. Следовательно, до кристаллизации в полизопренах существуют некоге-

рентные микрообласти с разной укладкой цепей, что может приводить к двум температурам стеклования.

У НК низкотемпературный пик плавления, по данным работы [7], находится в интервале 272–278 К в зависимости от степени предварительного растяжения от 150 до 400% при температуре максимальной скорости кристаллизации (-26°). Экстраполируя на недеформируемое состояние, получим $T_1=268$ К. Аналогично для второго пика плавления получим $T_2=280$ К. По правилу Кауцмана, $T_c=(2/3)T_{\text{пл}}$, тогда получим температуры структурного стеклования $T_c=-96^\circ$ и $T_c=-87^\circ$ (при скорости нагревания 1 град/мин). Эти значения T_c несколько ниже стандартной температуры стеклования -72° , которая является средним значением между первыми двумя, не только из-за того, что стандартная скорость нагревания ($w=3$ град/мин) больше, но и из-за приближенности правила Кауцмана.

Температуры механического стеклования в наших опытах соответствуют максимумам α_1 и α_{II} , смещенным к высоким температурам по сравнению с температурами структурного стеклования из-за относительно высокой частоты деформации (4–5 Гц). Для несшитого НК (рис. 1) $T_{\alpha_1}=-78$ и $T_{\alpha_{II}}=-52^\circ$.

У ряда эластомеров НК, полидиметилсилоксана (ПДМС), СКД и др. наблюдается первичная и вторичная кристаллизация [8].

При обычном охлаждении происходит первичная кристаллизация, вторичная — появляется в случае изотермической кристаллизации при температуре максимальной скорости процесса. Для ПДМС при первичной кристаллизации степень кристалличности достигает 30–40%, а при вторичной еще 10–20% (для ПДМС максимальная скорость кристаллизации наблюдается при -80° , $T_c=-123^\circ$). Первичная кристаллизация не изменяет T_c аморфной фазы, а вторичная повышает T_c . Причина влияния кристаллизации на T_c для различных полимеров связана либо с выталкиванием низко- и высокомолекулярной фракции в аморфную фазу, либо с перераспределением участков цепей с различной степенью тактичности по фазам. Эти факты свидетельствуют в пользу гипотезы о существовании в аморфном состоянии полимера нескольких структур.

На всех спектрах при -25 – -30° наблюдается максимум потерь, обозначенный λ_k . Как и в случае СКД, мы его связываем с процессом кристаллизации в температурной области, где скорость кристаллизации максимальна. Этот максимум наиболее четко выражен для образцов с 1 и 3% S. При 10% S он выражен слабее, что связано с потерей подвижности большого числа сегментов, связанных поперечными химическими связями.

В опытах образцы термостатировали при -25° . Начальный логарифмический декремент затухания Δ_0 измеряли через 100 с, т. е. через время, достаточное для выравнивания температуры в образце.

Затем в течение длительного времени наблюдалось изменение потерь (рис. 5). Потери постепенно снижались, достигая через 6–8 ч постоянной величины Δ_∞ . Снижение объясняется тем, что в процессе кристаллизации доля аморфной фазы уменьшается, а механические потери кристаллической фазы малы по сравнению с аморфной, и поэтому вклад кристаллической фазы не компенсирует уменьшения Δ за счет уменьшения объема аморфной фазы. При этом, как видно из рис. 6, относительное снижение Δ тем меньше, чем больше степень поперечного сшивания. Несшитый образец в отличие от сшитых в начальный период времени ведет себя аномально: Δ возрастает и достигает максимума. На рис. 6 максимальное значение обозначено как Δ_0 . Полученные данные указывают на то, что механические потери с течением времени выдержаны при -25° проходят через максимум. Вероятно, и у сшитых образцов Δ проходит через максимум, но в течение более короткого времени, что не позволяет его обнаружить. Можно предположить, что появление максимума на спектрах и максимума на временных зависимостях Δ при -25° имеет общую причину: увеличение механических потерь при кристаллизации, скорость которой наибольшая в первые моменты времени. Затем с увеличением вре-

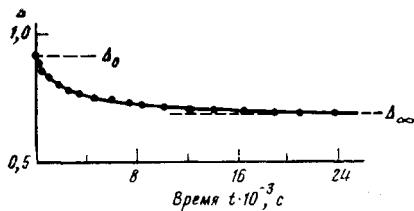


Рис. 5

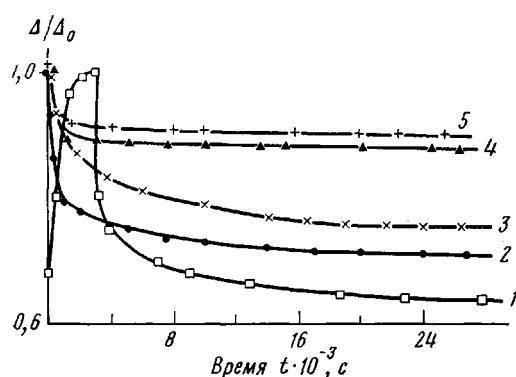


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость логарифмического декремента затухания спищего НК (3% S) при температуре максимальной скорости кристаллизации -25° от времени выдержки образца

Рис. 6. Зависимость логарифмического декремента затухания образцов НК с различной степенью сшивания при температуре максимальной скорости кристаллизации -25° от времени выдержки при этой температуре: 1 — неспищий образец, 2—5 — сшиные образцы с 1 (2), 3 (3), 4 (4) и 10% S (5)

Рис. 7. Зависимость между начальным логарифмическим декрементом Δ_0 , измеренным через 10 мин термостатирования образца (1), конечным Δ_∞ , измеренным через 8 ч (2), и содержанием серы в спищем НК

мени по мере возрастания содержания кристаллической фазы происходит снижение механических потерь.

Степень поперечного сшивания существенно влияет на механические потери при температуре λ_k -процесса. Из рис. 7 видно, что начальные Δ_0 и конечные Δ_∞ механические потери в несколько раз увеличиваются при переходе от неспищего к сильно спищому эластомеру.

Выше температуры λ_k -максимума наблюдаются α_1 - и α_3 -релаксационные переходы и группа λ -переходов, которые будут исследоваться нами в дальнейшем. Рассмотрим вероятную природу переходов α_1 и α_3 . В нашей работе по релаксационной спектрометрии этиленпропиленовых эластомеров [9, 10] наблюдался только α_3 -переход. Мы считаем, что отсутствие максимума α_1 , а тем более λ_k , объясняется некристаллизуемостью этиленпропиленовых эластомеров. В связи с этим можно предположить, что α_1 -процесс объясняется сегментальной подвижностью в межфазных слоях между аморфной фазой и кристаллической, дисперсно распределенной в полимере. Для подтверждения этой точки зрения необходимы дальнейшие исследования, хотя α_1 -переход в кристаллических полимерах [11, 12] подтверждает трактовку α_1 -перехода в НК. Процесс α_3 -релаксации наблюдается как в некристаллизующихся, так и в кристаллизующихся эластомерах. Его природа уже обсуждалась в работах [9, 10]. Считается, что α_3 -процесс связан с сегментальной подвижностью в гель-фракции полимера. Известно, что присутствие в эластомерах низко- и высокомолекулярной фракций, условно называемых золь- и гель-фракциями, приводит к раздвоению α -перехода [13] вследствие появления второго высокотемпературного α -перехода. С увеличением степени поперечного сшивания можно считать, что гель-фракция играет все большую роль, так как поперечные сшивки приводят к потере молекулярной подвижной части сегментов. Этот вывод подтверждает наблюдаемая закономерность: чем выше степень поперечного сшивания, тем выше α_3 -максимум.

Таким образом, процесс кристаллизации в кристаллизующихся эластомерах приводит к появлению двух новых переходов α_1 и λ_c , где релаксационный переход λ_c связан с кристаллизацией при температуре максимальной скорости кристаллизации, а релаксационный переход α_1 связан с сегментальной подвижностью в межфазном слое между аморфной и кристаллической фазой. Такой же α_1 -переход наблюдается и у кристаллических полимеров (ПЭ, ПП). Процесс α_1 -релаксации аналогичен α' -процессу в наполненных эластомерах [14], связанныму с сегментальной подвижностью в межфазном слое наполнитель — полимер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mandelkern L. Crystallization of Polymers. N. Y.: McGraw-Hill Comp., 1964.
2. Sharples A. Introduction to Polymer Crystallization. L.: E. Arnold Publ. Ltd, 1966.
3. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973.
4. Айазов А. Б., Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В., Лигидов М. Х. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 73.
5. Ремизова А. А., Кулешов И. В., Новиков Н. А. Журн. физ. химии, 1976, т. 50, № 8, с. 787.
6. Перепечко И. И., Старцев О. В. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 5, с. 321.
7. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чербунина Г. Д., Гармашов Е. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 774.
8. Мартиросов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, 23, № 4, с. 896.
9. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Ботуров К. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2355.
10. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Acta Polymerica, 1985, В. 36, № 1, S. 38.
11. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
12. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1842.
13. Марей А. И., Сидорович Е. А. В кн.: Физические свойства эластомеров / Под ред. Марея А. И. Л.: Химия, 1975, с. 102.
14. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
21.VII.1983

INFLUENCE OF CRYSTALLIZATION AND DEGREE OF CROSSLINKING ON SPECTRA OF INTERNAL FRICTION OF ELASTOMERS

Bartenev G. M., Karasev M. V.

Summary

In relaxational spectra of crystallizable elastomers two maxima are observed related with crystallization at temperature of maximal rate of crystallization. The first λ_c maximum has the unrelaxational nature and is explained by the influence of phase transition on mechanical properties of a polymer. The second α_1 maximum corresponds to the relaxational process related with segmental mobility in the transitional layer between amorphous and crystalline phases.