

УДК 541.64:539.199

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДИСКРЕТНЫЕ СПЕКТРЫ
ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ *цис*-ПОЛИИЗОПРЕНА**

Бартенев Г. М., Карасев М. В.

Независимыми методами релаксационной спектрометрии исследованы возможные релаксационные переходы выше температуры стеклования в *цис*-1,4-полиизопрене. Выяснена природа двенадцати релаксационных переходов и показана возможность расчета температур переходов в зависимости от частоты по данным релаксации напряжения.

Цис-1,4-полиизопрен (**НК**) является кристаллизующимся полимером. Влияние кристаллизации на спектры внутреннего трения было рассмотрено в работе [1]. Цель настоящей работы — исследование методами релаксационной спектрометрии всех релаксационных переходов в НК выше температуры стеклования ($T_c = -72^\circ$).

Исследовали НК типа смокед-шифт. Исследуемая композиция имела следующий состав (вес. ч.): эластомер — 100, сера — 3, каптакс — 0,7, окись цинка — 5, стеариновая кислота — 0,5. Поперечное спшивание осуществляли в оптимуме вулканизации (143°) в течение 30 мин.

Для получения релаксационных спектров разного типа применяли группу методов. К ним относятся релаксация напряжения и динамические методы (свободные затухающие и вынужденные колебания). Длительные изотермы релаксации напряжения были получены на релаксометрах растяжения и сжатия. Кривые релаксации — на релаксометре растяжения — при 50%, а на релаксометре сжатия при 10% деформации, находящихся в пределах линейной вязкоупругости. Спектры внутреннего трения получали на крутильных вертикальном и горизонтальном маятниках и на частотном релаксометре сжатия. Применение целой группы методом и приборов позволило с большой степенью надежности впервые обнаружить тонкую структуру релаксационных спектров НК.

Для расчета непрерывных и дискретных спектров времен релаксации обрабатывали длительные изотермы релаксации, наблюдаемые в интервале времен от 1 с до $3 \cdot 10^4$ с. Таким образом, временной интервал релаксации напряжения составлял $\sim 4,5$ порядка. Изотермы измеряли через каждые 10° от -60 до $+250^\circ$. Широкий интервал температур позволял наблюдать все возможные физические и химические процессы релаксации выше температуры стеклования. Непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)$ рассчитывали по известному методу Алфрея (первое приближение). Некоторые из них приведены на рис. 1. Максимумам на спектрах соответствуют дискретные времена релаксации τ_i ($i=1, 2 \dots n$). Воспроизводимость и надежность спектров проверяли повторными измерениями.

Дискретные спектры времен релаксации получали двумя методами: по положению максимумов на непрерывных спектрах времен релаксации для всех температур и графоаналитически [2]. Непрерывные спектры, при деформации одноосного сжатия аналогичны полученным при растяжении. Дискретные спектры при растяжении и сжатии совпадают. Это подтверждает тот факт, что вид напряженного состояния в области линейной вязкоупругости не влияет на времена релаксации [3].

Сводные данные для всех наблюдаемых релаксационных переходов приведены на рис. 2. Каждая прямая представляет собой зависимость логарифма дискретного времени релаксации τ_i от обратной температуры. Прямые соответствуют уравнению Больцмана — Аррениуса в виде

$$\lg \tau_i = \lg B_i + \frac{U_i}{2,3kT}, \quad (1)$$

где B_i — коэффициент, характеризующий тип структурного элемента, участвующего в i -ом релаксационном процессе, U_i — энергия активации. Из этих данных следует, что выше температуры стеклования наблюдается двенадцать релаксационных переходов, для которых из соответствующих прямых определялись релаксационные константы U_i и B_i (таблица).

Природа низкотемпературных μ - и λ_s -процессов, а также высокотемпературных δ_s , δ_{s^-} и δ_c -процессов химической релаксации установлена

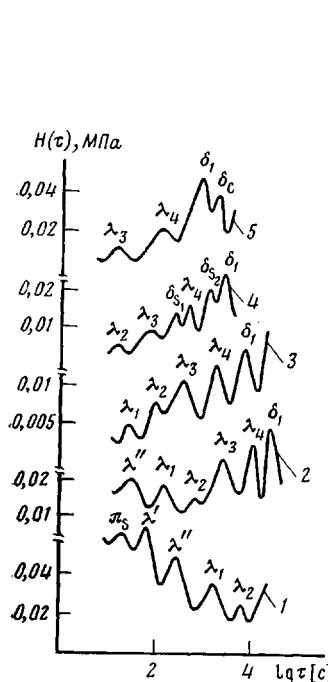


Рис. 1

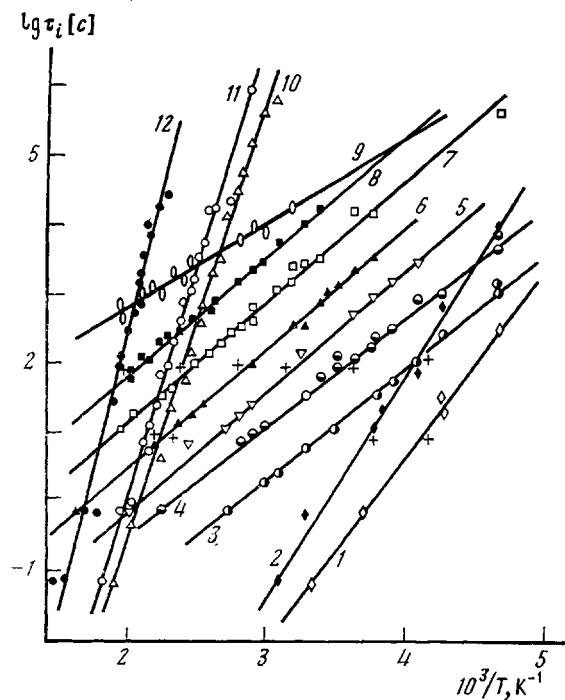


Рис. 2

Рис. 1. Непрерывные спектры времен релаксации спицового (3% S) НК, полученные на релаксометре растяжения при деформации 50% и температурах -20 (1), 30 (2), 70 (3), 130 (4) и 200° (5)

Рис. 2. Зависимости дискретных времен релаксации различных релаксационных процессов в спицом НК от обратной абсолютной температуры: 1 – μ , 2 – π_s , 3 – λ' , 4 – λ'' , 5 – λ_1 , 6 – λ_2 , 7 – λ_3 , 8 – λ_4 , 9 – δ_1 , 10 – δ_{s1} , 11 – δ_{s2} , 12 – δ_c -релаксационные процессы

для НК ранее [4]. Самый низкотемпературный μ -процесс связан либо с распадом локальных ван-дер-ваальсовых связей между метильными группами СН₃, соседних цепей полимера, либо с сегментальным движением в межфазных слоях на границе кристалл – аморфная фаза (α_1 -процесс). Так как для μ -процесса $B_i = 1,7 \cdot 10^{-10}$ с, а для сегментальной подвижности в эластомерах $B_i = 5 \cdot 10^{-12}$ с ($\pm 20\%$), этот процесс фактически не относится к α -группе переходов. π_s -процесс объясняется распадом межмолекулярных диполь-дипольных поперечных связей между участками соседних цепей с немостичной химически присоединенной серой.

Процессы δ_{s1} и δ_{s2} , согласно работе [4], объясняются распадом при высоких температурах сульфидных поперечных химических связей в двух близких структурных состояниях аморфной фазы (менее упорядоченной и более упорядоченной) или же существованием двух типов поперечных сульфидных связей (моно- и полисульфидных). Как видно из таблицы, эти процессы имеют одинаковые значения коэффициента B_i и несколько различающиеся значения энергии активации. Самый высокотемпературный процесс δ_c -релаксации связан с распадом связей С–С в главных цепях полимера.

В настоящей работе основное внимание обращено на изучение низкоАктивационных релаксационных переходов, обозначенных в таблице в виде группы λ -переходов, и на δ_1 -переход, энергии активации которых находятся в пределах 23–34 кДж/моль. Данные о релаксационных процессах (таблица) методом релаксации напряжения могут считаться достоверными, если они полностью подтверждаются другими независимыми опытами, например спектрами внутреннего трения.

Спектр внутреннего трения (рис. 3), полученный для спицового НК на горизонтальном крутильном маятнике с образцом вместе с упругой мо-

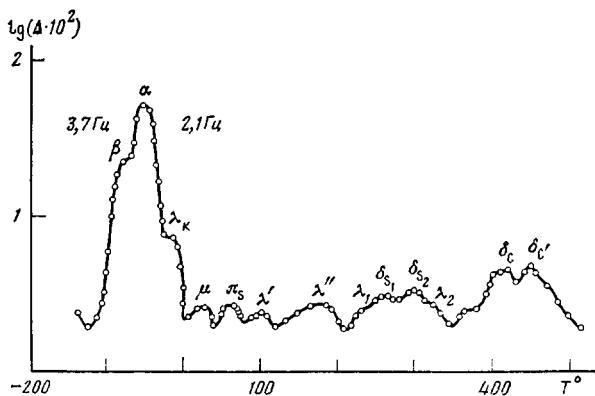


Рис. 3. Спектр внутреннего трения для образца с упругой подложкой, полученный на горизонтальном крутильном маятнике при частотах 3,7 (ниже T_α) и 2,1 Гц (выше T_α). Δ – логарифмический декремент затуханий

либденовой подложкой, дает выше температуры стеклования большое число релаксационных максимумов. Аналогичная картина наблюдается для спектра внутреннего трения, полученного на вертикальном обратном крутильном маятнике с образцом без упругой подложки (рис. 4) и на частотном релаксометре сжатия (рис. 5). Все данные относятся к амплитудно-независимой области деформаций (области линейной вязкоупругости). Особое внимание обращалось на большую статистику измерений при получении спектров внутреннего трения. На весь спектр приходится в среднем не менее 150 измерений (точек на кривой), что обеспечивает большую надежность и выявление всех особенностей тонкого спектра внутреннего трения. Ошибки отдельных измерений составляли для крутильных маятников $\pm 10^{-3}$, а для частотного релаксометра сжатия $\pm 2 \cdot 10^{-3}$, что позволило уверенно разрешать наблюдаемые максимумы.

Идентификация максимумов на спектрах внутреннего трения производилась следующим образом. Основной максимум соответствует α -переходу (механическое стеклование); λ_k -максимум, согласно работе [1], связан с механическими потерями при температурах максимальной скорости кристаллизации (-25°). Чтобы идентифицировать все другие переходы в соответствии с таблицей, были рассчитаны температуры переходов T_i при значениях U_i и B_i , приведенных в таблице, по формуле

$$T_i = U_i / 2,3k \lg \frac{c_i}{2\pi\nu B_i} \quad (2)$$

Расчет T_i сделан при соответствующих частотах на спектрах внутреннего трения, учитывая, что для мелкомасштабных релаксационных пере-

Релаксационные константы НК по данным релаксации напряжения

Релаксационные переходы	T_i° ($\nu \approx 1$ Гц)	$B_i \pm 10\%$, с	$U_i \pm 1$, кДж/моль
μ	13	$1,7 \cdot 10^{-10}$	49
π_s	37	$1,45 \cdot 10^{-11}$	60
λ'	60	$4,4 \cdot 10^{-5}$	29
λ''	126	$2,5 \cdot 10^{-4}$	29
λ_1	186	$2,1 \cdot 10^{-4}$	34
λ_2	290	$1,1 \cdot 10^{-3}$	34
λ_3	438	$5 \cdot 10^{-3}$	34
λ_4	694	$2,3 \cdot 10^{-2}$	34
δ_1	—	2,5	23
δ_{s_1}	230	$6,7 \cdot 10^{-14}$	119
δ_{s_2}	260	$6,7 \cdot 10^{-14}$	126
δ_c	358	$3,2 \cdot 10^{-14}$	153

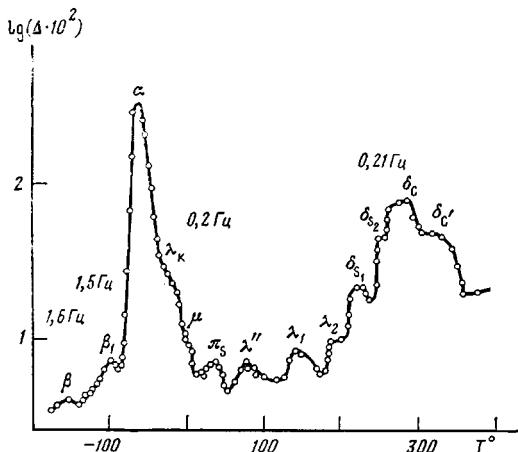


Рис. 4. Спектр внутреннего трения для образца без упругой подложки, полученный на вертикальном крутильном маятнике при частотах 1,5–1,6 (ниже T_α) и 0,20–0,21 Гц (выше T_α)

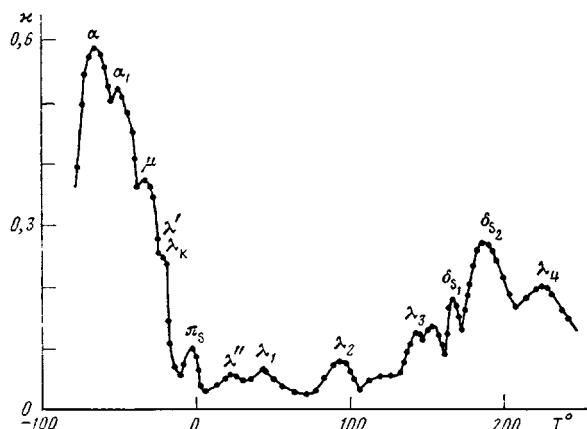


Рис. 5. Спектр внутреннего трения, полученный на частотном релаксометре сжатия методом вынужденных колебаний, при частоте $1.7 \cdot 10^{-2}$ Гц. κ – коэффициент механических потерь

ходов (μ , π_s , δ_s и δ_c) безразмерная константа $c_i \approx 1$, а для крупномасштабных (α -переход, группа λ -переходов и δ -переход) $c_i \approx 10$ [2]. Расчитанные T_i соответствуют вполне определенным максимумам механических потерь, обозначенных в соответствии с данными таблицы. Экспериментальные значения температур переходов T_i были использованы для расчета соответствующих дискретных времен релаксации из соотношения $2\pi\nu t_i = c_i$. Данные для t_i нанесены для каждого перехода на прямых (рис. 2). Из рисунка следует, что дискретные времена релаксации, полученные методом релаксации напряжения и из спектров внутреннего трения, хорошо согласуются между собой. Этот результат позволяет считать, что число релаксационных переходов и их последовательность разрешены в НК с достаточной степенью надежности. Кроме того, данные подтверждают, что времена релаксации при деформации сдвига, растяжения и сжатия совпадают между собой.

На рис. 4 ниже T_α наблюдается два релаксационных перехода, обозначенные нами как β - и β_1 -переходы. Эти процессы, связанные с мелкомасштабными движениями полимерной цепи, специально не исследовались. На рис. 5 наблюдается раздвоение α -перехода (α - и α_1 -максимумы). Раздвоение α -переходов происходит и на других эластомерах [5–7] и

объясняется наличием в аморфной фазе двух модификаций с различной плотностью упаковки или существованием макромолекул в двух различных конформациях. В работах [8, 9] наблюдали две близкие температуры плавления, связанные с плавлением кристаллитов с выпрямленными или складчатыми цепями. В аморфном состоянии двум кристаллическим модификациям, по-видимому, соответствуют две аморфные структуры.

Как известно, энергия активации для α -процесса не является константой, а зависит от температуры, в соответствии с известной формулой Фулчера — Таммана — Фогеля

$$U_\alpha = U_\infty / \left(1 - \frac{T_0}{T} \right), \quad (3)$$

где U_∞ и T_0 — константы. Для трех частот (рис. 3—5) и соответствующих T_α по уравнению

$$U_\alpha = 2,3kT_\alpha \lg \frac{c_i}{2\pi\nu B_\alpha}$$

можно рассчитать энергию активации U_α , где $B_\alpha = 5 \cdot 10^{-12}$ с и $c_i \approx 10$. Эти данные в спрямляющих координатах $1/U_\alpha$ и $1/T_\alpha$ ложатся на прямую, соответствующую уравнению

$$\frac{1}{U_\alpha} = \frac{1}{U_\infty} - \frac{1}{U_\infty} \cdot \frac{T_0}{T},$$

которое следует из уравнения (3). Полученные значения $U_\infty = 13$ кДж/моль, $T_0 = 157$ К и $C_2 = T_c - T_0 = 44$ К хорошо согласуются со значениями констант U_∞ и C_2 для других эластомеров [10].

Для исследуемого эластомера характерна группа так называемых λ -переходов, состоящая из шести переходов. Аналогичные λ -группы переходов наблюдались для ряда некристаллизующихся эластомеров [2, 5—7]. Все переходы отличаются от других аномально большими значениями коэффициентов B_i и низкими и одинаковыми значениями энергий активации U_i . В нашем случае НК два относительно быстрых релаксационных процесса λ' и λ'' имеют энергию активации 29 кДж/моль, а переходы λ_1 , λ_2 , λ_3 и λ_4 энергию активации —34 кДж/моль. Часть из группы λ -переходов наблюдалась ранее в НК в работах [2, 11, 12], где описаны три λ -перехода с энергией активации $U_i = 34$ кДж/моль и предэкспонентами B_i , практически совпадающими с нашими переходами λ_1 , λ_2 и λ_4 (таблица).

Природа λ -процессов, согласно работе [2], связана с существованием в аморфном состоянии упорядоченных микрообластей флуктуационной природы, образованных ассоциатами сегментов; они играют роль физических узлов разного типа с различными временами жизни и определяют не только скорость медленных физических процессов релаксации, но и вязкое течение полимера. Так, энергия активации вязкого течения НК по Саундерсу и Трелоару [13] равна 34 кДж/моль. Это значит, что вязкое течение связано с λ -процессами с той же самой величиной энергии активации. Характерные для λ -переходов относительно большие величины коэффициентов B_i указывают на более сложную форму молекулярного движения в λ -процессах релаксации по сравнению с сегментальным α -процессом. Распад под действием теплового движения ассоциатов (физических узлов) происходит таким образом, что с элементарными актами связан последовательный отрыв сегментов как кинетических единиц. Физические узлы молекулярной сетки, которые в данном случае можно назвать микрообъемными, имеют различную внутреннюю структуру и размеры.

Процесс δ -релаксации впервые обнаружен при исследовании этилен-пропиленовых эластомеров [14]. Большое значение коэффициента B_i

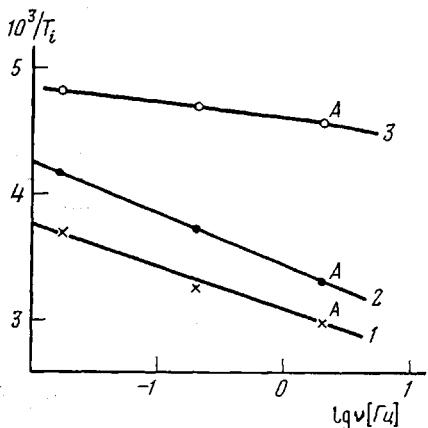


Рис. 6. Зависимости обратной температуры перехода от логарифма частоты для релаксационных переходов: 1 – π_s , 2 – μ , 3 – α -переход.

Точки А – данные работы [15]

са стеклования). Отдельные данные приводились выше. Из других работ известны две: Шмидера и Вольфа [15], в которой изучали спектры внутреннего трения вулканизатов НК методом свободных затухающих колебаний, и работа [16], где методом ИК-спектроскопии исследовали релаксационные переходы в НК.

В работе [15] для вулканизата НК с 1,5% S (частота 1,9 Гц) наблюдали четыре максимума выше температуры стеклования: при 25, 65, 175 и 220°. Расчет по формуле (2) температур переходов T_i по нашим данным (таблица) приводит к следующим результатам: температура μ -перехода равна 23, π_s -перехода 50, λ' -перехода 82, λ'' -перехода 175, λ_1 -перехода 230°. Из сравнения следует, что Шмидер и Вольф выше T_c наблюдали μ , π_s , λ'' - и λ_1 -переходы, а λ' -переход как относительно менее ярко выраженный (рис. 3) ими замечен не был. Таким образом, через 30 лет после первичного наблюдения удалось объяснить природу релаксационных максимумов, наблюдавшихся в работе [15].

Константы B_i и U_i можно рассчитать из динамических данных. На рис. 6 приведены в качестве примера зависимости для μ - и π_s -процессов между обратной температурой перехода и логарифмом частоты. Данные работы [15] хорошо ложатся на прямые. В соответствии с уравнением (2) из прямых находятся значения B_i и U_i , которые совпадают с данными, полученными методом релаксации напряжения (таблица).

В работе [16] перед каждой записью ИК-спектра образец эластомера выдерживали в пределах точности измерения температуры ± 1 К не менее 40 мин, что соответствует длительности релаксации $2,4 \cdot 10^3$ с. Для механической релаксации это время соответствует примерно полупериоду деформации. Поэтому эквивалентная частота равна $2,1 \cdot 10^{-4}$ Гц. При этих условиях наблюдали три перехода. Самый низкотемпературный при 47–50°, при 67–71° и при 97–100°. Расчет температур переходов по формуле (2) по нашим данным при указанной частоте дает следующие результаты: для всех переходов предшествующих λ_4 -переходу температуры $T_i < 20^\circ$. Для λ_4 -перехода $T_i = 49^\circ$, что соответствует первому переходу по данным ИК-спектроскопии. Затем для δ_1 - и δ_{s_1} -переходов расчет дает значения T_i равные 73° и 104°, что соответствует двум другим релаксационным переходам по данным ИК-спектроскопии. Исследования в работе [16] ограничивались интервалом температур от 20 до 110°, поэтому, другие релаксационные переходы не наблюдались.

(таблица) указывает на то, что кинетическими единицами этого процесса являются сложные структуры. Известно, что δ_1 -процесс связан с особенностями микронеоднородной структуры вулканизационной сетки. Считается, что вследствие неравномерного процесса сшивания образуются более плотные участки сетки, движение которых является медленным процессом, отождествляемым с δ_1 -переходом. Малое значение энергии активации (23 кДж/моль) указывает на то, что это движение связано с преодолением межмолекулярных сил. Другой причиной δ_1 -релаксации [14] могут быть примеси с частицами коллоидных размеров. Последние играют роль полифункциональных узлов молекулярной сетки эластомера.

До настоящей работы исследования релаксационных переходов в НК носили случайный характер (кроме процессов по релаксации напряжения [11, 12])

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Карапесов М. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 582.
2. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
3. Акопян Л. А., Бартенев Г. М., Зобина М. В. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, с. 694.
4. Бартенев Г. М., Карапесов М. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 582.
5. Бартенев Г. М., Аллигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Богуров К. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2355.
6. Bartenev G. M., Boturov K. Acta Polymerica, 1984, B. 35, № 12, S. 732.
7. Bartenev G. M., Boturov K., Karasev M. V. Acta polymerica, 1984, B. 35, № 11, S. 698.
8. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чебурнина Г. Д. Каучук и резина, 1981, № 7, с. 56.
9. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чебурнина Г. Д., Гармашов Е. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 774.
10. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 13, № 5, с. 350.
11. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 368.
12. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1450.
13. Saunders D., Treloar L. Trans. IRI, 1948, v. 24, p. 92.
14. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 567.
15. Schmieder K., Wolf K. Kolloid. Z., 1953, B. 134, S. 149.
16. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. Надмолекулярная организация цис-1,4 полиизопрена. М., 1984, сер. А, т. 1. (Препринты Междунар. конф. по каучуку и резине).

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
18.III.1985

RELAXATIONAL TRANSITIONS AND DISCONTINUOUS SPECTRA OF RELAXATION TIMES OF *cis*-POLYISOPRENE

Bartenev G. M., Karasev M. V.

Summary

Possible relaxational transitions above glass transition temperature in *cis*-1,4-polyisoprene have been studied by several independent methods of relaxational spectrometry. The nature of twelve relaxational transitions was elucidated and the possibility of the calculation of their temperatures as functions of the frequency from the data of stress relaxation was shown.