ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII 1986 № 3

УДК 541.64:536.7:539.2

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД И СЕГМЕНТАЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ НАПОЛНЕННОГО ЭЛАСТОМЕРА

Бартенев Г. М., Шут Н. И., Дущенко В. П., Лазоренко М. В.

По данным структурной (теплоемкость) и механической (спектры внутреннего трения) релаксации исследовали в наполненном техническими углеродами разной активности особенности α'-перехода, связанного с сегментальной подвижностью в межфазном слое эластомер – наполнитель. Показано, что скачок теплоемкости, наблюдаемый при α'-переходе, и температура перехода не зависят от активности и дисперсности наполнителя. При этом температура перехода не зависит, а скачок теплоемкости зависит от объемного содержания наполнителя.

Наполненные эластомеры, согласно классификации Ребиндера, представляют собой дисперсно-коллоидные системы с тиксотропными свойствами [1]. Сложная структура наполненных эластомеров [2, 3] определяет большое разнообразие релаксационных процессов в них. Кроме групп переходов, наблюдаемых в ненаполненном эластомере (β-(мелкомасштабная подвижность), α-(сегментальная подвижность), λ-(медленные процессы физической релаксации) и δ-переходы (химические процессы релаксации)), наблюдается еще два: α' и φ. При этом α'-переход связан с размораживанием сегментальной подвижности в межфазном слое, а φ-переход – с подвижностью самих частиц наполнителя. Природа последнего достаточно детально изучена, предложена теория релаксационного процесса [2–5]. Что касается α'-процесса релаксации, то он был обнаружен только механическими методами [6, 7] без детального выяснения его особенностей в отличие от других переходов.

В данной работе исследовали сшитый полибутадиенметилстирольный эластомер марки СКМС-10 без наполнителей и с наполнителями. В качестве активных наполнителей применяли технические углероды – активный ПМ-100 и малоактивный ПМ-15 с диаметрами частиц соответственно 26 и 140 нм, которые вводили в эластомер в количестве 30 об.%. Образцы слабо сшивали методом серной вулканизации (2% S) с целью повышения собственной упругости образца для более четкого разрешения тонких релаксационных спектров. Для вулканизации применяли обычную стандартную рецептуру: сшивание проводили в оптимуме. Слабо сшитый таким способом эластомер характеризовался дополнительным δ_S-процессом химической релаксации, обусловленным распадом сульфидных поперечных связей при высоких температурах, но не проявлял существенных изменений в релаксационных явлениях по сравнению с линейным СКМС-10.

Для исследования механической релаксации применяли вертикальный обратный крутильный маятник в режиме свободных затухающих колебаний при частотах ν=0,2–1,2 Гц в интервале температур −150–+100°. Измерение логарифмического декремента затухания Δ проводили на образце в виде полоски; точность измерений $\Delta \pm 10^{-3}$.

Данные, полученные при изучении механической релаксации, представлены на рис. 1 для эластомера, наполненного ПМ-100 и ПМ-15.

В отличие от механической релаксации, когда система возбуждается механическими силами, при структурной релаксации полимер переводится в неравновесное состояние путем скачкообразного изменения температуры. Поэтому для изучения структурной релаксации обычно применяют теплофизические методы, в частности температурную зависимость теплоемкости при заданной скорости нагревания.

Структурную релаксацию исследовали на установке для измерения удельной теплоемкости C_p по методу Годовского – Барского [8] при непрерывном повышении температуры. Скорость повышения температуры $5{,}7 \cdot 10^{-2}$ град/с близка к стандартной. Для выявления тонкой структуры температурной кривой теплоемкость C_p измеряли через каждые 2–3° с точностью ±0,01 кДж/кг·град.

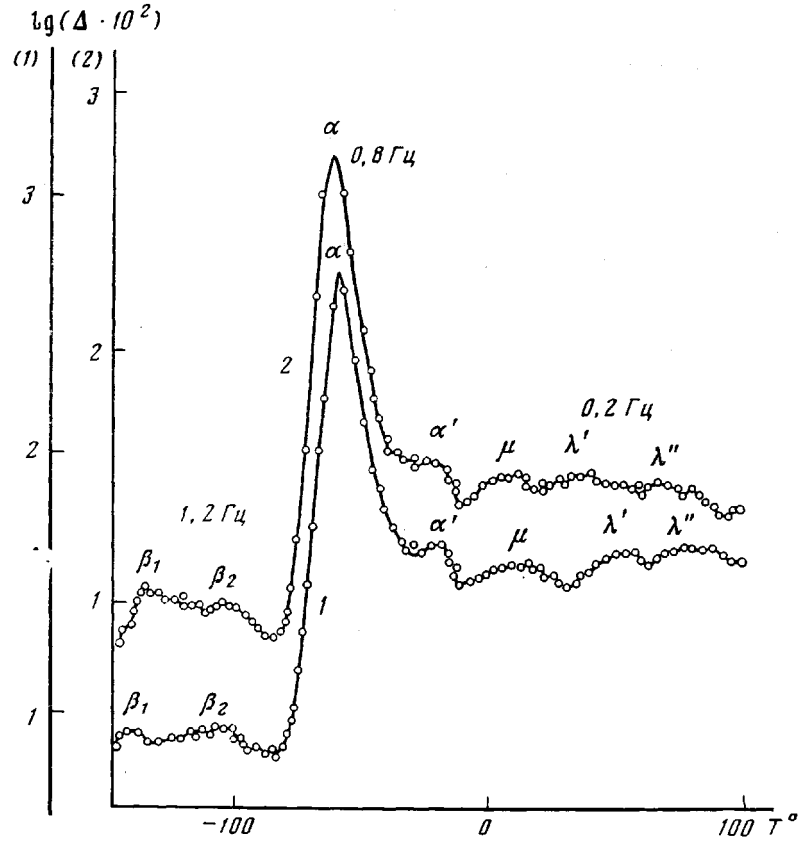

Рис. 1. Спектр внутреннего трения, полученный методом свободных крутильных колебаний, при частотах ν=0,2–1,2 Гц для наполненного эластомера СКМС-10 с 30 об.% ПМ-100 (*1*) и ПМ-15 (*2*)

Данные, полученные этим методом, для ненаполненного эластомера и наполненного техническим углеродом ПМ-100 представлены на рис. 2, *а*, а для композиции, содержащей ПМ-15,— на рис. 2, *б*. Температуры переходов определяли по максимумам на температурной зависимости dC_p/dT, полученной методом численного дифференцирования [9].

На спектрах внутреннего трения (рис. 1) проявляются несколько релаксационных переходов в виде максимумов, каждому из которых соответствует свой релаксационный переход и температура перехода T_i (±2 К). Главный релаксационный процесс, связанный со стеклованием, как обычно, обозначен α-переходом. Выше T_α наблюдается α′-процесс. Оба релаксационных перехода объясняются сегментальным движением в эластомере и межфазном слое [2, 6, 7].

Кроме α- и α′-переходов, которые обсуждаются ниже, на спектрах внутреннего трения наблюдаются β-переходы (мелкомасштабные движения малых участков полимерной цепи) и μ-процесс, связанный с распадом физических ван-дер-ваальсовых узлов, возникающих между боковыми группами C_6H_5 [10]. Выше μ-перехода имеется группа λ-переходов, обсуждавшихся в ряде работ [2, 7, 10].

Идентификацию всех указанных переходов проводили как по данным релаксации напряжения [3], так и по данным динамических испытаний путем сопоставления релаксационных констант B_i и U_i в уравнении Больцмана — Аррениуса $\tau_i=B_i \exp(U_i/kT)$ для каждого перехода. Так, эти константы позволяют рассчитывать температуры релаксационных переходов (i=1, 2, . . . , n) по известной формуле [2, 10]

$$T_i=(U_i/2{,}3k)\left[\lg\frac{c_i}{2\pi\nu B_i}\right]^{-1}, \qquad (1)$$

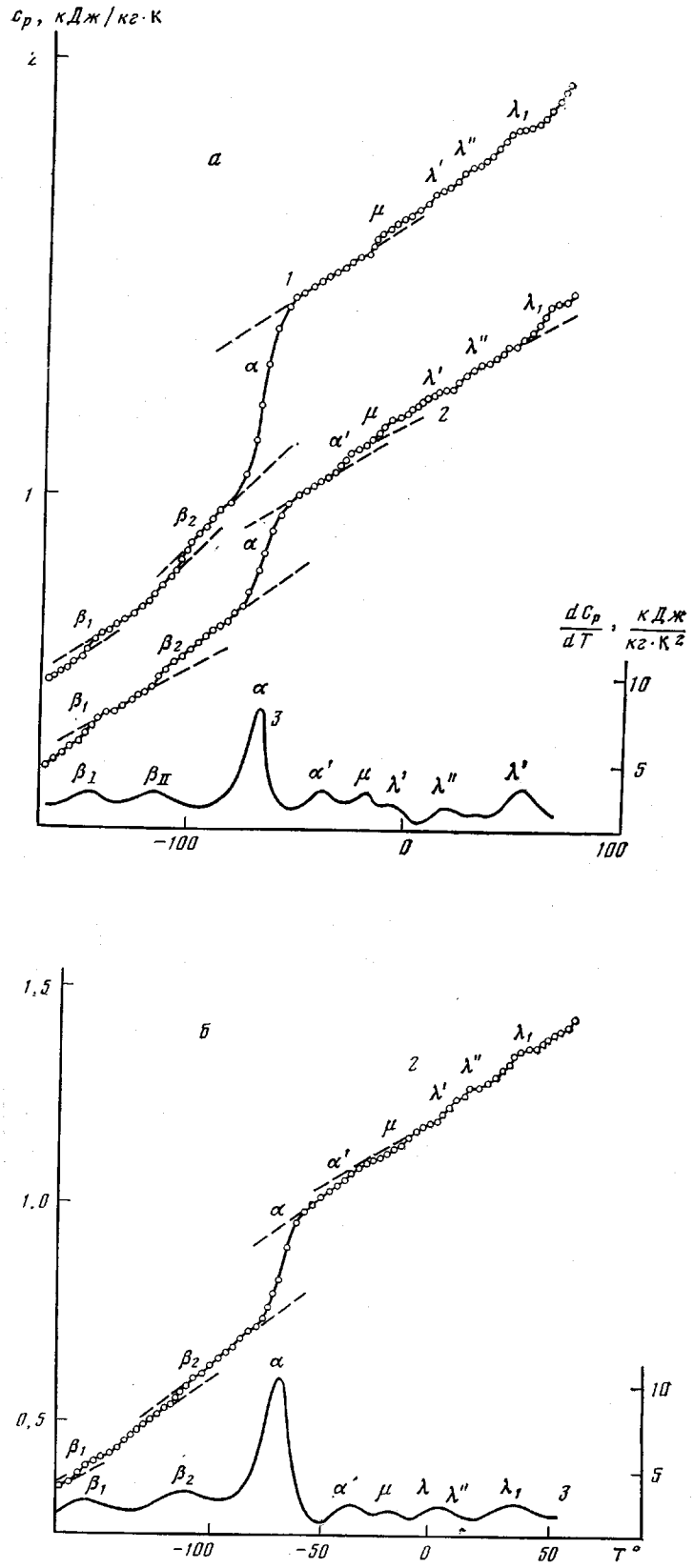

Рис. 2. Температурные зависимости удельной теплоемкости C_p (*1*, *2*) и производных dC_p/dT (*3*) для ненаполненного (*1*) и наполненных эластомеров (*2*, *3*) с ПМ-100 (*а*) и ПМ-15 (*б*)

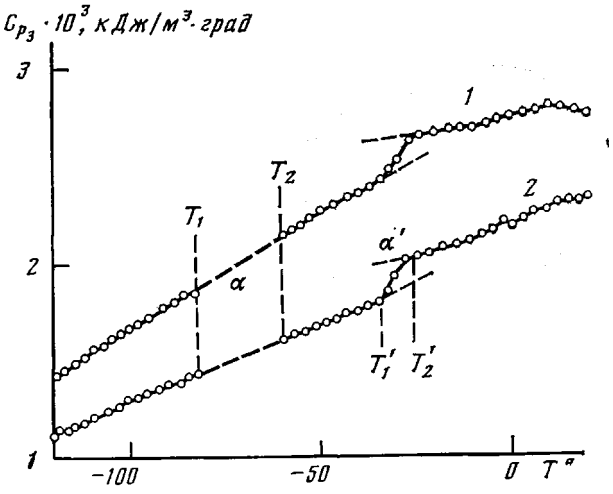

Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости связанного полимера на наполнителе C_{p_3} для эластомера СКМС-10, наполненного ПМ-100 (*1*) и ПМ-15 (*2*)

где U_i — энергия активации; ν — частота; B_i — предэкспонента; c_i — константа, зависящая от типа релаксационного процесса.

Известно, что α'-переход наблюдается только в присутствии наполнителя. Он характеризуется тем же значением $B_i=5\cdot10^{-12}$ с, что и α-процесс [2, 3]. Это значит, что α'-процесс связан с сегментальной подвижностью, но в межфазном слое. Температура этого перехода лежит выше, чем для α-перехода, так как его энергия активации больше. При частоте 0,8 Гц (рис. 1) $T_\alpha=-60°$, а при частоте 0,2 Гц $T_{\alpha'}=-18°$.

Результаты исследования структурной релаксации (рис. 2) показывают наличие тех же релаксационных переходов, что и на спектрах внутреннего трения. Температуры α- и α'-переходов равны соответственно $T_\alpha=T_c=-73°$ и $T_{\alpha'}=-30°$. Идентификацию этих структурных релаксационных процессов проводили по методике, изложенной в работе [10], согласно которой, исходя из скорости нагревания, определяют эквивалентную частоту механической релаксации по формуле

$$\nu_э = \frac{w}{2\pi} c_i/(kT_i^2/U_i) \qquad (2)$$

Подставляя уравнение (2) в (1), получим расчетные температуры перехода T_i, которые наблюдаются на спектрах внутреннего трения при ν, равной эквивалентной частоте $\nu_э=1{,}2\cdot10^{-2}$ Гц для α- и $8{,}2\cdot10^{-3}$ Гц для α'-процесса. Так как эквивалентная частота ниже, чем при механических воздействиях (рис. 1), то и T_α и $T_{\alpha'}$, по данным рис. 2, лежат ниже T_α и $T_{\alpha'}$, полученных по данным рис. 1, на 12—13 К.

Данные по α-переходу в зависимости от активности и содержания наполнителя обсуждали ранее [11]. Тот факт, что с введением наполнителя в полимере возникает межфазный слой, в настоящее время не вызывает сомнений. Поэтому наполненные полимеры можно представить как трехкомпонентную систему: наполнитель, свободный и связанный полимер. Тогда эффективную теплоемкость композиции C_p можно определить как сумму теплоемкостей наполнителя C_{p_1}, полимера C_{p_2} и связанного полимера C_{p_3} [11]. Исходя из закона аддитивности

$$C_p=C_{p_1}\varkappa+C_{p_2}(1-\varkappa-\alpha_*\varkappa)+C_{p_3}\alpha_*\varkappa, \qquad (3)$$

где $\varkappa$ — объемная доля наполнителя, α_* — отношение объема связанного полимера к объему наполнителя. Для эластомера СКМС-10 с наполнителем ПМ-100, по данным работы [11], $\alpha_*=0{,}43$, а для эластомера с наполнителем ПМ-15 — $\alpha_*=0{,}09$. По методике работы [11] можно рассчитывать C_{p_3} по уравнению (3), если известны C_p, C_{p_1} и C_{p_2}. Температурные зави-

симости C_p и C_{p_2} даны на рис. 2, а C_{p_1} (наполнителей) приведены в работе [11].

Результаты расчета видны на рис. 3. При α'-переходе отчетливо наблюдается скачок теплоемкости $\Delta C_p'$, одинаковый для обоих наполненных эластомеров и равный $0{,}16 \cdot 10^{-3}$ кДж/м^3·град. По данным работы [11], скачки теплоемкостей ΔC_p для ненаполненного эластомера и наполненного ПМ-100 составляли $0{,}40 \cdot 10^{-3}$ и $0{,}24 \cdot 10^{-3}$ кДж/м^3·град. Разность между этими скачками для наполнителя ПМ-100 равна $0{,}16 \cdot 10^{-3}$, для эластомера с наполнителем ПМ-15 $0{,}13 \cdot 10^{-3}$ кДж/м^3·град.

Таким образом, теплофизический метод исследования физических свойств эластомеров позволяет четко выделить существование скачка теплоемкости при α'-переходе. При этом очень важно, что температура α'-перехода не зависит от природы наполнителя (его активности), а скачок теплоемкости $\Delta C_p' = C_{p_3}$, наблюдаемый при α'-переходе, также не зависит от типа наполнителя, но зависит от его объемного содержания. При исследовании молекулярной подвижности в наполненных полимерах методом ЯМР обнаружено [12], что молекулярная подвижность в межфазном слое не зависит от активности наполнителя. Этот результат полностью согласуется с нашими данными.

Таким образом, подсистема наполнителя практически не влияет на молекулярное движение в самом полимере в композиции, т. е. на β-, α-, μ- и λ-процессы релаксации, но приводит к появлению α'- и φ-процессов релаксации.

Природа и особенности α'-релаксации отличны от природы и особенностей φ-релаксации. Так, температура α'-перехода не зависит, а температура φ-перехода существенно зависит от активности наполнителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ребиндер П. А.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1963, т. 8, № 2, с. 162.
2. *Бартенев Г. М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
3. *Бартенев Г. М., Килимник О. В., Айвазов А. Б., Лялина Н. М.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 792.
4. *Бартенев Г. М.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1836.
5. *Спицын В. И., Бартенев Г. М., Синицына Г. М.* Докл. АН СССР, 1984, т. 284, № 6, с. 1423.
6. *Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М.* Коллоид. журн., 1978, т. 40, № 1, с. 3.
7. *Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Алексеев В. В.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1020.
8. *Годовский Ю. К., Барский Ю. П.* Пласт. массы, 1965, № 7, с. 12.
9. *Кучерук Н. М., Дущенко В. П., Андрианов В. М.* Обработка результатов физических измерений. Киев: Высш. шк., 1981.
10. *Бартенев Г. М., Лазоренко М. В., Шут Н. И.* Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 8, с. 1768.
11. *Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В.* Коллоид. журн., 1984, т. 46, № 6, с. 1065.
12. *Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1513.

Институт физической химии
АН СССР
Киевский государственный
педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
24.V.1984

RELAXATIONAL TRANSITION AND SEGMENTAL MOBILITY IN THE INTERPHASE OF FILLED ELASTOMER

Bartenev G. M., Shut N. I., Dushchenko V. P., Lazorenko M. V.

Summary

In an elastomer filled with technical carbon black of various activity the features of α'-transition related with segmental mobility in the elastomer-filler interphase have been studied from the data of structural (heat capacity) and mechanical (spectra of internal friction) relaxation. The jump of heat capacity observed during α'-transition and temperature of transition are shown not to depend on the activity and dispersity of a filler. The temperature of transition does not depend while the jump of heat capacity depends on the volume content of a filler.