

сегментов макромолекул, что препятствует их внутримолекулярной укладке и затрудняет процесс кристаллизации. Доминирующую роль при этом приобретает стерический фактор, в результате степень кристалличности ПТП, закристаллизованного из высококонцентрированных растворов (>30%), снижается.

Изменение соотношения  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы кристаллов в ПТП при выдержке образцов при комнатной температуре свидетельствует о том, что первоначально закристаллизованный из раствора полимер находится в нестабильном (метастабильном) состоянии, при котором отдельные сегменты его макромолекул сохраняют подвижность даже при комнатной температуре. Вследствие этого происходит частичный переход кристаллитов полимера из  $\alpha$ -формы в более стабильную  $\beta$ -форму.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров/Пер. с англ. под ред. Френкеля С. Я. М.-Л.: Химия, 1966. 332 с.
2. Bank M. J., Krimm S. Polymer Letters, 1970, v. 8, № 3, p. 143.
3. Хопфф Г., Мюллер А., Вагнер Ф. Полиамиды. М.: Госхимиздат, 1958. 183 с.
4. Яковлев А. Д., Шангин Ю. А., Бородин Н. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1980, № 4, с. 7.
5. Heber J. Kolloid Z. 1963, B. 189, № 2, S. 110.
6. Мулин Ю. А., Яццев И. К. Пентапласт. Л.: Химия, 1975. 120 с.
7. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 94 с.
8. Козлов И. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976. 19 с.
9. Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1980. 159 с.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
1.VI.1985

УДК 541.64 : 539.199

#### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВКЛАДОВ ДИСКРЕТНЫХ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ В ЭЛАСТОМЕРАХ

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

Сложность структуры наполненных эластомеров приводит к различным формам молекулярной подвижности и соответствующим релаксационным переходам. Методы релаксационной спектрометрии [1] позволяют для каждого релаксационного перехода найти время релаксации  $\tau_i$  и константы релаксационного процесса — энергию активации  $U_i$ , коэффициент  $B_i$ , зависящий от типа кинетических единиц, вклад  $C_i = E_i/E_0$  отдельного процесса в общий процесс релаксации. Эти константы описывают сум-

марный процесс релаксации  $E(t) = \sigma/\varepsilon = E_0 \sum_{i=1}^n C_i e^{-t/\tau_i}$ , где  $\tau_i = B_i \exp(U_i/kT)$  — уравнение Больцмана — Аррениуса,  $E(t)$  — релаксирующий модуль.

Многочисленные работы по релаксационной спектрометрии показывают, что все наблюдаемые дискретные релаксационные переходы, за исключением  $\alpha$ -перехода (стеклование), характеризуются независимостью констант  $B_i$  и  $U_i$  от температуры и деформации (в пределах точности изме-

рений). Менее ясен вопрос относительно температурной зависимости вкладов каждого отдельного релаксационного процесса, поскольку с повышением температуры сложные кинетические единицы могут распадаться.

В связи с этим цель настоящей работы — выяснить температурную зависимость вкладов  $C_i$  для технических эластомеров.

В работе исследована температурная зависимость вкладов медленных физических и химических процессов, наблюдавшихся выше  $T_c$ , в общий процесс релаксации в спицовых эластомерах в области высокозластического плато.

Исследовали ряд технических эластомеров из СКН-40, СКЭПТ-40, СКФ-26, СКФ-32, но в качестве примера приведены результаты для наполненного спицового эластомера СКМС-10, являющегося моделью резины из СКМС-10 и содержащего на 100 вес. ч.: альтакса 2,2; тиурама 1,5; каптакса 1,2; оксида цинка 5,0; техуглерода «ДГ-100»

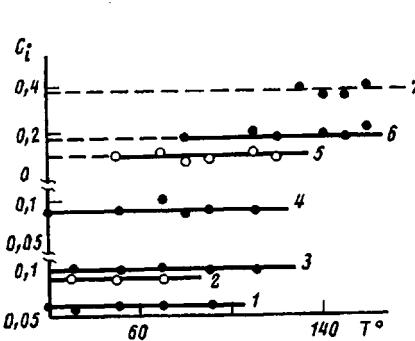


Рис. 1

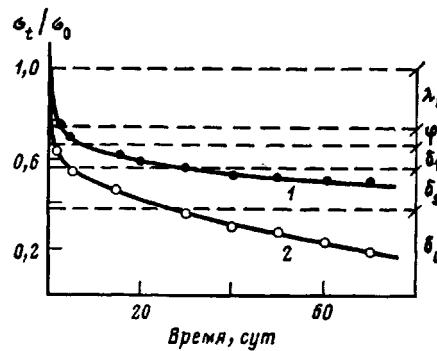


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости вкладов дискретных процессов релаксации  $C_i = E_i/E_0$  эластомера из СКМС-10: 1 —  $\lambda_2$ , 2 —  $\lambda_1$ , 3 —  $\lambda_3$ , 4 —  $\varphi$ , 5 —  $\delta_1$ , 6 —  $\delta_s$ , 7 —  $\delta_c$ .

Рис. 2. Релаксация напряжения эластомера из СКМС-10 при 70 (1) и 90° (2). Штриховыми линиями отмечены вклады дискретных процессов релаксации

и «ПМ-15» по 30 вес. ч. Константы дискретного спектра времен релаксации определяли графоаналитическим методом Тобольского — Мураками — Бартеева — Брюханова [1] из длительных ( $10^5$ — $10^6$  с) изотерм релаксации напряжения при 20%-ной деформации сжатия и температурах от 20 до 180°.

Классификация выявленной группы медленных процессов релаксации проводили согласно работе [1]. Группа  $\lambda$ -процессов ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ) обусловлена подвижностью физических узлов (структурных микроблоков) молекулярной сетки и характеризуется значениями  $U_\lambda$ , равными 46 кДж/моль. Еще более медленный  $\varphi$ -процесс связан с подвижностью частиц наполнителя,  $U_\varphi = 64$  кДж/моль. Сверхмедленный физический процесс релаксации ( $\delta$ -процесс) связан с перемещением более плотно зашитых областей вулканизационной сетки из-за ее микронеоднородного строения,  $U_\delta = -92$  кДж/моль. Химический  $\delta$ , процесс релаксации с энергией активации 126 кДж/моль объясняется распадом сульфидных поперечных связей вулканизационной сетки. Самый медленный  $\delta_c$ -процесс с энергией активации 152 кДж/моль связан с распадом слабых связей С—С в полимерных цепях.

На рис. 1 приведены температурные зависимости вкладов отдельных процессов релаксации. Из рисунка следует, что в интервале температур, где обычно наблюдается данный релаксационный процесс, вклад не зависит от температуры. Следует ожидать, что он не зависит и при более низких температурах. Как видно из рис. 1, главный вклад (38%) дает  $\delta_c$ -процесс, а сумма химических  $\delta_c$ - и  $\delta_s$ -процессов релаксации дает 56% вклада в общий релаксационный процесс.  $\lambda$  и  $\varphi$  — процессы релаксации

в сумме также вносят существенный вклад (34%). Поэтому при прогнозировании работоспособности материалов и изделий, особенно в режиме динамических деформаций, где физические процессы определяют долговечность материалов и изделий [2], учет только химических процессов релаксации будет приводить к большим ошибкам. Вклады у всех исследованных эластомеров зависели лишь от состава (содержания наполнителя, типа вулканизационной сетки и т. п.) и не зависели от температуры.

Из наших данных для этого же эластомера (рис. 2) виден ход длительной релаксации напряжения (до 70 сут) и доля участия каждого из отдельных релаксационных процессов в спаде напряжения.

Таким образом, вклады отдельных процессов релаксации не зависят от температуры, но определяются структурой и типом эластомера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 288.
2. Акопян Л. А., Овручская Н. А., Гронская Э. В., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 512.

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

Поступила в редакцию  
11.VI.1985

УДК 541.64 : 542.952

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЭФИРУТАНОВ

Головко Л. И., Румянцев Л. Ю.

При образовании сетчатых полимеров из реакционноспособных олигомерных систем в присутствии наполнителей адсорбция исходных олигомеров и растущих полимерных молекул на поверхности ведет к изменению процесса отверждения [1]. Используя наполнители различной природы, можно установить взаимосвязь между характером адсорбционного взаимодействия и кинетикой процесса образования композиционных полимерных материалов.

В представленной работе изложены результаты исследования процесса образования сетчатого полиэфируретана (ПУ) из реакционноспособной олигомерной системы в присутствии оксида цинка марки БЦ-0 (ГОСТ 202-76) и диоксида титана марки Р-1 (ГОСТ 9808-84) в интервале температур 298–338 К. В качестве полимерной матрицы использовали бифункциональный сложный алициклический олигоэфир (кислотное число 5 мг КОН/г, содержание влаги 0,01%, ОН-групп 2%,  $M=1500$ ) в сочетании с биуретовым производным гексаметилендиизоцианата (содержание NCO-групп 14%,  $M=826$ ) при соотношении NCO:ОН=1,3. Наполнители с удельной поверхностью 6–7 м<sup>2</sup>/г и содержанием влаги 0,05% диспергировали в растворе олигоэфира в бутилацетате (содержание влаги 0,01%); концентрация олигомеров в реакционной смеси 80%.

Кинетику процесса контролировали по расходу изоцианатных групп объемным химическим анализом, константы скорости реакции рассчитывали согласно [2]. О взаимодействии полимерной матрицы и олигоэфира с наполнителями судили по ИК-спектрам наполнителей, отмытых от оли-