

УДК 541.(127+64):539.2

## О РЕЛАКСАЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Шутилин Ю. Ф.

В линейных эластомерах рассмотрены четыре вида движения основных цепей, которым соответствуют температурные релаксационные переходы и изменения физических состояний. По положению  $\alpha$ -кривых релаксации в температурно-частотных координатах для пар эластомеров дается сопоставление фазовой структуры их смесей при различных температурах. Термодинамические теории совместимости дополняются кинетическим подходом.

Теории температурной релаксации (температурных переходов) связывают стеклование (или  $\alpha$ -переход) с движением кинетических сегментов основной цепи [1–9], а лежащий ниже  $T_c$   $\beta$ -переход объясняют перемещением коротких звеньев [2–7], сопоставимых по величине с термодинамическими сегментами Куна [10, 11].  $\beta$ -Процесс определяет переход полимера из хрупкого в вынуждено-эластическое состояние [9, 12, 13]. Высокотемпературная (или  $\lambda$ -релаксация) [3, 8, 14] относится к переходу полимера в вязкотекучее состояние при температуре текучести  $T_t$  [15] или  $T_u$  [2, 4, 16], а также приписывается [17] «переходу поведения». Обычно наблюдают [7, 14, 16] два основных  $\lambda$ -процесса, связываемых [7, 16] с движениями участков цепи длиной  $M_c$  между зацеплениями ( $T_m$ ), а также самих зацеплений и всей цепи ( $T_{m2}$ ). Согласно модели, описанной в работах [3, 8, 14],  $\lambda$ -переходы обусловлены распадом флюктуационных упорядоченных областей соответственно из сегментов или из более крупных частей макромолекулы.

Релаксационно-кинетические факторы сказываются и на структуре смесей полимеров. В частности, термодинамическое описание совместимости [18–20] зачастую не согласуется с экспериментом [21] ввиду несоответствия между термодинамическим подходом к совмещению полимеров и релаксационным характером физических процессов. Основополагающим фактором в совмещении является термодинамика процесса, но ее должны дополнять релаксационные (кинетические) параметры, характеризующие способность разнородных сегментов совершать совместные движения [21], т. е. образовывать единую фазу. В качестве таких параметров предлагаются условия близости (лучше равенства) времени релаксации и близости (лучше равенства) размеров сегментов [21] совмещаемых полимеров. Оба параметра кинетической совместимости характеризуют устойчивость системы во времени и пространстве, взаимосвязаны, меняются при изменении температуры и могут быть сравнены при помощи зависимостей от частоты  $f$  обратной температуре стеклования  $1/T_c$  в так называемых [22] корреляционных диаграммах. Построение корреляционных диаграмм для основных переходов, применение их для оценки структуры и свойств эластометров и их смесей явилось целью данной работы.

Исследовали неполярные каучуки СКД (ГОСТ 14924-79), СКИ-3 (ГОСТ 14925-79) и СКС-30АРПД (ТУ 38.103136-82) и их смеси. Исходные экспериментальные данные были получены с помощью крутильного маятника в интервале частот 0,5–17 Гц, а также при испытаниях на частотах  $8 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^4$  Гц в режиме изгибных колебаний составных образцов [9] с подложкой из алюминия. Расширение экспериментальных границ вниз и вверх по частотной шкале проводили по уравнению Бильярса – Лан-

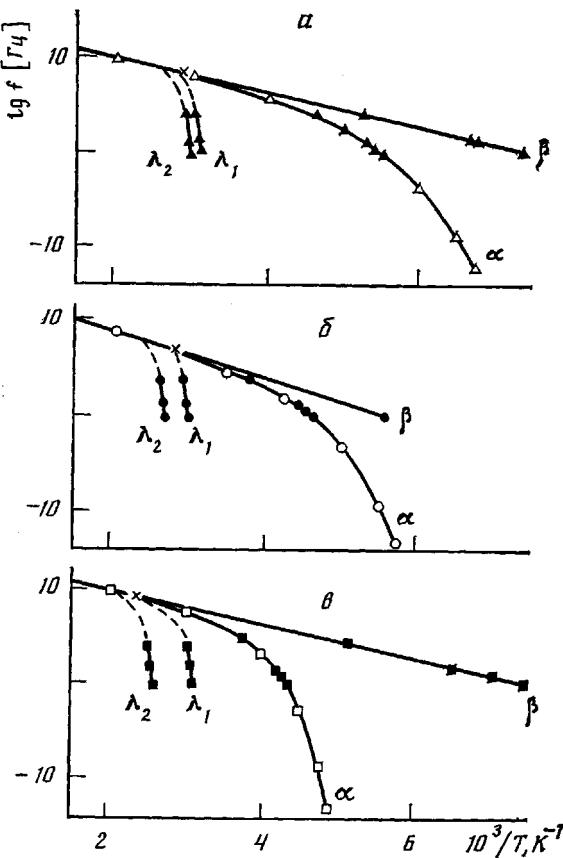


Рис. 1. Диаграммы физических состояний каучуков СКД (а), СКИ-3 (б) и СКС-ЗАРПД (в)

дела — Ферри для  $\alpha$ - и Аррениуса для  $\beta$ -перехода.  $\lambda$ -Процессы математически пока не описаны [16], поэтому для их графического представления использовали только экспериментальные данные. Определение вязкости эластомеров и их смесей проводили с учетом ГОСТ 10722-76.

На рис. 1 приведены полные корреляционные диаграммы исследованных каучуков, построенные по экспериментальным (темным) и расчетным точкам. Поскольку каждому виду температурной релаксации соответствует переход полимеров из одного физического состояния в другое, корреляционные кривые отображают реальные взаимосвязи между физическими состояниями каучуков в широких температурно-временных интервалах [23—25], а потому диаграммы рис. 1 были названы [25] диаграммами физических состояний. Они характеризуют все четыре физических состояния в широких температурно-частотных границах переработки и эксплуатации эластомеров.

Выше прямой  $\beta$ -перехода каучуки и другие полимеры находятся в стеклообразном хрупком состоянии, где заторможено движение любых элементов основной цепи. Разрушение образцов происходит при низких удлинениях, но больших нагрузках [8, 26].

Междуд прямой  $\beta$ - и кривой  $\alpha$ -переходов располагается зона вынужденно-эластической деформации, в которой разморожены сегменты Куна основной цепи. Их подвижность определяет повышенную молекулярную ориентацию и удлинения в образце [8]. Выше  $T_g$ -перемещение кинетических сегментов обеспечивает каучукам высокие и обратимые деформации в высокоэластическом состоянии.

Выше  $\lambda_1$ -перехода, в «первом» вязкотекучем состоянии, согласно работе [17], кооперативное движение сегментов вырождается в некооперативное движение коротких отрезков цепи, обеспечивающее перемещение

частей макромолекулы между зацеплениями. При этом увеличивается свободный объем системы [2, 4, 16] и в любой точке цепи полимера может реализоваться движение сегментов Куна. Это совпадает с выводом авторов работы [17] о том, что выше  $T^*$  теряется не только кооперативность движения сегментов, но происходит слияние  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов в один процесс, близкий по своим характеристикам к  $\beta$ -релаксации, а также с выводами работ [11, 27] о том, что и выше  $T_g$  и в расплаве полимеров движение цепей осуществляется путем перемещения сегментов Куна. Кроме того, подтверждением представления о том, что в  $\lambda_1$ -процессе преобладает движение сегментов Куна между узлами-переплетениями, является то, что на диаграммах физических состояний (рис. 1) при высоких частотах переход в хрупкое стеклообразное состояние возможен или из вязкотекущего состояния (это наблюдалось экспериментально [23]), или из вынужденно-эластического стеклообразного состояния, т. е. только при условии, когда сегменты Куна определяют основной вид молекулярной подвижности в соответствующем физическом состоянии. С ростом частоты испытаний дальняя экстраполяция хода  $\lambda_1$ -кривой (рис. 1, штриховая линия) с учетом изложенного выше должна осуществляться с уменьшением ее угла наклона и приближением  $\lambda_1$ -кривой к  $\beta$ -прямой ввиду постепенного уменьшения размеров релаксирующих участков цепи от  $M_c$  до сегментов Куна с соответствующим уменьшением кажущейся энергии активации  $\lambda_1$ -процесса. Вероятно, пересечение  $\beta$ -,  $\alpha$ - и  $\lambda_1$ -линий должно осуществляться в одной точке, при некой характеристической температуре  $T_x$  [25], выше которой все виды движения в основной цепи осуществляются только сегментами Куна. Значение  $T_x$  можно определить графически или рассчитать [25] по уравнениям Вильямса — Ландела — Ферри и Аррениуса [1] из условия слияния в один процесс  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов [1–6]. Хорошая сходимость (ошибка  $\sim 0.65\text{--}1.5\%$ ) расчетных и графически определенных значений  $T_x$  для СКД, СКИ-3, СКС, ПС и ПМА [25] позволяет рекомендовать оба метода ее определения.

На диаграммах физических состояний выше  $\lambda_2$ -перехода во «втором» вязкотекущем состоянии макромолекулы приобретают подвижность в узлах-переплетениях, поэтому деформирование носит полностью необратимый характер. Слияние  $\lambda_2$ -перехода с  $\beta$ -прямой с ростом частоты испытаний связано, как и для  $\lambda_1$ -процесса, с уменьшением размеров релаксирующих элементов-узлов основной цепи до величины сегмента Куна.

Таким образом, исследование температурных переходов в линейных аморфных эластомерах указывает на четыре основных уровня организации движения цепей, определяющие различные механизмы деформирования образцов, а диаграммы физических состояний полимеров позволяют предложить взаимосвязанные теоретические модели обобщенного описания механизмов температурных переходов.

Корреляционные диаграммы могут использоваться в описании релаксационно-кинетических особенностей структуры смесей полимеров. Из анализа кривых  $\alpha$ -переходов следует, что при повышении температуры происходит одновременное изменение (уменьшение) времени релаксации и размеров кинетического сегмента [17, 25], а при достаточно хорошем совпадении обоих кинетических параметров совместимости эластомеров будет происходить их взаиморастворение. Сопоставлением положения корреляционных кривых двух каучуков с близкой полярностью цепей можно предсказать или объяснить фазовые состояния их смесей при различных температурах. Из диаграмм рис. 1 можно выделить следующие три варианта взаимного расположения  $\alpha$ -кривых (рис. 2): сближение при повышении температуры, но без пересечения (СКД : СКИ-3); пересечение выше комнатной (при  $135^\circ$ ) температуры (СКД : СКС); пересечение ниже комнатной (при  $-20^\circ$ ) температуры и последующее расхождение и далее сближением кривых (СКИ-3 : СКС). Этим вариантам соответствуют три типа фазовых диаграмм.

Для смесей СКД : СКИ-3 (рис. 2, a) по мере сближения времен релаксации и размеров кинетических сегментов выполняются оба условия кинетической совместимости при температуре, равной ВКТР смеси. Это

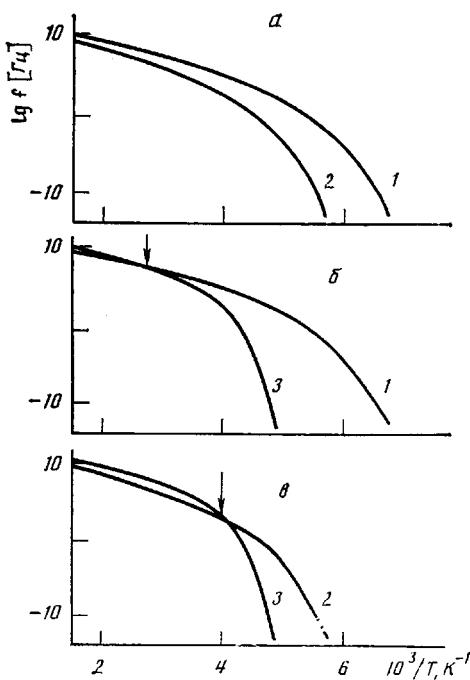


Рис. 2

Рис. 2. Корреляционные кривые процесса стеклования каучуков СКД (1), СКИ-3 (2) и СКС-30АРПД (3). Стрелка указывает на точку пересечения кривых

Рис. 3. Отклонение от аддитивных значений вязкости  $\Delta \eta$  смесей (1 : 1) каучуков СКД : СКИ-3 (1), СКД : СКС-30АРПД (2), СКИ-3 : СКС-30АРПД (3)

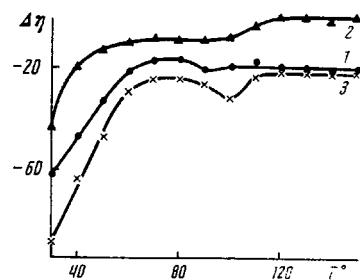


Рис. 3

подтверждается экспериментальными данными таблицы, в которой представлены результаты, иллюстрирующие высокотемпературную структуру смеси, зафиксированную ее сплавлением [18], осуществленным при различных температурах, как это было сделано в работе [28]. В дополнение к полученным ранее данным [29] исследование вулканизатов смеси СКД : СКИ-3 показало, что ее ВКТР составляет  $70^\circ$  (таблица). Это хорошо совпадает с данными авторов работы [30] о морфологическом переходе смеси СКД : СКИ от несовместимой двухфазной к почти гомогенной при  $\sim 80^\circ$ , зафиксированном по изменению вязкоупругих свойств системы. В связи с этим проверку значения ВКТР смесей СКД : СКИ-3 и других каучуков осуществляли по отклонению вязкости смеси от ее аддитивных значений. Согласно данным рис. 3, эти отклонения у смеси СКД : СКИ-3 выходят на постоянные и минимальные для данной системы значения при  $70^\circ$  и выше, что по существующим представлениям [18, 31] свидетельствует о ее однофазном состоянии.

Для смесей СКД : СКС ход кривой отклонения от аддитивных значений вязкости (рис. 3) указывает на две степени взаиморастворимости:

#### Основные структурные свойства вулканизатов смесей СКИ-3 с СКД

Темпера- тура вул- каниза- ции, $^\circ\text{C}$	$T_c$		$n_s \cdot 10^{-19}$ , $\text{см}^{-2}$	$\rho$ , $\text{г}/\text{см}^3$	Темпера- тура вул- каниза- ции, $^\circ\text{C}$	$T_c$		$n_s \cdot 10^{-19}$ , $\text{см}^{-2}$	$\rho$ , $\text{г}/\text{см}^3$
	фаза СКД	фаза СКИ-3				фаза СКД	фаза СКИ-3		
Исходная смесь 30	-96	-55	-	0,894	70	-91	-56	10,1	0,900
	-93	-55	8,85	0,902		-71	-50	57,8	0,930
	-89	-54	12,9	0,909		-37	-37	16,5	0,975
	-85	-53	35,4	0,929	100	-89	-56	9,8	0,903
	-93	-56	8,26	0,896		-70	-46	16,7	0,940
	-88	-53	9,44	0,919		-35	-35	118	0,990
50	-80	-52	36,3	0,93	125	-91	-56	8,85	0,905
	-93	-56	8,26	0,896		-50	-50	18,9	0,931
	-88	-53	9,44	0,919		-33	-33	72,3	0,988
60	-80	-52	36,3	0,93	150	-84	-57	7,6	0,908
	-89	-55	9,4	0,905		-49	-49	-	-
	-83	-54	12,4	0,920					
	-63	-52	38,2	0,930					

при  $40-50^\circ$  соответствующей, вероятно, спинодали и выше  $120^\circ$  – бинодали фазовой диаграммы с ВКТР, равной  $120^\circ$ . В рамках кинетического подхода к совмещению этих каучуков сближение времен релаксации и размеров кинетических сегментов, но не полное уравнивание параметров кинетической совместимости (рис. 2, б), как и для смеси СКД : СКИ-3, обеспечило полную взаиморастворимость СКД и СКС. Кинетический подход для этой пары каучуков подтвержден литературными данными. Так, в вулканизатах смесей СКД : СКС в работе [32] установлены две  $T_c$  при частоте 110 Гц и одна размытая область стеклования, лежащая между  $T_c$  каучуков, при  $f=10^5$  Гц, что соответствует метастабильному состоянию системы между спинодалью и бинодалью. Каждущееся несоответствие между установленной по рис. 3 и приводимым в работе [33] значением ВКТР, равным  $150^\circ$  в смеси СКД : СКС-30 объяснено применением в работе [33] очищенных переосаждением образцов, в которых отсутствие низкомолекулярных примесей обуславливает изменение положения корреляционных кривых и уменьшение уровня совместимости каучуков [34].

Для смесей СКИ-3 : СКС характерно более сложное поведение, требующее дополнительного изучения. Пересечение при  $-20^\circ$  корреляционных кривых, а также то, что в работе [35] указывается, что ВКТР-1 лежит ниже  $0^\circ$ , с одной стороны, и перегиб и выход на постоянный уровень отклонений от аддитивных значений вязкости (рис. 3) выше  $60^\circ$  (ВКТР-2), с другой стороны, свидетельствуют о существовании между ВКТР-1 и ВКТР-2 нижней критической температуры растворения. Слабый подъем кривой 3 (рис. 3) в области  $90-100^\circ$  указывает на метастабильное состояние смеси, переходящее при дальнейшем повышении температуры в гомофазную структуру. По положению корреляционных кривых этих каучуков (рис. 2, в) следовало бы ожидать появления ВКТР-1 в зоне пересечения линий, разделения смеси на отдельные фазы при расхождении последних и появления ВКТР-2 при повторном сближении времени релаксации и размеров кинетических сегментов обоих типов, что в целом хорошо совпадает с характером изменения свойств смеси по рис. 3.

Таким образом, термодинамические теории совмещения эластомеров определяют основные направления процесса, но не учитывают релаксационных явлений в ВМС. Кинетический подход к совмещению эластомеров с близкой полярностью цепей, основанный на двух взаимосвязанных параметрах кинетической совместимости, дополняет термодинамические теории и позволяет объяснить отсутствие взаиморастворимости каучуков при схожести их термодинамических характеристик, а анализ взаиморасположения корреляционных кривых обеспечивает оценку, сравнение и прогнозирование фазовой структуры смесей каучуков при температурах их переработки и эксплуатации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. 536 с.
- Boyer R. F. // Rubber and Chem. Technol. 1963. V. 36. № 10. P. 1307.
- Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
- Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. Ф. М., 1968. 384 с.
- Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
- Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 310 с.
- Boyer R. F. // Polymer. 1976. V. 17. № 10. P. 996.
- Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
- Шугилин Ю. Ф. Температурные переходы в эластомерах. М., 1984. 69 с.
- Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.
- Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
- Слухин А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 6. С. 403.
- Шугилин Ю. Ф. Дис... канд. тех. наук. Воронеж: ВТИ, 1974. 155 с.
- Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В. Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 405.
- Каргин В. А., Слонимский Г. М. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967. 231 с.

16. Boyer R. F. // J. Macromolec. Sci. B. 1980. V. 18. № 3. P. 461.
17. Лобанов А. М., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1045.
18. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
19. Krause C. // Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. Т. 1. М., 1981. С. 26.
20. Шутилин Ю. Ф. Промышленность СК, шин и РТИ, 1985. № 5. С. 6.
21. Шутилин Ю. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 10. С. 780.
22. Зеленев Ю. В. // Релаксационные явления в полимерах. Л., 1972, с. 25.
23. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2567.
24. Зеленев Ю. В., Задорина Е. Н., Вишневский Е. Г. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 870.
25. Шутилин Ю. Ф.—Деп. в ЦНИИТЭнефтехим. 30.10.85, № 111нх-85.
26. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М., 1978. 554 с.
27. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
28. Овчинников Ю. К., Кузьмин Н. Н., Махновский Ю. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 629.
29. Шутилин Ю. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 444.
30. Ramos A. R., Cohen R. E. // Polymer Preprints. 1978. V. 19. № 1. P. 87.
31. Липатов Ю. С. // Механика композитных материалов. 1983. № 3. С. 499.
32. Fudjimoto K., Yoshimiya N. // Rubber Chem. Technol. 1968. V. 41. № 3. P. 669.
33. Шершнев В. А., Пестов С. С. // Каучук и резина. 1979. № 9. С. 11.
34. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. 304 с.
35. Кейй Т., Уэнг Т. // Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. Т. 1. М., 1981. С. 172.

Воронежский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
10.III.1986

## ON THE RELAXATION-KINETIC FEATURES OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF RUBBERS AND THEIR BLENDS

Shutilin Yu. F.

### Summary

Four types of motion of the main chains in linear rubbers corresponding to temperature relaxational transitions and changes of physical states are discussed. From the position of relaxational  $\alpha$ -curves in the temperature-frequency plots for rubbers pairs the phase structure of their blends is evaluated for various temperatures. The thermodynamic theories of rubbers compatibility are added with the kinetic approach.