

УДК 541.64:539.199:547.321

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В СОПОЛИМЕРЕ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА
С ТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕНОМ**

Бартенев Г. М., Акопян Л. А., Зобина М. В.

Методами релаксационной спектрометрии в линейном, спицом и наполненном сополимере винилиденфторида и трифторморхлорэтилене (СКФ-32) выше T_c выделен ряд физических процессов релаксации, обусловленных распадом физических узлов молекулярной сетки различной природы и два химических процесса, связанные с перестройкой вулканизационной сетки и распадом слабых связей С—С в полимерных цепях. Вязкоупругие свойства и процесс разрушения эластомера в основном определяются одним из физических процессов релаксации, связанным с рекомбинацией поперечных полярных псевдоводородных связей Н—F.

Фторсодержащие эластомеры отличаются высокой теплостойкостью, стойкостью к воздействию углеводородных и агрессивных сред и находят все более широкое применение. Однако систематические исследования структуры и релаксационных свойств фторсодержащих эластомеров отсутствуют. Так, например, в спицом фторсополимере Вайтон В обнаружен [1] лишь один релаксационный переход с энергией активации 80 кДж/моль. В то же время известно, что в эластомерах существует набор различных структурных элементов, отличающихся большим разнообразием форм молекулярной подвижности и соответствующих им релаксационных процессов [2].

Цель данной работы — исследование релаксационных переходов в эластомерах из фторсополимера СКФ-32 выше T_c .

Исследовали линейный, спицом и наполненный техуглеродом сополимер винилиденфторида (ВДФ) с трифторморхлорэтиленом (ТФХЭ) $[-CF_2-CH_2-]_m-[-CF_2- -CFCI-]_n$, где $m:n=3:7$ (эластомер СКФ-32). Если составляющие этот сополимер гомополимеры ПВДФ и ПТФХЭ частично кристаллические полимеры с $T_c=-43$ [3] и 64° [4], то СКФ-32 аморфный полимер с $T_c=-18^\circ$ [5, 6]. В качестве вулканизующего агента применяли салицилаты меди (5 вес. ч.) с окисью цинка (5 вес. ч.) на 100 вес. ч. эластомера. Вулканизацию пластинок толщиной 2 мм и цилиндров 10×10 мм проводили в течение 30 мин при 158° . В качестве наполнителя вводили технический углерод марки ПГМ-33 в количестве 30 вес. ч. на 100 вес. ч. эластомера.

Исследование релаксационных переходов проводили по данным релаксации напряжения и спектров внутреннего трения. Длительные изотермы релаксации напряжения $\sigma(t)$ в интервале $10-10^6$ с получали на автоматическом релаксометре РОС-2 в области линейной вязкоупругости при 20%-ном одноосном сжатии в интервале температур $-8-+200^\circ$. Спектры внутреннего трения получали методом свободных крутильных затухающих колебаний на релаксометре кручения (горизонтальный крутильный маятник) с измерением логарифмического декремента затухания Δ через каждые $2-3^\circ$ в интервале температур $-150-+400^\circ$. Опыты проводили при малых амплитудах деформации в области линейной вязкоупругости, когда времена релаксации и температуры переходов не зависят от амплитуды напряжения. Кроме того, определяли деформационно-прочностные свойства эластомеров¹ в интервале температур $-60-+180^\circ$ через $5-10^\circ$ на разрывных машинах «Инстрон» и «2001-P-05» при скоростях растяжения $v=8,3\cdot10^{-4}; 8,3\cdot10^{-3}; 1,2\cdot10^{-2}; 1,7\cdot10^{-2}$ м/с.

На рис. 1 приведены в аррениусовых координатах температурные зависимости дискретных времен релаксации t_i отдельных релаксационных процессов, выделенных из данных по релаксации напряжения. Из ли-

¹ В испытаниях принимала участие М. А. Бурцева.

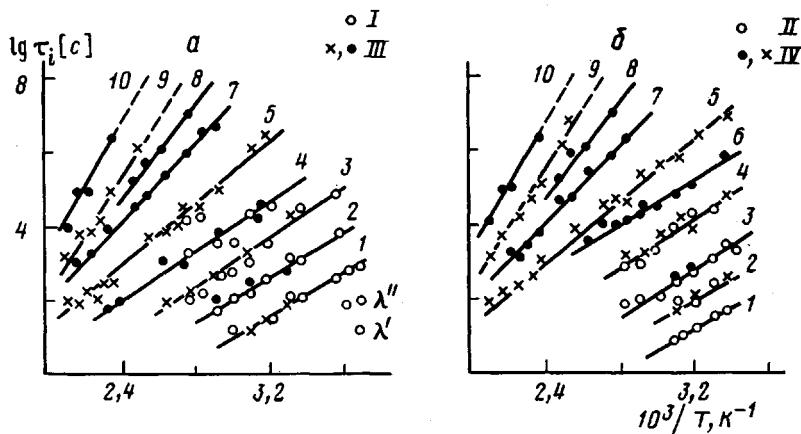


Рис. 1. Температурные зависимости времени релаксации ненаполненного (а) и наполненного (б) несшитого (I, II) и спищего (III, IV) эластомера СКФ-32. Обозначение релаксационных переходов см. в таблице

нейности зависимостей, подчиняющихся уравнению Больцмана – Арренуса $\tau_i = B_i \exp(U_i/kT)$, найдены релаксационные константы U_i (энергия активации) и B_i (коэффициенты, зависящие от типа и размеров кинетических единиц данного релаксационного процесса). Наблюдаемые релаксационные процессы и релаксационные константы приведены в таблице.

В линейном эластомере выше температуры стеклования наблюдаются пять релаксационных процессов — группа λ -переходов, которые разделяются на три подгруппы с энергиями активации 58 кДж/моль (λ_1 и λ_2), 64 (λ_3 и λ_4) и 80 кДж/моль (λ_5 -переход). Как известно, эти медленные физические процессы релаксации связаны с распадом микрообъемных физических узлов молекулярной сетки [2].

Как видно из рис. 1, λ -процессы релаксации наблюдаются как в линейных и спищих, так и в наполненном СКФ-32, причем значения релаксационных констант λ -процессов не зависят от того, спищ или не спищ эластомер, аналогично тому, что наблюдалось в бутадиен-стирольных сополимерах [7]. Введение наполнителя влияет на коэффициент B_i , но не влияет на энергию активации λ -процессов.

Электронографическое исследование структуры СКФ-32 показало, что в этом эластомере имеются упорядоченные микрообласти, которые, по данным работ [5, 6], могут быть разделены на три группы, состоящие соответственно из звеньев ВДФ, ТФХЭ, а также из звеньев смешанного типа. Соответственно λ_1 - и λ_2 -процессы с наименьшей энергией активации (58 кДж/моль), по-видимому, связаны с подвижностью структурных

Константы релаксационных переходов в ненаполненном и наполненном спищом эластомере из СКФ-32 по данным релаксации напряжения

Релаксационный переход	$B_i, \text{с} (\pm 20\%)$		$U_i (\pm 2\%),$ кДж/моль	T_i° при $\nu = 1 \text{ Гц}$	
	ненаполненный	наполненный		ненаполненный	наполненный
λ_1	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	58	91	75
λ_2	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	58	150	101
λ_3	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	64	196	141
λ_4	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	64	267	241
λ_5	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	80	305	305
ϕ	—	$1,9 \cdot 10^{-5}$	60	—	365
δ_1	$3,1 \cdot 10^{-9}$	96		272	
μ_F	$4,0 \cdot 10^{-11}$	121		385	
δ_N	$2,5 \cdot 10^{-14}$	156		363	
δ_C	$3,2 \cdot 10^{-14}$	177		457	

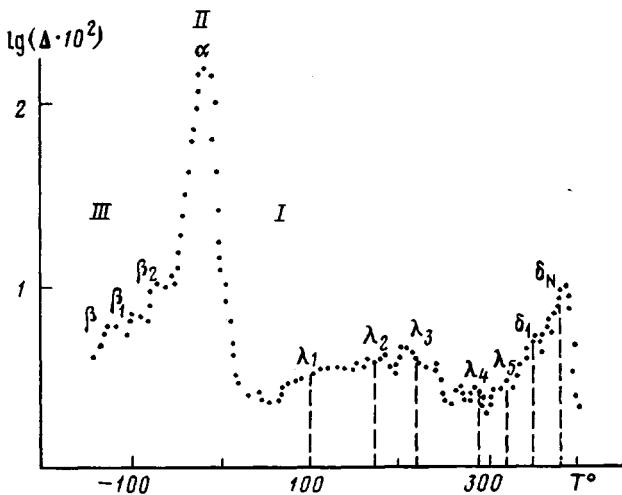


Рис. 2

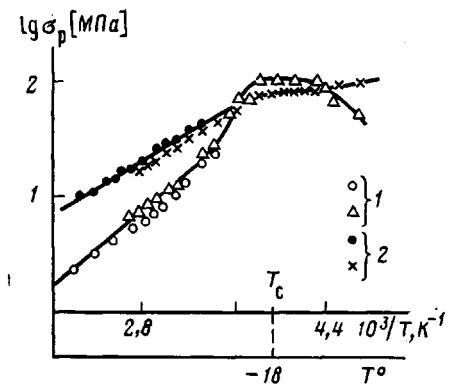


Рис. 3

Рис. 2. Спектр внутреннего трения ненаполненного спицового эластомера СКФ-32 при частотах 5–2 Гц, $v \approx 2$ (I), 3 (II) и 5 (III) Гц

Рис. 3. Температурные зависимости логарифма истинного разрывного напряжения ненаполненного (1) и наполненного (2) спицового эластомера СКФ-32 при скорости растяжения $8,3 \cdot 10^{-4}$ м/с

микроблоков, образованных из звеньев ВДФ, в котором атомов фтора меньше, чем в ТФХЭ.

Это предположение подтверждается тем, что λ -процессы с такой же энергией активации обнаружены нами кроме СКФ-32 и в других сополимерах ВДФ, например с гексафторпропиленом (СКФ-26) с перфторметилвиниловым эфирем (СКФ-260). Вторая группа (λ_3 - и λ_4 -процессы с $U_\lambda = 64$ кДж/моль), по-видимому, связана с распадом физических микрообъемных узлов, образованных из смеси звеньев ВДФ и ТФХЭ. Наибольшей энергией активации (80 кДж/моль) характеризуется λ_5 -процесс, что обусловлено большим содержанием атомов фтора в физических узлах — микроблоках, образованных звеньями ТФХЭ. Аналогичная ситуация наблюдается и для группы β -переходов (рис. 2) ниже T_c . Переходы β , β_1 , β_2 можно объяснить подвижностью групп CH_2 , CFCI и CF_2 в главных цепях.

В наполненном эластомере после λ_4 -процесса появляется процесс, связанный с подвижностью частиц наполнителя, т. е. φ -процесс релаксации с $U_\varphi = 60$ кДж/моль. В линейном наполненном эластомере φ -процесс маскируется вязким течением, в котором гидродинамическая подвижность частиц наполнителя проявляется не самостоятельно, а лишь совместно с адсорбированным слоем полимера в процессе вязкого течения. Поэтому энергия активации процесса вязкого течения несшитого наполненного неполярного эластомера равна энергии активации λ -процессов релаксации [2]. Вязкое течение при высоких температурах маскируется и химическими процессами релаксации. Однако введение наполнителя без изменения U_λ приводит к уменьшению времени релаксации и значения коэффициента B_i процессов λ_1 — λ_4 релаксации в 4–6 раз. Это можно объяснить наблюдавшимся [8] разрушением глобуллярной структуры фтор-

эластомеров после введения в них наполнителя. Интересно отметить, что введение наполнителя не оказывает влияния на время релаксации λ_3 -процесса релаксации, более медленного, чем ф-процесс (рис. 1).

В спищих эластомерах было выделено еще четыре релаксационных перехода. Первый из них определен как δ_1 -процесс релаксации. Он характеризуется сравнительно небольшой энергией активации $U_{\delta_1}=96$ кДж/моль и большим коэффициентом $B_i=3,1 \cdot 10^{-9}$ с. Этот процесс, выделенный впервые в сополимерах СКЭПТ и СКЭП [9, 10], связан с подвижностью более плотных участков химической сетки вулканизованного каучука.

Следующий процесс, обозначенный μ_F с $U_i=121$ кДж/моль и $B_i=4,0 \cdot 10^{-11}$ с, связан с распадом и рекомбинацией поперечных псевдодородных связей между атомами фтора и водорода [3, с. 123]. Отнесение μ_F -перехода к специальному процессу релаксации подтверждается наблюдаемым [5, 11] резким уменьшением прочности резин из фторсополимеров при повышении температуры и объясняется [6, с. 334] разрушением водородных связей. В частности, прочность резин из СКФ-32 снижается в 5–6 раз в области температур ($\sim 150^\circ$), где исчезает μ_F -процесс релаксации.

В спищом фторсополимере после μ_F -процесса выделяются еще два процесса с большой энергией (156 и 177 кДж/моль) и малыми значениями коэффициента $B_i \sim 10^{-14}$ с, что характерно для химических δ -процессов релаксации. Известно [5, 12], что при спишивании фторэластомеров внутрикомплексными соединениями типа салициальмина меди образуются поперечные связи C–N, C–C, C=N. Связи C–N наименее прочны и рвутся в первую очередь при повышенных температурах. С их разрушением связан первый химический δ_N -процесс релаксации с энергией активации 156 кДж/моль. Кроме того, значение коэффициента $B_i=2,5 \cdot 10^{-14}$ с совпадает с периодом валентных колебаний связей C–N, θ , который, по данным ИК-спектроскопии [13], составляет $\sim 2-3 \cdot 10^{-14}$ с.

Второй химический процесс релаксации выделен при температурах выше 150° и обусловлен, по-видимому, деструкцией слабых связей C–C (δ_C -процесс). Согласно [5], термоокислительная деструкция во фторэластомерах наблюдается именно при $T > 150^\circ$, когда разрыв связей происходит на случайно образовавшихся участках, включающих группы $-\text{CH}_2-\text{CO}-$. Энергия активации δ_C -процесса в воздушной среде (177 кДж/моль) занимает промежуточное положение между значением энергии активации процесса термодеструкции в вакууме (224 кДж/моль) и в кислороде (155 кДж/моль) [14].

На спектре внутреннего трения ненаполненного спищого эластомера СКФ-32 (рис. 2) выше температуры стеклования $T_c=-5^\circ$ ($v=3$ Гц) нанесены также температуры отдельных переходов T_i , рассчитанные по уравнению $T_i = \frac{U_i}{2,3R} \left(\lg \frac{C_i}{2\pi v B_i} \right)^{-1}$, где v – линейная частота, а релаксационные константы взяты из таблицы. Между экспериментом и расчетом наблюдается четкая корреляция, что свидетельствует о достоверности выделения и идентификации отдельных переходов методами релаксационной спектрометрии.

Установлено [7], что выше T_c в области высокой эластичности за разрушение неполярных эластомеров ответственны λ -процессы релаксации, а для полярных λ - и π -процессы. Во фторэластомерах наблюдаются λ - и μ_F -процессы релаксации, которые могут определять процесс разрушения. Для выяснения этого рассмотрены данные по исследованию деформационно-прочностных свойств спищего фторэластомера СКФ-32.

На рис. 3 приведены температурные зависимости логарифма истинного разрывного напряжения σ_p спищих эластомеров СКФ-32 при определенной скорости растяжения, а на рис. 4 зависимость $\lg \sigma_p$ от логарифма скорости растяжения. Видно, что в координатах $\lg \sigma_p - 1/T$ зависимости выше T_c ~ на 40° линейны в исследованном интервале температур. Линейные участки наблюдали при всех скоростях растяжения. Используя эти, а также зависимости $\lg \sigma_p - \lg v$ при $T=\text{const}$, в соответствии с работой [7, с. 231] была рассчитана энергия активации процесса разрушения,

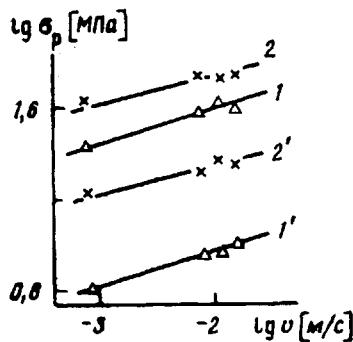


Рис. 4

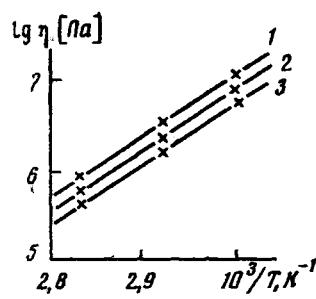


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $\lg \sigma_p$ от скорости движения зажима ненаполненного (1, 1') и наполненного (2, 2') сшитого эластомера СКФ-32 при 20 (1, 2) и 100° (1', 2')

Рис. 5. Температурные зависимости вязкости эластомера СКФ-26 при напряжениях сдвига $2,2 \cdot 10^5$ (1); $2,5 \cdot 10^5$ (2) и $2,6 \cdot 10^5$ Па (3)

которая как для наполненных, так и для ненаполненных эластомеров составила 121 ± 2 кДж/моль, что совпадает с U_i μ_F -процесса релаксации. Псевдоводородные связи Н—F в СКФ-32 обусловлены наличием в его молекуле ВДФ и должны наблюдаться в других сополимерах ВДФ, например в СКФ-26, сополимере винилиденфторида с гексафторпропиленом. Для этого эластомера с использованием данных работы [15] была рассчитана зависимость $\lg \eta - 1/T$ (рис. 5), из которой, согласно [7], была определена энергия активации вязкого течения. Она оказалась не зависящей от напряжения сдвига и составила 121 ± 2 кДж/моль, т. е. совпала с энергией активации μ_F -процесса релаксации в СКФ-32.

Таким образом, в сополимере ВДФ и ТФХЭ выше температуры стеклования до ~ 130 – 150° процессы вязкоупругости и разрушения определяются μ_F -процессом релаксации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Calfajan S. H., Silver R. H., Lin S. S. // Rubber Chem. and Technol. 1976. V. 49. № 4. P. 1001.
2. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
3. Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры. М., 1984. 105 с.
4. Privalko V. P., Tarara A. M. // Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 263. № 4. P. 322.
5. Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М., 1966. 236 с.
6. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л., 1983. 559 с.
7. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
8. Донцов А. А., Иванов А. Б., Трещалов В. И. // Каучук и резина. 1976. № 5. С. 17.
9. Акопян Л. А., Зобина М. В., Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 58.
10. Ревякин Б. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1984. 19 с.
11. Галил-Оглы Ф. А., Гилинская Н. С. // Каучук и резина. 1965. № 3. С. 3.
12. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Химия эластомеров. М., 1981. 374 с.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М., 1963. 590 с.
14. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирличев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., 1976. 367 с.
15. Шалыганов Э. Ф., Тамаркин В. Ф., Донцов А. А., Позин А. А. // Производство шин, РТИ и АТИ. 1980. № 12. С. 6.

Ленинградский филиал
Научно-исследовательского института
резиновой промышленности

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
16.XII 1986

**MOLECULAR MOTION AND RELAXATIONAL TRANSITIONS
IN COPOLYMER OF VINYLIDENE FLUORIDE
WITH TRIFLUOROCHLORETHYLENE**

Bartenev G. M., Akopyan L. A., Zobina M. V.

S u m m a r y

Some physical relaxational processes being a result of decay of physical crosslinks of the molecular network of various nature and two chemical processes related with rearrangement of the vulcanizate network and rupture of weak C-C bonds in polymer chains have been detected in linear, crosslinked and filled copolymer of vinylidene fluoride and trifluorochlorethylene above T_g with the aid of relaxational spectrometry methods. Viscoelastic properties and elastomer fracture process are mainly related with one of the physical processes being a result of recombination of cross-wise polar pseudo-hydrogen H-F bonds.