

## ГИСТЕРЕЗИСНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

Перепечко И. И., Максимов А. В.

При исследовании эластомеров одними из наиболее информативных являются акустические методы [1], позволяющие по температурным зависимостям основных динамических вязкоупругих характеристик судить об изменениях внутренней структуры полимерных материалов. Однако довольно часто при акустических измерениях эластомеров в широком интервале температур не указывается, в каком режиме (охлаждение или нагревание) проводили измерения, и зависят ли динамические характеристики эластомеров в переходной зоне от режима изменения температуры. С целью изучения влияния режима изменения температуры на динамические вязкоупругие свойства эластомеров нами были проведены измерения динамического модуля сдвига  $G'$ , тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и низкочастотной скорости звука  $C$  в образце вулканизированного хлоропренового каучука «Найрит СР-50», содержащего 75 вес. ч. технического углерода в качестве наполнителя.

Измерения проводили на обратном крутильном маятнике. Электрический сигнал с фотоэлемента подавали на аналого-цифровой преобразователь ЭВМ «Искра-1256» и записывали в память ЭВМ. В соответствии со специальной программой определяли затухание  $\alpha$  и частоту  $\omega$  свободнозатухающих колебаний с последующим расчетом параметров  $G'$ ,  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $C$ . Примененная нами система съема и обработки информации позволила понизить погрешности измерения  $G'$  до 2%,  $\operatorname{tg} \delta$  до 3%,  $C$  до 1% во всем интервале температур, включая область стеклования. Измерения проводили в интервале  $-196\text{--}+20^\circ$ . Температуру изменяли высокоточным регулятором температуры ВРТ-2, сопряженным с ЭВМ, что позволило обеспечить скорость нагревания или охлаждения в интервале от 0,1 до 10 град/мин.

Результаты измерений динамического модуля сдвига  $G'$ , низкочастотной скорости сдвиговых волн  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta$  представлены на рис. 1 и 2. Охлаждение и нагревание проводили с одинаковой скоростью 0,75 град/мин. Обнаруженный нами гистерезис на зависимостях  $G'(T)$  и  $C(T)$  (рис. 1 и 2) позволяет предположить следующий механизм его возникновения.

При охлаждении в интервале температур выше температуры стеклования  $T_c$  аморфный образец в ходе эксперимента успевает достичь равновесного состояния, однако по мере приближения к температуре стеклования время структурной релаксации увеличивается и соответствующее однородное аморфное равновесное состояние не может быть достигнуто за время эксперимента.

Известно, что в открытой системе (такой системой является и полимерный образец в наших измерениях) при большом отклонении от равновесия может возникнуть упорядоченное состояние — так называемая диссипативная структура [2]. Такая структура, будучи неравновесной, в определенных условиях оказывается устойчивой относительно спонтанных флуктуаций и малых внешних возмущений и может, в частности, существовать в аморфных полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии [3].

По-видимому, и в нашем случае в существенно неравновесной системе, какой является аморфный эластомер при  $T \sim T_c$ , возникает упорядоченное состояние — диссипативная структура с большим (много большим времени наблюдения) временем существования. Образец при этом становится гетерогенным [2, 3], состоящим из низкоэнергетических — плотно упакованных и высокоэнергетических относительно рыхлых областей;  $\alpha$ -переход подобной гетерогенной системы оказывается мультиплетным.

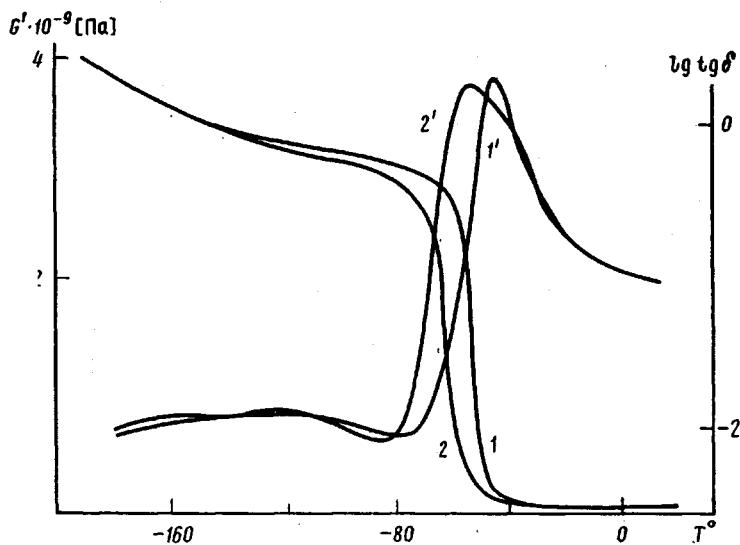


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля сдвига  $G'$  (1, 2) и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (1', 2'). Здесь и на рис. 2  
1, 1' – охлаждение, 2, 2' – нагревание

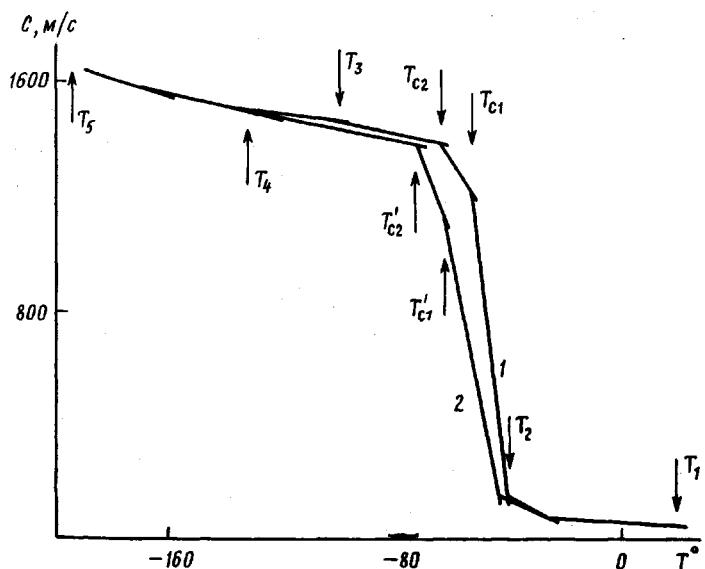


Рис. 2. Температурные зависимости скорости сдвиговых волн  $C$ . Пояснения в тексте

Характеристический размер  $\lambda_1$  (масштаб структурной неоднородности), формирующейся таким образом диссипативной структуры зависит как от термодинамики исследуемого эластомера, так и от кинетики процесса стеклования.

При охлаждении каучука наирит СР-50 в области стеклования обнаруживаются два перехода, которым на зависимости  $C(T)$  соответствуют изломы в точках  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  (рис. 2, кривая 1). Интерпретация переходов в области стеклования как переходов, связанных с размораживанием сегментальной подвижности кооперативного типа в упорядоченных ( $T_{c1}$ ) и неупорядоченных ( $T_{c2}$ ) в областях диссипативной структуры, дает основания утверждать, что  $\lambda_1 \gg A$  – длины сегмента. Таким образом, зная размеры кинетических единиц, ответственных за данный релаксационный

переход, по наличию или отсутствию мультиплетности перехода можно судить о характеристическом размере диссипативной структуры (масштабе структурной неоднородности). Дальнейшее охлаждение от  $T \sim T_c$  вплоть до температур  $\beta$ -перехода  $T_\beta$  ( $\text{tg } \delta$  имеет размытый максимум при  $T_\beta \approx -140^\circ$ ) не приводит к появлению новой или к разрушению образовавшейся ранее диссипативной структуры, что подтверждается совпадением ветвей, соответствующих охлаждению и нагреванию для зависимостей  $G'(T)$ ,  $C(T)$ ,  $\text{tg } \delta(T)$  при многократном термоциклировании от  $T_i = +20^\circ$  до  $T_4 \sim T_\beta$  ( $T_i = -130^\circ$ ).

По-видимому, любой релаксационный переход в полимерах, связанный с замораживанием подвижности каких-либо кинетических элементов, в условиях, когда процесс далёк от равновесного (что имеет место практически всегда), можно рассматривать как процесс возникновения новой (разрушения предшествующей) диссипативной структуры, а изменение свойств полимерного образца в ходе измерений — как следствие эволюции системы от одной диссипативной структуры к другой [4].

Охлаждение полимерного образца от  $T_4$  до  $T_5$  приводит к замораживанию сегментальной подвижности некооперативного типа и, возможно, подвижности мелких боковых и концевых фрагментов полимерных цепей, причем процесс происходит в системе, находящейся в состоянии, далеком от равновесного. Существующая диссипативная структура с характеристическим размером  $\lambda_1$  становится нестабильной относительно пространственных флуктуаций с малыми (меньшими  $\lambda_1$ ) длинами волн  $\lambda_2$ . Рост амплитуды таких флуктуаций вызывает разрушение старой и образование новой диссипативной структуры с характеристическим размером  $\sim \lambda_2$ .

Кинетическая энергия «замороженных» элементов, ответственных за  $\beta$ -релаксацию частично трансформируется в тепло и рассеивается в окружающей среде, а частично диссирирует в образце, приводя к увеличению внутренней энергии новой диссипативной структуры, возникающей в результате этого процесса. Концентрация высокогенергетических — неупорядоченных рыхлых областей при этом существенно увеличивается за счет разрушения части низкоэнергетических — упорядоченных плотно упакованных областей, что методами измерений, используемыми в настоящей работе, воспринимается как увеличение гомогенности структуры (уменьшение масштаба структурной неоднородности), т. е. как разрушение первоначальной гетерогенной диссипативной структуры.

Конструкция нашего маятника позволяет одновременно с измерением динамических вязкоупругих характеристик измерять относительное удлинение (сокращение) образца  $\Delta l/l_0$ . Обнаружено, что при  $T \leq T_\beta$  происходит значительное изменение линейных размеров образца ( $\Delta l/l_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$  при охлаждении от  $-140$  до  $-180^\circ$ ), что может служить подтверждением существования описанной выше структурной перестройки в стеклообразном состоянии при  $T \sim T_\beta$ .

При нагревании от  $T_5$  до  $T_3 \leq T_c$  ( $T_3 = -100^\circ$ ), созданная при  $T \sim T_\beta$  диссипативная структура с характеристическим размером  $\sim \lambda_2$  сохраняет-  
ся, что подтверждается совпадением ветвей, соответствующих нагреванию и охлаждению для зависимостей  $G'(T)$ ,  $C(T)$ ,  $\text{tg } \delta(T)$  при многократном термоциклировании от  $T_5$  до  $T_3$ . Таким образом, созданная при  $T \sim T_\beta$  диссипативная структура оказывается устойчивой в широком интервале температур, включая области  $T > T_\beta$  ( $T_4 - T_3$ ). Из рис. 1 и 2 (кривые 1, 2) видно, что в интервале температур  $T_5 - T_4$  ветви зависимостей  $G'(T)$ ,  $C(T)$ ,  $\text{tg } \delta(T)$ , соответствующие охлаждению и нагреванию, практически совпадают и, следовательно, в наших масштабах времен наблюдения и в пределах точности наших измерений, динамические вязкоупругие характеристики и внутренняя структура аморфного эластомера в этом диапазоне температур однозначно определяются температурой и не зависят от термической истории образца (если образец не охлаждается до температур лежащего ниже  $T_\beta$  релаксационного  $\gamma$ -перехода).

Очевидно, что  $G'$ ,  $C$  и  $T_c$  являются функциями относительной концентрации и размеров упорядоченных, плотно упакованных областей, причем можно ожидать, что уменьшение концентрации и размеров упорядоченных областей приведет к понижению температур стеклования как в упорядоченных, так и в неупорядоченных областях, а также к общему понижению модуля  $G'$  и скорости сдвиговых волн  $C$  в образце.

Обнаружено, что при дальнейшем повышении температуры от  $T_c$  до  $T \sim T_{c1}$  значения модуля  $G'$  и скорости  $C$  (рис. 1 и 2, кривые 2) оказываются меньше соответствующих значений, измеренных при охлаждении (рис. 1 и 2, кривые 1). Как следовало ожидать измеренные при нагревании температуры стеклования в упорядоченных ( $T_{c1}'$ ) и неупорядоченных ( $T_{c2}'$ ) областях (рис. 2, кривая 2), оказываются меньше измеренных при охлаждении соответствующих температур стеклования  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  (рис. 2, кривая 1).

Все изложенное выше может служить подтверждением факта разрушения первоначальной диссипативной структуры и уменьшения концентрации и размеров низкоэнергетических упорядоченных областей при низких температурах  $T \sim T_b$ .

При температурах, больших некоторой температуры  $T_2$ , кривые 1 и 2 на рис. 1 и 2 сливаются. Очевидно, что при  $T > T_2$  скорость структурной релаксации (скорость образования и распада диссипативных структур) становится больше скорости нагревания (охлаждения) образца, т. е. за время измерения образец успевает прийти в равновесное аморфное неупорядоченное состояние, соответствующее данной температуре.

При многократном термоциклировании (охлаждение — нагревание) от  $T_1 = +20^\circ$  до  $T_5 = -196^\circ$  вид зависимостей  $G'(T)$ ,  $C(T)$  и  $\tan \delta(T)$  не меняется (рис. 1 и 2), и гистерезисная петля на этих зависимостях сохраняется. Это также служит подтверждением того, что описанный гистерезис обусловлен процессами возникновения и разрушения диссипативных структур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 273 с.
2. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций. М., 1973. 280 с.
3. Lindenmeyer P. H. // Polymer J. 1979. V. 11. № 8. P. 677.
4. Карери Дж. Порядок и беспорядок в структуре материи. М., 1985. 228 с.

Московский автомеханический  
институт

Поступила в редакцию  
13.IV.1988

УДК 541.64:536.7

#### ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ СОПОЛИМЕР СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА — ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Базилюк Т. Н., Лебедев Е. В.

Корректное объяснение природы аномальных эффектов, экспериментально обнаруженных в полимер-полимерных системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов [1—6], требует соответствующего сравнения с совместимыми полимер-полимерными системами.

Примером совместимой бинарной системы является сополимер стирола и акрилонитрила (САН) — ПММА [7]. Как известно [7—12], эта система при комнатных температурах может быть полностью совмести-