

ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ И ИХ ПРИРОДА

В наполненном техническим углеродом эластомере наблюдается три релаксационных процесса α' , φ и χ , связанные с присутствием наполнителя. Для эластомера СКМС-30, наполненного техническим углеродом, определены релаксационные константы этих процессов: энергии активации, предэкспоненциальные коэффициенты в уравнении Больцмана – Аррениуса и коэффициенты нелинейности, характеризующие процессы нелинейной вязкоупругости в наполненном полимере. Рассмотрено структурное происхождение релаксационных процессов и показано, что общей кинетической единицей элементарного процесса релаксации в случае α -процесса (стеклования), α' - и φ -процессов релаксации является сегмент, наибольшая подвижность которого наблюдается в полимерной матрице, меньшая – в межфазном слое и наименьшая в хемосорбционных узлах на поверхности частиц наполнителя. Процесс χ -релаксации связан с распадом суперсетки, образованной частицами наполнителя и является сильно выраженным пелинейным процессом релаксации. Кинетической единицей в этом случае является частица наполнителя.

В эластомерах, содержащих дисперсный наполнитель, возникает ряд релаксационных процессов, отсутствующих в ненаполненных эластомерах. Это связано с появлением в наполненных эластомерах более сложной структуры, состоящей из межфазных слоев на границе полимер – наполнитель, хемосорбционных связей между макромолекулами и частицами наполнителя и суперсетки, образованной наполнителем.

В наполненных полимерах сегменты макромолекул сорбируются на поверхности частиц технического углерода, образуя межфазный слой. Сегментальная подвижность в нем приводит к появлению выше температуры стеклования (α -релаксации) α' -процесса релаксации [1–3], не наблюдавшегося в ненаполненных эластомерах. Отличие α - и α' -релаксаций заключается в том, что в первом случае сегментальная подвижность замораживается в полимерной матрице, имеющей те же свободные сегменты и цепи, что и в ненаполненном эластомере, а во втором – в межфазном слое полимер – наполнитель с пониженной сегментальной подвижностью. При этом релаксационном процессе хемосорбционные связи полимер – наполнитель сохраняют свою стабильность и не распадаются. При еще более высоких температурах хемосорбционные связи между макромолекулами и наполнителем распадаются и частицы наполнителя приобретают возможность дифундировать, что приводит к появлению высокотемпературного релаксационного φ -процесса [4–6]. Структура усложняется и в связи с тем, что при содержании технического углерода более 10 об. % его частицы, соединяясь между собой через межфазные слои, образуют сажекаучуковую структуру в виде пространственной суперсетки с модулем упругости на порядок большим, чем в ненаполненном эластомере. В работах [7–9], выполненных методом растяжения с постоянной скоростью, и в работах [10, 11], методом периодической деформации сдвига, показано, что в наполненных эластомерах в области малых деформаций происходит резкое уменьшение «скоростного» и «частотного» динамических модулей, тогда как в ненаполненных резинах это явление отсутствует. Хотя ясно, что данное явление связано с распадом сажекаучуковой суперсетки, природа этого процесса, который в дальнейшем мы будем называть χ -релаксацией, требует дальнейшего выяснения.

Характер зависимостей дифференциального «скоростного» модуля

упругости $E = d\sigma/d\varepsilon$ наполненного полибутидеметилстирола от деформации растяжения, полученных на разрывной машине [7], определяется содержанием технического углерода (рис. 1). Как видно, в исследованном диапазоне деформаций (0–30%) модуль упругости ненаполненной резины практически не зависит от величины деформации, но по мере увеличения содержания наполнителя модуль упругости при малых деформациях E_0 существенно увеличивается. Возрастает также разность между значениями модуля в начальной E_0 и последующей стадии растяжения E_2 . Аналогичные результаты для ненаполненного и наполненного эластомера (бутылкаучука) получены для динамического модуля сдвига при периодических деформациях [11].

В области спада модуля упругости происходит распад непрерывной суперсетки наполнителя. Разрушение является обратимым, поскольку после снятия напряжения структура суперсетки постепенно восстанавливается и модуль практически достигает первоначального значения. Релаксационный χ -процесс связан, таким образом, с распадом сажекаучуковой сетки. Характерно, что последняя распадается на отдельные частицы или агрегаты вместе с адсорбированным на них межфазным слоем под действием малых напряжений.

χ -Релаксация. Исследования χ -релаксации проводили на бутадиенметилстирольном эластомере СКМС-30 АРКМ-15, слабо сшитым серой (2% серы) и имеющем стандартную температуру стекловования $T_{\alpha}^{\text{ст}} = T_c = -54^\circ$, которую обычно определяют теплофизическими методами при скорости сканирования температуры 2 К/мин. В качестве наполнителя применяли технический углерод типа печной сажи II-234 со средним диаметром частиц 22 нм. Образцы в виде полосок растягивали с постоянной скоростью на разрывной машине и регистрировали зависимости нагрузка – деформация, на основании которых получали затем зависимости истинное напряжение – деформация. Исследования проводили в низкотемпературной области высокоэластичности, примыкающей к температуре стекловования, между температурами T_α и $T_{\alpha'}$, где наиболее отчетливо наблюдали χ -процесс релаксации.

Характерные зависимости напряжения от деформации ненаполненного и наполненных эластомеров для различных скоростей растяжения приведены на рис. 2. Для ненаполненного эластомера при этих же условиях опыта зависимость прямолинейна во всем диапазоне растяжения, а для наполненного имеет крутой начальный прямолинейный участок, переходящий в пологий после перехода через некоторое критическое напряжение σ_{kp} (или σ_{kp}'), при котором сажекаучуковая структура начинает интенсивно распадаться. Критическое напряжение определяется как напряжение σ_{kp} , соответствующее началу отклонения деформационной зависимости от прямолинейной (рис. 2, точка A).

Из данных рис. 2 видно, что критическое напряжение σ_{kp} изменяется с увеличением скорости растяжения. Это свидетельствует о релаксационном характере χ -процесса. В то же время данный процесс является нелинейным релаксационным процессом, так как модуль упругости существенно уменьшается под действием напряжения (рис. 1). Модуль E_0 сохраняет постоянное значение до деформации порядка 0,4–1,0% в зависимости от степени наполнения, после чего резко снижается в области AB. Распад суперсетки приводит к снижению модуля, который стремится к модулю упругости E_2 , близкому к ненаполненной резине.

Приближенно χ -релаксация может быть описана моделью стандартного линейного тела [12] с одним временем релаксации τ_χ , в которую входят две пружины с модулями упругости E_1 и E_2 и вязкость, характеризующая время релаксации τ_χ . Согласно этой модели, зависимость между напряжением и деформацией при растяжении с постоянной скоростью

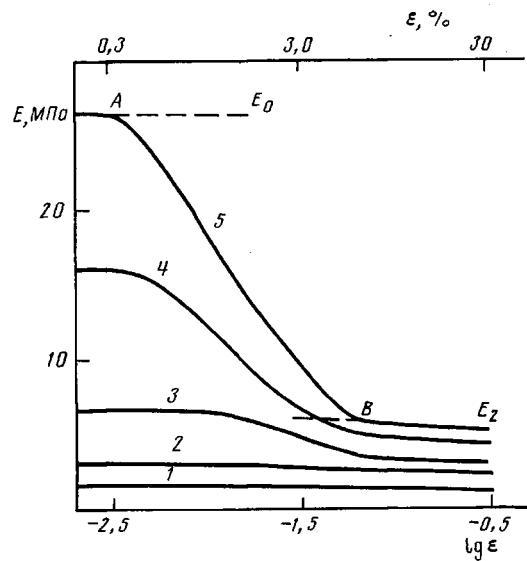


Рис. 1. Зависимость дифференциального модуля упругости E от деформации растяжения эластомеров СКМС-30А при 23° и скорости растяжения $5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, наполненных техническим углеродом марки К-354 (газовая канальная сажа) в количестве 0 (1); 9,2 (2); 17,5 (3); 23,8 (4); 27,8 об.% (5)

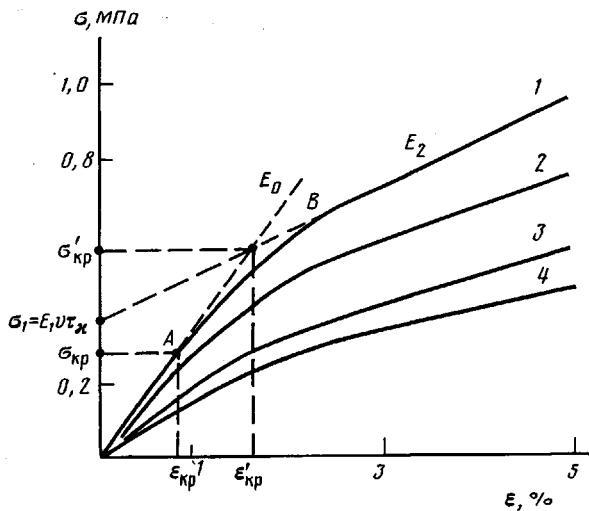


Рис. 2. Кривые растяжения наполненного эластомера СКМС-30А 20 об.% технического углерода П-234 (печная сажа) при скорости растяжения: $5 \cdot 10^{-2}$ (1), $5 \cdot 10^{-3}$ (2), $5 \cdot 10^{-4}$ (3), $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (4) и температуре 23°

$v = d\epsilon/dt$ описывается уравнением

$$\sigma = E_2 \epsilon + E_1 v \tau_n (1 - \exp[-\epsilon/v \tau_n]). \quad (1)$$

где E_2 – модуль после распада суперсетки, τ_n – время релаксации.

При малых деформациях, когда $\epsilon \rightarrow 0$ и $\exp[-\epsilon/v \tau_n] \approx 1 - \epsilon/v \tau_n$, получим $\sigma = (E_2 + E_1)v = E_0 \epsilon$, где E_0 – модуль упругости до распада суперсетки.

При больших деформациях, когда $\exp[-\epsilon/v \tau_n] \approx 0$, имеем

$$\sigma = E_2 \epsilon + E_1 v \tau_n.$$

Это соотношение при экстраполяции на ось ординат дает $\sigma = E_1 v \tau_x$, чему соответствует отрезок на оси ординат $\sigma = \sigma_0$, отсекаемый прямой с наклоном E_1 (рис. 2). Таким образом, при больших деформациях $\sigma = \sigma_0 + E_1 v$.

Природа α - и α' -процессов релаксации. Модель, предложенная П. А. Ребиндером [13], предполагает, что частицы технического углерода в суперструктуре разделены межфазным слоем эластомера, адсорбированного на этих частицах, что подтверждается существованием связанного полимера в виде адсорбированного слоя на наполнителе. Сегментальная подвижность, реализуемая в адсорбированном слое, приводит к проявлению α' -релаксационного процесса, который реализуется в температурной области на $50-100^\circ$ выше, чем температура стекловидения [1-3, 14]. Выше T_g сегментальная подвижность в межфазном слое разморожена.

Температуру и энергию активации α - и α' -процессов обычно измеряют при относительно малых напряжениях в области линейной вязкоупругости. Поскольку эти процессы являются слабо выраженным нелинейными процессами релаксации, лишь большие напряжения, которые реализуются ниже T_c , в стеклообразном состоянии приводят к нелинейным процессам, таким, как вынужденная высокоэластичность. Кинетическими единицами в обоих α - и α' -процессах являются сегменты, на что могут указывать одинаковые значения предэкспоненциального коэффициента B_i в известном уравнении Больцмана — Аррениуса

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/kT), \quad (2)$$

где τ_i — время i -го релаксационного процесса, U_i — энергия активации. Так, для α - и α' -релаксационных процессов в гибкоценных полимерах коэффициенты B_i одинаковы и равны $B_i = B_\alpha = B_{\alpha'} = 5 \cdot 10^{-12} (\pm 20\%)$ с. При этом энергии активации U_α и $U_{\alpha'}$ обоих процессов отличаются. Например, для эластомера СКМС-30А значения энергии активации следующие: $U_\alpha = 50$ и $U_{\alpha'} = 70$ кДж/моль [15].

Таким образом, в слабо выраженных нелинейных α - и α' -процессах релаксации кинетической единицей является сегмент и $B_{\alpha'} = B_\alpha$, тогда как $U_{\alpha'} > U_\alpha$ вследствие того, что подвижность сегментов в межфазном слое и полимерной матрице различна. В отличие от α' -процесса α -процесс является сильно выраженным нелинейным релаксационным процессом, поэтому он реализуется уже при малых напряжениях и деформациях. Но при напряжениях, стремящихся к нулю, он становится линейным.

Для нелинейных процессов релаксации энергия активации U^* определяется известным соотношением

$$U^* = U - c\sigma \quad (3)$$

(c — константа, которую назовем константой нелинейности).

В стеклообразном состоянии ниже T_c α -процесс релаксации при больших напряжениях проявляется (выше предела вынужденной высокоэластичности) в виде вынужденной высокоэластичности σ_v . В случае вынужденной высокой эластичности в соответствии с уравнением Александрова — Гуревича [16, 17] $c \approx a$, где a — объем сегмента $v_0 = 10^{-21}$ см³. При этом процесс становится нелинейным вследствие того, что $a\sigma$ становится сравнимой с энергией активации U .

В высокоэластическом состоянии выше T_c большие напряжения не реализуются из-за малости модуля высокоэластичности и относительно небольших разрывных напряжений. Поэтому $a\sigma \ll U$ и α -процесс фактически проявляется как линейный.

Для α -процесса релаксации полагаем $c = b_x$, где b_x связан с объемом кинетической единицы α -релаксационного процесса, физический смысл

Релаксационные процессы в эластомере СКМС-30, наполненном техническим углеродом марки П-234

Релаксационные процессы и температурные области нелинейности	Стандартные температуры переходов T_i , °C (при $\sigma \rightarrow 0$ и $v_{st} = 5,3 \cdot 10^{-8}$ Гц)	Энергия активации $U_i \pm 1$, кДж/моль	Коэффициент $B_i (\pm 20\%)$, с	Константы нелинейности, см
$(T < T_\alpha)$	$T_\alpha = -54$	$U_\alpha = 55$	$B_\alpha = 5 \cdot 10^{-12}$	$a \approx 1 \cdot 10^{-21}$
$(T_\alpha < T < T_{\alpha'})$	$T_{\alpha'} = 45$	$U_{\alpha'} = 70$	$B_{\alpha'} = 5 \cdot 10^{-12}$	$a \approx 1 \cdot 10^{-21}$
$(T_\alpha < T < T_x)$	$T_x \approx 45$	$U_x = 68 - 70$	$B_x = 2,5 \cdot 10^{-12}$	$b_x = 4,5 \cdot 10^{-20}$
$(T_{\alpha'} < T < T_\Phi)$	$T_\Phi = 179$	$U_\Phi = 76$	$B_\Phi = 2,5 \cdot 10^{-9}$	$b_\Phi = 1,3 \cdot 10^{-21}$ $(b_\Phi \approx a)$

* Температура α -перехода T_α практически не зависит от степени наполнения в пределах совместимости в смеси полимер — наполнитель.

** По данным работ [4—6, 14].

которого будет рассмотрен далее. В случае φ -релаксации $c=b_\Phi$, величина которого отличается от b_x .

Для определения релаксационных констант x -релаксации воспользуемся уравнением, аналогичным уравнению Александрова — Гуревича. При $\sigma=\sigma_{kp}$ имеем для заданной скорости $v=const$:

$$\tau_x = B_x \exp([U_x - b_x \sigma_{kp}] / kT), \quad (4)$$

где σ_{kp} зависит от параметра v , а $\tau_x=f(v)$ при $T=const$. Логарифмируя это уравнение, получим

$$\lg \tau_x = \lg B_x + U_x / 2,3kT - b_x \sigma_{kp} / 2,3kT. \quad (5)$$

На рис. 3 приведены зависимости $\lg \tau_x$ от критического напряжения σ_{kp} при разных температурах. Значения τ_x найдены из кривых $\sigma-\varepsilon$ по отрезкам $\sigma_i=E_i v \tau_x$, отсекаемым на оси ординат при различных заданных температурах T и скоростях v , как это показано, например, на рис. 2 при различных скоростях и $T=23^\circ$. Прямые на рис. 3 соответствуют уравнению (5), из наклона которых ($\operatorname{tg} \alpha = -b_x / 2,3kT$) вычислено значение $b_x = -4,5 \cdot 10^{-20} (\pm 20\%)$ см³. Эта величина больше объема сегмента $a \approx 10^{-21}$ см³, но меньше объема частицы наполнителя $b = 10^{-17}$ см³ ($a < b_x < b$). В таблице приведены значения констант нелинейности a , b_x , b_Φ по экспериментальным данным.

Таким образом, особенностью процесса x -релаксации является то, что при достижении критического напряжения частицы наполнителя вместе с адсорбированным на поверхности частиц полимером приобретают локальную подвижность, ограниченную полимерной сеткой из хемосорбционных связей, и поэтому не приводящую к диффузии частиц наполнителя.

Далее из уравнения (4) следует

$$\sigma_{kp} = U_x / b_x - (2,3k / b_x) [\lg(\tau_x / B_x)] T. \quad (6)$$

Приведенные на рис. 4 прямые представляют собой температурные зависимости критического напряжения σ_{kp} при различных скоростях рас-

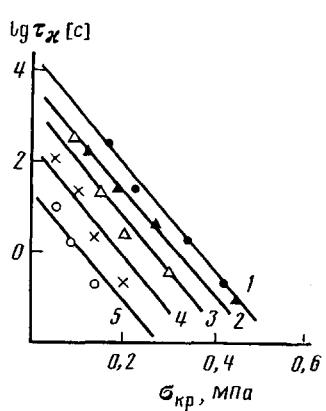


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости между временем релаксации τ_x -процесса и критическим напряжением $\sigma_{kp} = \sigma_x$ эластомера СКМС-30А, содержащего 20 об.% наполнителя при -30° (1), -20° (2), -10° (3), 0° (4) и 20° (5)

Рис. 4. Температурные зависимости критического напряжения эластомера СКМС-30А, содержащего 20 об.% наполнителя при скорости растяжения: $5 \cdot 10^{-5}$ (1), $5 \cdot 10^{-4}$ (2), $5 \cdot 10^{-3}$ (3), $5 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$ (4)

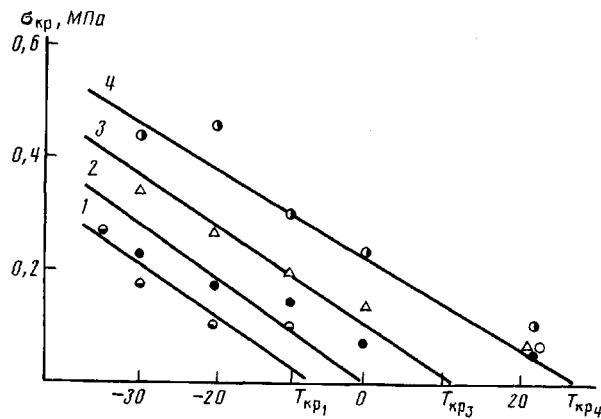


Рис. 4

тяжения v . Экстраполяция прямых на ось ординат показала, что при $T=0$ прямые сходятся примерно в одном полюсе, которому соответствует $\sigma_{kp}=U_x/b_x$. Зная величину b_x , найдем энергию активации $U_x=68-70$ кДж/моль, которая в пределах точности измерений оказывается равной энергии активации $U_a=70$ кДж/моль. Этот результат подтверждает общность молекулярных механизмов обоих процессов в отношении того, что как в более простом α , так и в более сложном χ -релаксационных процессах существенную роль играет сегментальная подвижность в межфазном слое.

При $\sigma_{kp}=0$ прямые на рис. 4 отсекают на оси абсцисс отрезки $T=T_{kp}$. Полагая в уравнении (6) $\sigma_{kp}=0$, получим

$$\lg(\tau_x/B_x)=U_x/2,3kT_{kp}. \quad (7)$$

Расчет по этой формуле показывает, что коэффициент $B_x \approx 2,5 \cdot 10^{-12}$ с. Это значит, что по порядку величины B_x можно отнести к кинетической единице — сегменту и считать, что $B_x \approx B_\alpha$. В то же время для ϕ -процесса релаксации как энергия активации, так и константа B_ϕ имеют большие значения [4] (таблица).

По физическому смыслу T_{kp} — это T_x , различная при разных скоростях. Из уравнения (6), полагая $T=T_x$, получим

$$T_x=(U_x-b_x\sigma_{kp})/2,3k\lg(\tau_x/B_x). \quad (8)$$

При $\sigma_{kp}=0$ уравнение (8) упрощается:

$$T_x=(U_x/2,3k)/\lg(\tau_x/B_x). \quad (9)$$

Температура релаксационных переходов при малых $\sigma \rightarrow 0$ определяется формулой релаксационной спектрометрии [12, 15]

$$T_i=(U_i/2,3k)/\lg \frac{c_i}{2\pi\nu B_i} \quad (10)$$

При $c_i=10$ (для крупномасштабных релаксационных процессов) и стандартной частоте $\nu^{cr}=5,3 \cdot 10^{-3}$ Гц [5, 12, 15], которой соответствует стандартное время релаксации $\tau^{cr}=3 \cdot 10^2$ с [12], стандартные температуры

переходов, рассчитанные по формуле (10), для α' - и χ -процессов можно считать одинаковыми и равными $T_{\alpha'}=T_{\chi}=266$ К. Совпадение указанных температур для обоих процессов связано с тем, что $U_i=U_{\alpha'}=U_{\chi}$; $B_i=B_{\alpha'} \approx B_{\chi}$. Это значит, что α' - и χ -процессы релаксации совпадают при $\sigma \rightarrow 0$, но различаются при $\sigma > 0$ вследствие разных нелинейных механизмов, связанных с несовпадением констант нелинейности a и b_{χ} . Поэтому при малых напряжениях ($\sigma \rightarrow 0$) температуры α' - и χ -переходов будут совпадать, но в нелинейной области вязкоупругости α' - и χ -релаксации представляют собой самостоятельные релаксационные процессы с различными константами a и b_{χ} .

Коэффициенты нелинейности процессов релаксации. Согласно Эйрину, в нелинейных процессах релаксации, реализуемых в случае механической релаксации в области нелинейной вязкоупругости, энергия активации снижается под действием напряжения по формуле $U^*=U-\delta A$, где δA — работа, совершаемая кинетической единицей под действием напряжения σ при переходе ее через потенциальный барьер U из одного равновесного положения в другое. Полагая, что f — сила, приложенная к кинетической единице, а δx — элементарный путь кинетической единицы при переходе из одного равновесного положения (одной потенциальной ямы) в другое (другую потенциальную яму), будем иметь $\delta A=f\delta x$.

В случае α - и α' -процессов релаксации, где кинетической единицей является сегмент, сила f , приложенная к сегменту, равна напряжению, умноженному на площадь продольного сечения сегмента $S_0=\lambda_0 l$, где λ_0 — межмолекулярное расстояние, l — длина сегмента (рис. 5, а). Если считать, что сегмент при переходе в новое положение перемещается на межмолекулярное расстояние ($\delta x \approx \lambda_0$), то получим $\delta A=\lambda_0^2 l \sigma = ab$. Следовательно, константа нелинейности c в этом случае равна

$$a=\lambda_0^2 l \quad (11)$$

Так как $\lambda_0 \approx 0.5$ нм, а длина сегмента для гибкочепных полимеров $l \approx 3-5$ нм, то приняв для расчета среднее значение $l=4$ нм, получим объем сегмента $v_0=1.0 \cdot 10^{-21}$ см³, что совпадает с экспериментальным значением a , приведенным для α - и α' -релаксации в таблице.

В случае φ -процесса релаксации хемосорбционный узел представляет собой сегмент цепи, соединенный с поверхностью частицы наполнителя (рис. 5, б). Поэтому элементарными актами процесса φ -релаксации являются отрывы сегментов от поверхности частицы, что обеспечивает диффузию частицы наполнителя. Поскольку кинетической единицей при отрыве цепи от поверхности наполнителя (распаде хемосорбционного узла) является сегмент, $b_{\varphi} \approx a$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением b_{φ} (таблица).

Для χ -релаксации распад контакта между частицами наполнителя происходит путем отрыва друг от друга частиц вместе с их межфазными слоями (рис. 5, в), так как хемосорбционные связи достаточно прочны, чтобы удержать межфазный слой на поверхности наполнителя. Если считать площадь поперечного сечения частицы $S \approx d^2$, то площадь контакта между межфазными слоями частиц S_1 должна быть меньше, чем S (рис. 5, в). Из-за различия S и S_1 сила, приложенная к каждому сегменту хемосорбционного узла в слое S_1 , будет отличаться от силы, действующей на сегмент в полимерной матрице и поэтому $b_{\chi} > a$. В этом случае $\delta A = (S/S_1) S_0 l \sigma$, где S_0 — площадь продольного сечения сегмента. Здесь учитывается, что частица наполнителя совершает мелкомасштабные перемещения при распаде хемосорбционного узла на величину λ_0 . Поэтому

$$b_{\chi} = (S/S_1) \lambda_0 l^2 \quad (12)$$

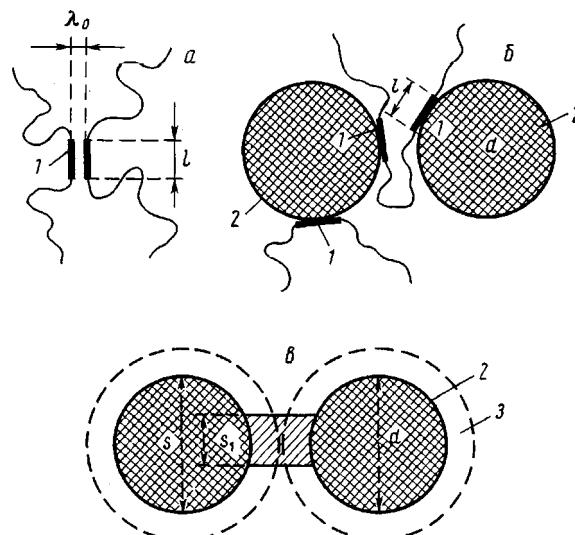


Рис. 5. Характер взаимодействия сегментов в полимерной матрице и в межфазном слое (α - и α' -релаксации) (a), сегмента и частицы наполнителя (ϕ -релаксация) (b), частиц наполнителя через межфазные слои (χ -релаксация) (c). 1 – сегменты, 2 – частицы наполнителя, 3 – межфазные слои

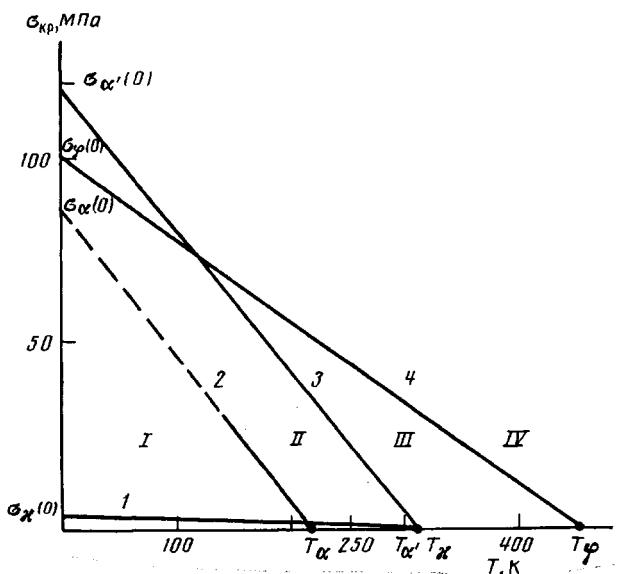


Рис. 6. Температурные зависимости критических напряжений σ_{kp} , характеризующих переход от линейных вязкоупругих свойств к нелинейным, для различных релаксационных процессов. 1 – χ -процесс ($\sigma_{kp} = \sigma_\chi$) при скорости деформации растяжения $0,1 \text{ с}^{-1}$ или эквивалентной частоте $v=1 \text{ Гц}$, 2–4 – α , α' , ϕ -процессы соответственно ($\sigma_{kp} = \sigma_\alpha$, $\sigma_{\alpha'}$, σ_ϕ) при времени релаксации $t \approx 1,6 \text{ с}$ или эквивалентной частоте $v=1 \text{ Гц}$ (для α -процесса $\sigma_\alpha = \sigma_\nu$; для α' -процесса $\sigma_{kp} = \sigma'$; для ϕ -релаксации $\sigma_{kp} = \sigma_\phi$; для χ -релаксации $\sigma_{kp} = \sigma_\chi$). I–IV – различные структурные состояния (рис. 7)

Подставив в эту формулу экспериментальное значение $b_\chi = 4,5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$, найдем $S_1/S = 0,18$, т. е. площадь контакта двух частиц наполнителя вместе с адсорбированным слоем полимера составляет около 20% площади поперечного сечения частицы.

По значениям констант нелинейности a , b_χ и $b_\phi \approx a$ на диаграмме

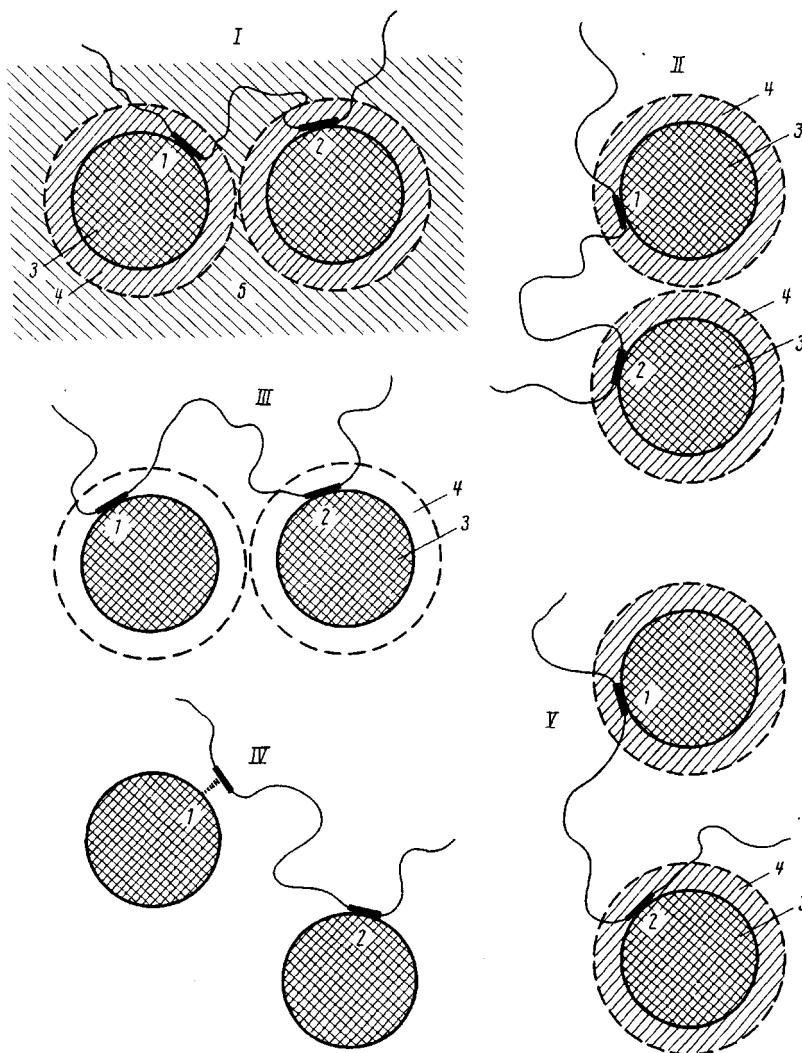


Рис. 7. Различные структурные состояния наполненного эластомера: I – ниже температуры стеклования T_g , II – в интервале $T_g < T < T_{\alpha'}$, III – выше температуры $T_{\alpha'}$, IV – выше температуры T_{α} , V – в интервале температур ниже T_{α} (при $\sigma > \sigma_{kp}$): 1, 2 – хемосорбционные узлы, 3 – частицы наполнителя, 4 – межфазный слой, 5 – полимерная матрица. В состояниях I сегментальная подвижность заморожена как в полимерной матрице, так и в межфазном слое, II – только в межфазном слое, III – сегментальная подвижность разморожена в межфазном слое, IV – хемосорбционные узлы в состоянии распада, V – суперсетка в состоянии распада (частицы отделяются друг от друга вместе с адсорбционными слоями)

(рис. 6) приведены температурные зависимости критических напряжений σ_{kp} для α -, α' -, φ -, χ -процессов релаксации, где в случае α -процесса обозначим: $\sigma_{kp} = \sigma_\alpha$ (предел вынужденной высокомодульной деформации σ_α), в случае α' -процесса $\sigma_{kp} = \sigma_{\alpha'}$ и в случае φ -процесса $\sigma_{kp} = \sigma_\varphi$. Зависимость в виде прямой I соответствует χ -процессу при скорости деформации $v \approx 0,1 \text{ с}^{-1}$, что примерно соответствует эквивалентной частоте $v \approx 1 \text{ Гц}$. Оценка производилась из условия, что время растяжения образца t_m до максимальной деформации ε_{max} (в наших опытах $\varepsilon_{max} = 5\%$) равно полуциклу периодической деформации. Так как $t_m = \varepsilon_{max}/v = 0,5 \text{ с}$, то период цикла равен 1 с и эквивалентная частота $v = 1 \text{ Гц}$. Таким образом, прямые на рис. 6

соответствуют частоте $v=1$ Гц или временам релаксации λ_α , τ_α , $\tau_{\alpha'}$, τ_ϕ , равным $\sim 1,6$ с (расчет проведен по известной формуле релаксационной спектрометрии $\tau_i = c_i / 2\pi v$, где $c_i = 10$ для крупномасштабных релаксационных переходов [12], какими являются исследуемые процессы). На рис. 6 каждому из релаксационных процессов соответствует прямая, разделяющая область линейной и нелинейной вязкоупругости. Видно, что α -релаксация характеризуется наиболее сильно выраженной нелинейностью, поскольку область нелинейности для нее наблюдается при напряжениях, меньших, чем для упругих процессов релаксации, на один – два порядка.

При напряжениях $\sigma < \sigma_{kp}$ в области линейной вязкоупругости влияние напряжения преенебрежимо мало и расчет температур перехода T_i производится по уравнению (10); значение энергий активации U_i и коэффициентов B_i приведены в таблице. Рассчитанные температуры α -, α' - и ϕ -переходов указаны на оси абсцисс (рис. 6). Так как температура α -перехода может быть рассчитана, если известна температурная зависимость энергии активации, в нашем случае она взята из экспериментальных данных для СКМС-30 [15] для $v=1$ Гц ($T_\alpha = 217$ К).

Температуры T_α и $T_{\alpha'}$ при $\sigma \rightarrow 0$ совпадают, поскольку различие во временах релаксации этих процессов за счет констант нелинейности a и b_α исчезает. Расчет по уравнению (10) температур переходов производили, полагая $B_i = B_{\alpha'} \approx B_\alpha = 5 \cdot 10^{-12}$ с и $U_i = U_{\alpha'} = U_\alpha = 70$ кДж/моль.

Структурное происхождение релаксационных переходов в наполненном эластомере. На рис. 7 приведены пять структурных состояний наполненного спирального эластомера при низких и высоких температурах. Так, в стеклообразном состоянии I ниже T_α и ниже предела вынужденной высокоэластичности ($\sigma < \sigma_\alpha$) сегментальная подвижность в полимерной матрице заторможена. В состоянии II в низкотемпературной области непосредственно выше T_α при напряжениях ниже критического ($\sigma < \sigma_{\alpha'}$) сегментальная подвижность заморожена только в межфазном слое. В состоянии III выше $T_{\alpha'}$ и ниже критического напряжения ($\sigma < \sigma_\phi$) разморожена сегментальная подвижность и в межфазном слое (ниже $T_{\alpha'}$ она разморожена только при $\sigma > \sigma_{\alpha'}$). В состоянии IV выше температуры T_α происходит распад хемосорбционных узлов и возможна диффузия частиц наполнителя (ниже $T_{\alpha'}$ она возможна при $\sigma > \sigma_\phi$). В состоянии V ниже температуры $T_{\alpha'}$ и при напряжении $\sigma < \sigma_\alpha$ для α -процесса суперсетка находится в замороженном состоянии, но при $\sigma > \sigma_\alpha$ она распадается, и частицы наполнителя теряют контакт между собой.

Релаксационные переходы являются переходами системы из одного структурного состояния в другое. Так, α -переход – это переход из состояния I в состояние II (рис. 7), а α' -переход – переход из состояния II в состояние III; ϕ -переход – переход из состояния III в IV. Релаксационный α -переход является переходом из состояния II в состояние V.

Из уравнения (6) и аналогичных для других релаксационных процессов следует, что при $T=0$ $\sigma_{kp} = \sigma_\alpha(0) = U_\alpha/b_\alpha$, $\sigma_\alpha(0) = U_{\alpha'}/a$, $\sigma_{\alpha'}(0) = U_{\alpha'}/a$, $\sigma_\phi(0) = U_\phi/a$. На рис. 6 эти значения приведены на оси ординат. Видно, что наиболее сильная нелинейность проявляется для α -релаксации, у которой критическое напряжение на один – два порядка меньше, чем для других релаксационных процессов. При $T=0$ $\sigma_\alpha(0) = 2,6$ МПа и наклон прямой, соответствующей α -процессу, очень мал. В процессах α -, α' - и ϕ -релаксации нелинейность вязкоупругости проявляется при относительно больших напряжениях¹. Подобная диаграмма нелинейности релаксационных свойств наполненных эластомеров может быть использована для прогнозирования процессов нелинейной вязкоупругости.

¹ На рис. 6 прямая 2 для α -релаксации приведена без учета зависимости энергии активации U_α от температуры. С учетом ее прямая перейдет в кривую, стремящуюся к бесконечности ($\sigma_\alpha = \infty$), при некоторой низкой температуре $T=T_0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1450; // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 1. С. 3.
2. Бартенев Г. М., Ревякин Б. И., Лялина Н. М., Ботуров К. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 511.
3. Бартенев Г. М. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 5. С. 1154.
4. Лялина Н. М., Бартенев Г. М. // Коллоид. журн., 1972. Т. 34. № 3. С. 358.
5. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1836; 1983. Т. 25. № 6. С. 1191.
6. Спицын В. И., Бартенев Г. М., Синицына Г. М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1423; 1984. Т. 275. № 1. С. 130.
7. Бартенев Г. М., Кучерский А. М. // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 1. С. 3.
8. Бартенев Г. М., Кучерский А. М., Радаева Г. И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 8. С. 564.
9. Кучерский А. М., Федюкина Л. П., Радаева Г. И. // Каучук и резина. 1982. № 2. С. 21.
10. Payne A. R. // Rubber Ind. 1964. V. 146. № 1. P. 36.
11. Payne A. R. // J. Appl. Polym. Sci. 1962. V. 6. № 19. P. 57.
12. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
13. Ребиндер П. А. // Коллоид. журн. 1958. Т. 20. № 5. С. 527.
14. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 4. С. 922.
15. Бартенев Г. М., Тулинова В. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1055.
16. Александров А. П. // Тр. I и II конференций по высокомолекулярным соединениям. Л., 1945. С. 49.
17. Гуревич Г. И. // Журн. техн. физики. 1947. Т. 17. № 12. С. 1491.

Институт физической химии
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
27.02.92

Всесоюзный научно-исследовательский институт
эластомерных материалов и изделий,
Москва

УДК 541.64 : 547.39

© 1992 г. В. В. Изволенский, И. В. Дровенкова

ВЛИЯНИЕ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Приведен анализ влияния побочной реакции гидролиза N-винилпирролидона при сополимеризации его с акриловой кислотой на состав и композиционную неоднородность сополимеров. Показано, что при определенных соотношениях констант скорости гидролиза и сополимеризации побочная реакция незначительно влияет на определяемые по мгновенному составу сополимера величины относительных активностей мономеров.

Интерес к сополимеризации N-винилпирролидона (ВП) с непредельными кислотами, в частности с акриловой кислотой (АК), обусловлен не только ценностями медико-биологическими свойствами продукта [1], но и тем, что данная пара мономеров давно служит объектом исследования влияния среди на механизм радикальной сополимеризации. В работах [2, 3] отмечено значительное отличие относительных активностей ВП и АК при сополимеризации в водных и водно-спиртовых растворах по сравнению с сополимеризацией в органических средах. В то же время известно, что двойная связь ВП проявляет высокую активность в реакциях присоединения [4]. В связи с этим в работе [5] делается вывод, что наблюдаемое снижение относительной активности ВП при сополимеризации в воде в значительной мере обусловлено уменьшением его концентрации вследствие побочных реакций гидролиза и алкоголиза. В литературе отсутствуют данные о влиянии побочных реакций ВП на состав сополимера, хотя именно по зависимости последнего от состава смеси обычно определяются относительные активности мономеров в сополимеризации.