

УДК 541.64:539.2

КВАЗИМИЦЕЛЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ И ПРИРОДА МЕДЛЕННОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ¹

© 2000 г. Г. М. Бартенев, В. А. Ломовской

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 17.11.1999 г.
Принята в печать 17.02.2000 г.

Рассмотрены возможные причины существования на высокоэластическом плато двух резко различных стадий деформации различной природы. Быстрая релаксация связана с α -процессом, а медленная – с λ -процессами релаксации. Природа последней, как и λ -процессов релаксации, объясняется строением молекулярных сеток линейных полимеров, узлы которой представляют собой квазимицеллы флюктуационного происхождения с большими временами жизни.

Эластомеры выше температуры стеклования характеризуются двумя стадиями развития высокоэластической деформации – быстрой и медленной. Известно, что за первую стадию ответственен сегментальный процесс релаксации (α -релаксация) с характеристическим временем релаксации при 25°C τ_α порядка 10^{-4} – 10^{-5} с. Природа второй стадии и ее происхождение до конца не выяснена. Согласно данным релаксационной спектрометрии эластомеров, за вторую стадию ответственны так называемые λ -процессы. Предполагается, что происхождение медленных λ -процессов релаксации связано с распадом долгоживущих микрообъемных физических узлов молекулярной сетки (квазимицеллярных образований). Последние, согласно данным различных методов, имеют размеры порядка 300–2000 Å, сравнимые с размерами коллоидных частиц. Микрообъемные физические узлы имеют более упорядоченную аморфную структуру, чем полимерная матрица с неупорядоченной структурой.

На рис. 1 приведены данные Schmieder и Wolf [1] для полизобутилена. Кривая I представляет собой температурную зависимость динамического модуля при частоте $v = \omega/2\pi = 1.1$ Гц. Она аналогична зависимости релаксационного модуля от температуры. Как видно, высокоэластическое плато ΔT хорошо выражено, что связано с большой ММ ($\sim 1.75 \times 10^6$) исследованного образца.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33272а).

При этом обращает на себя внимание наличие трех максимумов механических потерь λ_1 , λ_2 и λ_3 , что указывает на существование трех релаксационных процессов выше температуры динамического стеклования T_α .

В наших работах [2, 3] для многих эластомеров также наблюдали три или большее число λ -максимумов механических потерь в области высокоэластического плато.

В ряде работ предполагается, что медленная релаксация напряжения в линейных полимерах обусловлена существованием молекулярной сетки с долгоживущими физическими узлами, хотя эти представления вызывают определенную критику. Критика таких представлений содержится в работах [2, 4, 5].

Данные релаксационной спектрометрии [4] показывают, что λ -процессы релаксации характеризуются большими значениями предэкспоненциальных коэффициентов B_λ в уравнении Больцмана–Аррениуса для времен релаксации. Это означает что в релаксационных λ -процессах участвуют структурные единицы, включающие тысячи и десятки тысяч связанных сегментов.

Прямые структурные методы исследования [6] (квазиупругое рассеяние нейтронов, рэлей–брюллюновское рассеяние, фотонная корреляционная спектроскопия и т.д.) позволили непосредственно наблюдать микрообъемные образования и установить для линейных полимеров следующие положения: за λ -процессы ответственны

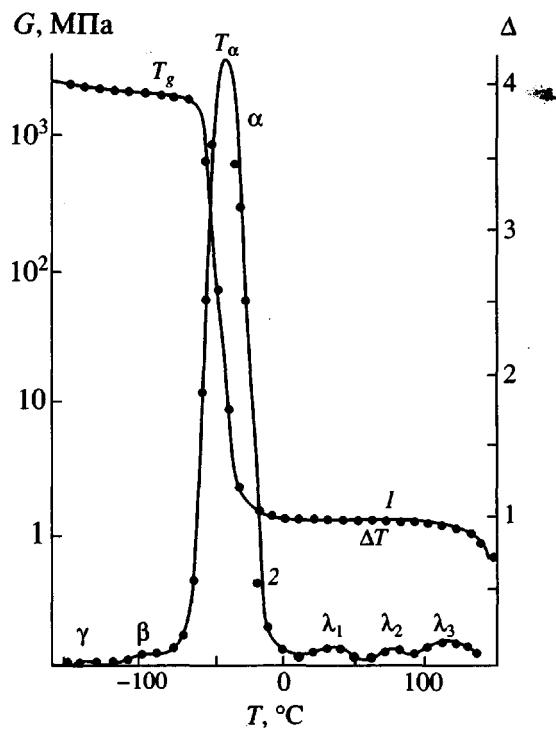


Рис. 1. Температурная зависимость (по данным Schmieder и Wolf [1]) динамического модуля сдвига G полизобутилена (1) при частоте $v = 1.1$ Гц ($T_g = -70^\circ\text{C}$; ΔT – ширина высокоэластического плато) и спектр внутреннего трения при той же частоте (2). T_α – температура динамического стеклования при $v = 1.1$ Гц, γ и β – вторичные релаксационные переходы, λ_1 , λ_2 , λ_3 – крупномасштабные релаксационные переходы в области высокоэластического плато (Δ – логарифмический декремент затухания).

большие флюктуации плотности, которые являются долгоживущими (до 10^4 – 10^5 с); корреляционная длина таких флюктуаций составляет 300–2000 Å; это приводит к объемам от 2.7×10^{-17} до 0.8×10^{-14} см 3 , что соответствует размерам коллоидных частиц; корреляционная функция для флюктуаций плотности указывает на присутствие у α -максимума “хвоста” с временами релаксации τ_λ в 10^5 – 10^8 раза большими, чем τ_α – характеристическое время α -релаксации.

В результате можно сделать вывод о том, что в линейных полимерах наблюдаются флюктуации двух видов: локальные флюктуации плотности (20–30 Å), обусловленные подвижностью свободных сегментов и α -процессом релаксации, и крупномасштабные флюктуации плотности (300–2000 Å), связанные со сверхмедленными физическими процессами релаксации (λ -процессами). Оба вида флюктуаций статистически независимы.

Спектроскопическими методами [6] показано также, что α -процесс релаксации описывается корреляционной функцией Кольрауша–Вильямса–Уотса: $\phi(t) = \exp[-(t/a)^b]$, где параметр ширины спектра времен релаксации $0 < b \leq 1$. Последнее согласуется с данными механической и диэлектрической релаксации. λ -Процессы релаксации ведут себя иначе: для них $b \sim 1$, что соответствует экспоненциальному закону релаксации [4].

Аналогичные данные [2] получены для эластомеров класса синтетических каучуков, например для СКС-30А (рис. 2).

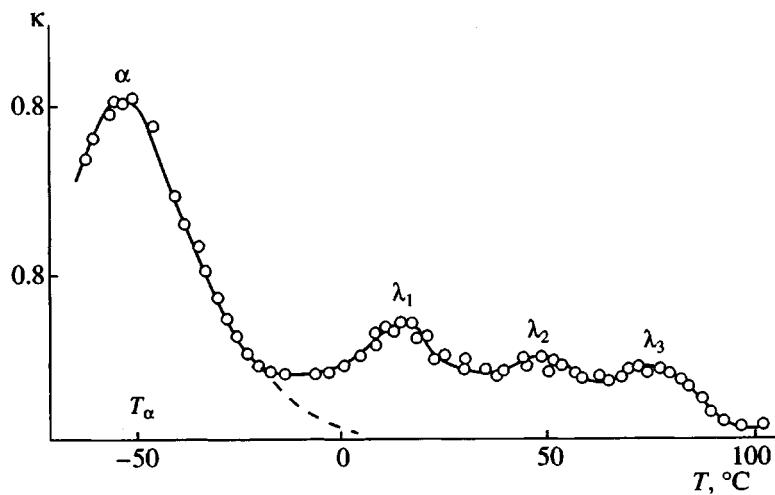


Рис. 2. Спектр внутреннего трения бутадиен-стирольного каучука СКС-30А при частоте $v = 4.7 \times 10^{-3}$ Гц. $T_\alpha = -56^\circ\text{C}$, $T_{\lambda_1} = 16^\circ\text{C}$, $T_{\lambda_2} = 48^\circ\text{C}$, $T_{\lambda_3} = 73^\circ\text{C}$.

Имеется также много работ, которые свидетельствуют о наличии в аморфных линейных полимерах двух составляющих – жесткой и мягкой [4, 7–9], которые можно считать соответствующими объемам, занимаемым λ -узлами и полимерной матрицей. Упорядоченные микрообласти коллоидных размеров, видимо, можно считать квазимицеллами.

На рис. 3 представлены результаты [10], полученные для бутадиен-метилстирольного каучука (СКМС-30А) из данных по растяжению. При низких температурах на участке кривой AB характерное время α -релаксации τ_α определяет кинетику деформации полимера. С дальнейшим понижением температуры τ_α быстро снижается (участок BC) и кинетику деформации определяют λ -процессы релаксации (кривая I). Таким образом, в кинетике деформации также участвуют два независимых релаксационных процесса: быстрый с $\tau_\alpha \sim 10^{-6}$ с и медленный с $\tau_\lambda \sim 10$ с.

Две стадии релаксации выше T_g наблюдаются не только для эластомеров, но и для других линейных полимеров. Так, при исследовании механизмов деформации поликарбоната ($M_w = 3.5 \times 10^4$ и $T_g = 148^\circ\text{C}$) показано [11], что выше T_g деформация состоит из быстрой и медленной стадий, сильно различающихся по скорости уже при температуре выше T_g на 20 градусов. Методом ИК-дихроизма выяснено, что за первую стадию сокращения ответственна α -релаксация, в процессе которой исчезает сегментальная ориентация. Вторая стадия медленного сокращения происходит в отсутствие молекулярной ориентации в результате перемещения макромолекул при медленном распаде узлов молекулярной сетки. При этом макромолекулы перемещаются по рептационному механизму. Аналогичные по смыслу результаты получены в работе [12] для ПС.

Показано [2, 4, 13], что характеристическое время α -релаксации, ответственное за быструю стадию высокоэластической деформации, отличается от времен λ -процессов, ответственных за медленную стадию деформации, на 7–10 порядков. Так, например, для НК [14] $\tau_\alpha \approx 10^{-5}$ с (при 25°C), а для каучука СКС-30А [2, 5] $\tau_\alpha \approx 0.6 \times 10^{-5}$ (25°C), тогда как τ_λ для указанных эластомеров при этой же температуре на высокоэластическом плато находится в пределах 10^2 – 5×10^4 с.

В работах [15, 16] наблюдали быструю и медленную деформацию (ползучесть). При этом было показано, что скорость развития высокоэластической деформации не подчиняется модели Кельвина с одним временем запаздывания θ .

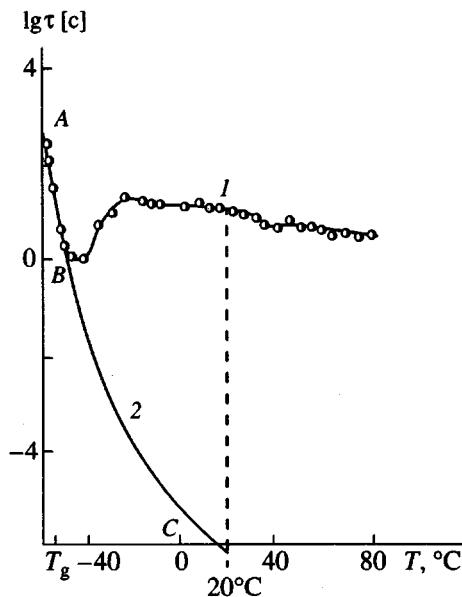


Рис. 3. Температурная зависимость логарифма времен релаксации бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30А, полученная из кривых растяжения со скоростью $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ по данным [10]: 1 – область, где определяющую роль играют λ -процессы релаксации, 2 – кривая времени релаксации α -процесса релаксации (AB – эксперимент, BC – расчет).

Если считать, что время запаздывания θ зависит от деформации ϵ , то тогда можно достичь хорошего согласия с опытом. В связи с этим предложено следующее уравнение для кинетики деформации: $d\epsilon/dt = (\epsilon_m/\theta_m)(\epsilon_m - \epsilon)/\epsilon$. Это означает, что время запаздывания возрастает с увеличением деформации от $\theta = 0$ (при $\epsilon = 0$) до θ_m (при $\epsilon = \epsilon_m$), где ϵ_m – максимальные значения деформации, разные для стадий I и II и зависящие от приложенного напряжения. Быстрая и медленная стадии высокоэластической деформации описываются по форме одним и тем же уравнением, но различие заключается в значениях констант θ_m и ϵ_m . При этом константа θ_m , а, следовательно, и времена запаздывания различаются для стадий I и II на 8–10 порядков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmieder K., Wolf K. // Kolloid. Z. 1953. B. 134. № 2/3. S. 149.
2. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
3. Bartenev G.M., Ljalina N.M. // Plaste und Kautschuk. 1969. B. 16. S. 837.

4. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
5. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
6. Fischer E.W. Proc. 2nd Int. Workshop Non-Crystalline Solids: "Basic Features Glassy State". Singapore, 1990. P. 172.
7. Holzmüller W. // Colloid and Polym. Sci. 1982. V. 260. № 1. P. 66.
8. Cheng S.Z.D., Cao M.Y., Wunderlich B. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1868.
9. Grebowicz J., Warma-Nair M., Wunderlich B. // Abstrs. 34th IUPAC Int. Symp. Macromol. Prague, 1992. P. 258.
10. Бартенев Г.М., Кучерский А.М., Радаева Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 283.
11. Lundberg L., Stenberg B., Jansson J.F. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 19. P. 6256.
12. Carfagna C., D'Amore A., Nicodemo L., Nicolais L. // Polym. News. 1988. V. 13. № 11. P. 334.
13. Бартенев Г.М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 6. С. 1377.
14. Stratton R.A., Ferry J.D. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2781.
15. Иванова-Чумакова Л.В., Ребиндер П.А. // Докл. АН СССР. 1951. Т. 81. С. 239.
16. Иванова Л.В., Чуваев В.Ф., Ребиндер П.А. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. № 1. С. 83.

Quasimicellar Elastomer Structure and the Nature of Slow Physical Relaxation

G. M. Bartenev and V. A. Lomovskoi

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

Abstract—Possible factors responsible for the existence of two stages of deformation of sharply different nature on the rubberlike elasticity plateau are analyzed. The fast relaxation stage is due to the α -process, while the slow relaxation component is attributed to the λ -process, the character of which is related to features of the macromolecular network structure of linear polymers with the junctions (nodes) representing fluctuational quasimicelles with large lifetimes.