

МИКРОСТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИИЗОПРЕНОВ

Эгамов М. Х., Каримов С. Н.

Худжандский научный центр АН Республики Таджикистан

muchtor@khj.tajik.net

Целью работы является изучение влияния микроструктуры синтетического стереорегулярного полиизопрена (ПИ) на релаксационные процессы и выяснение природы этого явления в условиях эксплуатации. В качестве микроструктур ПИ приняты содержание 1,4- цис-, 1,4-транс-, 1,2- и 3,4-звеньев в процентных соотношениях. В эластомерах типа ПИ главным релаксационным переходом является стеклование (α -переход) с основной характеристикой его – температурой стеклования T_g . Важно отметить, что T_g , как и температуры других релаксационных переходов T_i , зависит от временных режимов испытаний: времени наблюдения t (релаксация напряжения), частоты деформации ν и скорости нагревания ω .

Для цис – и транс- ПИ, не содержащего 1,2- звеньев, температура стеклования одинакова и предельно низка ($T_g = -71^\circ\text{C}$). Присутствие же 1,2 – или 3,4-звеньев сильно повышает T_g до 30°C . На температуру стеклования могут влиять как внутримолекулярные взаимодействия в самой эластомерной цепи, определяющие внутреннее вращение, т. е. гибкость полимерной цепи, так и молекулярные взаимодействия, характеризующие плотностью энергии когезии. В этом аспекте причина изменения T_g с изменением микроструктуры полимерных цепей для одного и того же ПИ становится актуальным.

Для выяснения влияния микроструктуры на другие релаксационные переходы проведены исследования ПИ методами релаксационной спектроскопии и ИК-спектроскопии. По данным ИК – спектроскопии цепи ПИ содержали 92% 1,4-цис-звеньев, 6% 1,4-транс-звеньев и 2% 1,2-звеньев. Для более четкого выявления релаксационных переходов основные исследования проводили на слабосшитых эластомерах для придания упругих свойств образцам, а в отдельных случаях проводили измерения на несшитых исходных ПИ.

Из изотерм релаксации напряжения при разных температурах были получены непрерывные и дискретные спектры времен релаксации τ_i , а температурные зависимости их в аррениусовых координатах позволили для каждого релаксационного перехода найти предэкспоненциальный коэффициент B_i и энергию активации U_i . Из всех релаксационных переходах только основной процесс стеклования α и дополнительный α_1 характеризуются зависимостью энергий активации U_α и U_{α_1} от температуры и частоты.

Выше α и α_1 переходов в области высокой эластичности наблюдается ряд известных для эластомеров релаксационных переходов. Наряду с ранее обнаруженными релаксационными переходами в эластомерах, нами выявлено расщепление химических процессов релаксации на $\delta_{s1} = \delta_{s2}$ и δ_c – высокотемпературные переходы. Первые два наблюдаются для каучуков, вулканизованных серой, и связаны с распадом полисульфидных, а δ_{s2} – с распадом моносulfидных поперечных связей. Эти переходы не зависят ни от типа каучука, ни от микроструктуры цепей. Сильно выраженный δ_c -переход на спектре объясняется распадом слабых связей С-С при высоких температурах. Сверхмедленный физический процесс δ_1 отсутствует в спектрах вулканизованных эластомеров. Это приводит к выводу о том, что он связан с вулканизационной сеткой, но не связан с распадом.