

**ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ НЕНАПЛНЕННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ
СМЕСЕЙ СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ**

М. П. Гринблат, С. И. Ротенбург, Л. К. Еремина

Газопроницаемость полимерных материалов, являясь сложным физико-химическим процессом, зависит от многих параметров и резко различается для каучуков различной природы. Установлено, что газопроницаемость даже одного класса диорганополисилоксановых каучуков отличается больше чем на порядок [1, 2]. В ряде случаев требуются материалы с заранее заданными значениями газопроницаемости. Эта задача может быть выполнена не только модификацией цепи макромолекулы, т. е. синтезом нового полимера, но и корректировкой рецептуры резиновых смесей — введением различных наполнителей [3] или эластомеров, газопроницаемость которых отличается от газопроницаемости каучука [4, 5].

Вполне понятно, что при введении в смесь двух образующих макро-неоднородную систему эластомеров, вулканизат имеет двухфазную структуру [4, 5], что выражается в криволинейной зависимости газопроницаемости от состава. Представляло интерес исследовать зависимость газопроницаемость — состав для эксплуатационно совместимых полимеров.

Исследовали системы совместимых силоксановых каучуков: диметилполисилоксан — СКТВ и фторсилоксан СКТФ_T-100, СКТВ и метилфенилсилоксан — СКТМФ-100, СКТВ и дифенилсилоксан — СКТФ₂-33, отличающиеся на порядок проницаемостью по азоту. В результате было обнаружено отсутствие аддитивности в зависимости газопроницаемости от состава смесей, т. е. эти смеси являются псевдосовместимыми.

Для проведения испытаний использовали промышленные каучуки (молекулярная масса $\sim 4 \cdot 10^5$), очищенные двукратным переосаждением. Образцы вулканизовали перекисью дикумила в прессе в течение 20 мин. при 130°. Количество вулканизующего агента подбирали таким образом, чтобы вулканизационная сетка была примерно одинаковой во всех случаях. Для одного эксперимента использовали четыре образца толщиной 1 мм и площадью 21,4 см² (площадь рабочего участка 12 см²).

Константу газопроницаемости \bar{p} определяли волюметрически [6, 7]; ошибка, определяемая по методу наименьших квадратов, не превышала 3 %. Энергию активации проницаемости E_p вычисляли с точностью не менее 99 %. Зависимость константы проницаемости по азоту в диапазоне 35—75° подчиняется уравнению аррениусовского типа [8]

$$\bar{p} = \bar{p}_0 \exp (-E_p/RT) *$$

По полученным результатам испытаний рассчитаны значения энергии активации проницаемости исследуемых вулканизаторов, приведенные в таблице.

Ввиду того, что растворимость азота в различных полимерах почти одинакова, а константы проницаемости отличаются на 3—4 порядка [9], о механизме переноса в силоксанах можно судить по значениям констант проницаемости.

Из таблицы видно, что с увеличением в составе смеси доли второго каучука возрастает энергия активации проницаемости. Зависимость E_p от состава нелинейна. Криволинейность зависимостей константа проницаемости (по азоту) — состав и энергия активации — состав можно объяснить сложным характером процесса проницаемости через вулканизат смеси двух каучуков, отличающихся гибкостью кинетического сегмента. При диффузии газа через такую систему путь потока последнего, по-видимому, криволинеен, так как флуктуационные «дырки» [10], через которые происходит диффузия, с меньшей вероятностью будут образовываться при участии каучука с низкой газопроницаемостью. Кроме того, эту

* Ввиду того, что температурная зависимость газопроницаемости известна — она не приводится.

Энергия активации проницаемых смесей силоксановых каучуков

Второй каучук в смеси с СКТВ	Содержание второго каучука в смеси, об. %	E_p , кал/моль
СКТФ _T -100	—	2700
»	15,0	3190
»	51,5	3340
»	72,3	4200
»	100,0	5450
СКТМФ-100	17,2	2800
»	35,8	3310
»	57,7	3540
»	77,1	5500
»	100,0	6600
СКТФ ₂ -33	16,6	2800
»	34,7	3770
»	53,9	3830
»	76,5	4610
»	100,0	5830

криволинейность можно объяснить псевдосовместимостью системы полимер — полимер [11], ибо диффузия происходит между цепями полимеров, т. е. на молекулярном уровне. При увеличении содержания в смеси каучука с низкой газопроницаемостью значение последней вначале резко падает, приближаясь далее к значению проницаемости, характерной для второго каучука (рис. 1), так как все пути для проницающего газа становятся равноценными.

Следовательно, полимер, с более высокой газопроницаемостью (в данном случае каучук СКТВ) является пластификатором для полимера с низкой проницаемостью (каучуки СКТФ_T-100, СКМФ-100 и СКТФ₂-33) [12].

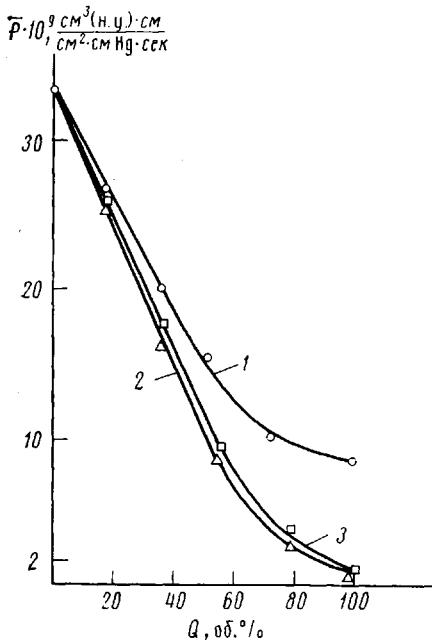


Рис. 1. Зависимость проницаемости по азоту ненаполненных вулканизатов смесей каучуков: СКТВ с СКТФ_T-100 (1), СКМФ-100 (2) и СКТФ₂-33 (3) от содержания в смеси второго каучука Q

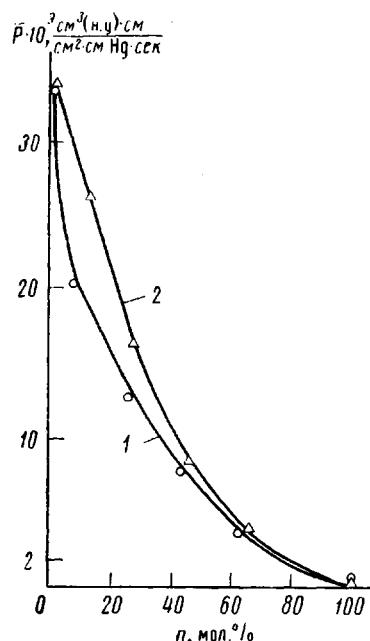


Рис. 2. Зависимость проницаемости по азоту ненаполненных вулканизатов метилфенилсилоксановых каучуков от количества метилфенилсилоксановых звеньев n (мол. %) в цепи полимера (1) и в смеси каучуков (2)

Сравнение проницаемости вулканизатов смеси СКТВ + СКТМФ-100 и каучуков с различным содержанием метилфенилсилоксановых звеньев в цепи (рис. 2) показало, что проницаемость полимеров, в цепь которых введены метилфенилсилоксановые звенья, несколько ниже. Это явление можно объяснить большим ограничением подвижности полимерных цепей благодаря введению метилфенилсилоксановых звеньев непосредственно в цепь. При увеличении содержания в смеси каучука с низкой газопроницаемостью отличие константы \bar{r} для смеси и для каучука с тем же содержанием «тяжелых» звеньев уменьшается, по-видимому, из-за уменьшения различия путей диффузии газа.

Таким образом, установлено, что газопроницаемость и энергия активации проницаемости вулканизатов ненаполненных смесей силоксановых каучуков не зависят аддитивно от доли каждого каучука в смеси из-за того, что даже полимеры одинаковой химической природы не образуют гомогенных на молекулярном уровне смесей. Кроме того, изменения состав смеси, можно получить заданное значение проницаемости. Сопоставив данные газопроницаемости по азоту исследованных смесей, необходимо отметить, что при одном мольном содержании модифицированных звеньев значения газопроницаемости довольно близки независимо от того, введены ли эти звенья в процессе синтеза или механическим смещением.

Полученные результаты позволяют также использовать зависимость газопроницаемости от состава для оценки совместимости смесей полимер — полимер.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Рейтлингер, Ж. органич. химии, 14, 420, 1944.
2. W. L. Robb, Ann. N. Y. Acad. Sci., 146, 1, 119, 1968.
3. R. M. Barrer, J. A. Barrie, N. K. Raman, Polymer, 3, 605, 1962.
4. R. L. Stallings, H. B. Hopfenberg, V. Stannet, J. Polymer Sci., C 41, 23, 1973.
5. J. Barbier, Rev. gen. caoutchouc, 31, 393, 1954.
6. D. W. Brubaker, K. Kammermeyer, Industr. and Engng. Chem., 44, 1465, 1952.
7. D. W. Brubaker, K. Kammermeyer, Industr. and Engng. Chem., 45, 1148, 1953.
8. R. M. Barrer, Nature, 140, 106, 1937.
9. C. A. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 43, 66.
10. R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 35, 628, 1939.
11. C. Vasile, J. A. Schneider, Europ. Polymer J., 9, 1063, 1973.
12. P. M. Doty, W. H. Aiken, H. Mark, Industr. and Engng. Chem., Anal. Ed., 16, 686, 1944.