

7. Pat. 1991765 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1935, v. 29, 2264.  
 8. Пат. 1527701 (Франция).—Опубл. в РЖХим., 1969, 15Н111П.  
 9. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Сб. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1960.

Институт химии Башкирского филиала  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4.1.1981

УДК 541.64:539.3

## ЦРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В СПИТЫХ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

*Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И.*

Известно, что впервые процессы химической релаксации в спищых эластомерах исследовал Тобольский и сотр. [1], Догадкин и Тарасова [2], Кузьминский с сотр. [3, 4]. Они показали, что причина этих процессов — перестройка и изменение пространственной химической сетки при высоких температурах вследствие обменных, окислительных и других химических реакций. Ранее в работах Бартенева с сотр. метод релаксационной спектрометрии [5] применяли в основном для исследований медленных процессов физической релаксации. Процессам химической релаксации не уделяли достаточного внимания.

Цель настоящей работы — применение методов релаксационной спектрометрии для детального исследования процессов химической релаксации в спищих этиленпропиленовых эластомерах с различной природой химических поперечных связей.

В качестве объектов исследования применяли насыщенный и ненасыщенный этиленпропиленовые эластомеры СКЭП-50 и СКЭПТ-50, содержащие 33–38% звеньев пропилена [6]. Изучали спищий моно- и полисульфидными связями тройной эластомер СКЭПТ-50 (2 вес. ч. серы, 1,5 вес. ч. тиурама, 0,5 вес. ч. каптакса и 5 вес. ч. оксида цинка на 100 вес. ч. каучука) и спищие поперечными связями С–С двойной эластомер СКЭП-50 (3 вес. ч. пероксида кумиля (ПДК) и 5 вес. ч. оксида цинка на 100 вес. ч. каучука) и тройной эластомер СКЭПТ-50 (2 вес. ч. ПДК и 5 вес. ч. оксида цинка на 100 вес. ч. каучука). Сшивание проводили при 150° в течение 40 мин. В результате получали пространственные сетки, образованные химическими поперечными связями (узлами), в первом случае моно- и полисульфидными химическими связями, во втором — химическими поперечными связями С–С.

Длительные изотермы релаксации напряжения  $\sigma(t)$  ( $10^4$ – $10^5$  с) снимали на автоматическом релаксометре одноосного растяжения повышенной точности при заданной деформации  $\varepsilon = \text{const}$  в пределах линейной вязкоупругости ( $\varepsilon < 100\%$ ) в интервале температур 85–210° через 10–15°. Для расчета дискретных и непрерывных релаксационных спектров строили изотермы релаксирующего модуля  $E(t) = -\sigma(t)/\varepsilon$  (рис. 1). Для спищего эластомера СКЭП-50 при 170° наблюдали четыре области, связанные с изменением хода кривой релаксации (рис. 1). Ошибка в измерении модуля  $E(t)$  составляла 0,5%. Обработку изотерм релаксации проводили методами релаксационной спектрометрии [1, 5, 7]. Дискретный спектр времен релаксации рассчитывали графоаналитическим методом и затем уточняли по максимумам на непрерывных релаксационных спектрах (рис. 2, а). Расчет непрерывных спектров времен релаксации  $H(t)$  проводили по формулам первого приближения [1, 7]. Абсолютная ошибка в определении  $H(t)$  с учетом максимальной ошибки в измерении модуля  $\Delta H$  составляла  $\pm 4\text{--}5 \cdot 10^{-3}$  МН/м<sup>2</sup> (рис. 2).

Максимумы, наблюдаемые на непрерывных спектрах, характеризуют тот или иной отдельный релаксационный процесс. Характерное время релаксации зависит от температуры по известному уравнению

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT}, \quad (1)$$

где  $U_i$  — энергия активации перемещения частиц  $i$ -го сорта в процессе теплового движения, зависящая от прочности сцепления кинетических

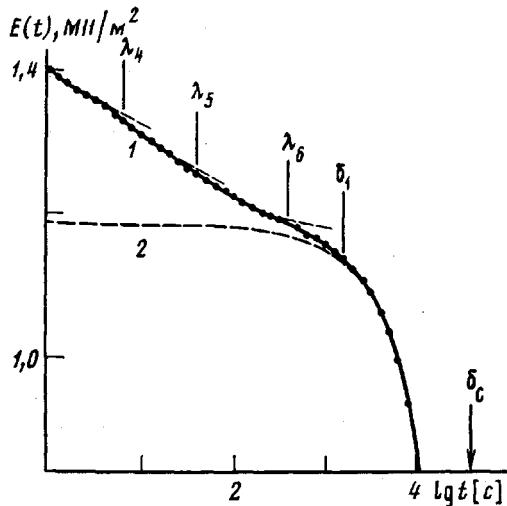


Рис. 1

Рис. 1. Изотерма релаксации модуля  $E(t)$  сшитого ПДК эластомера СКЭП-50 при  $170^\circ$  (1); расчетная изотерма релаксации  $\delta_c$ -процесса (2) при значениях  $\tau_c = 3,9 \cdot 10^4$  с и вклада  $E_c = 1,19 \text{ MN/m}^2$

Рис. 2. Непрерывные спектры времен релаксации  $H(\tau)$  сшитого ПДК эластомеров СКЭП-50 (а) и СКЭПТ-50 (б) при  $170^\circ$  (1) и  $185^\circ$  (2)

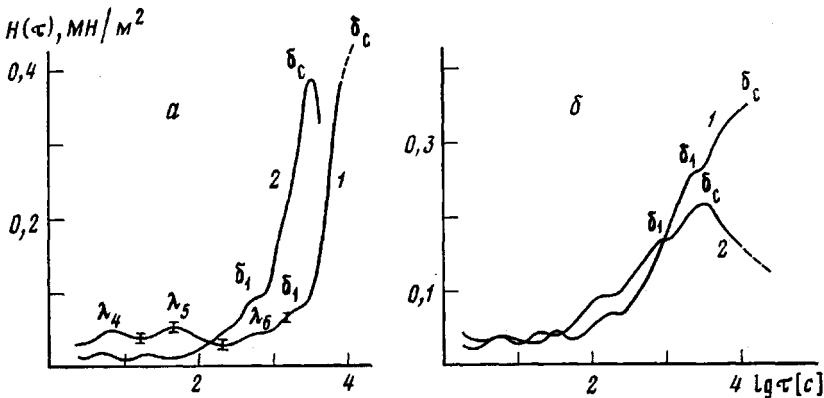


Рис. 2

единиц,  $B_i$  — коэффициент, зависящий от размеров кинетических единиц и сил межчастичных связей.

На рис. 2, а представлен непрерывный спектр времен релаксации  $H(\tau)$  сшитого ПДК двойного этилен-пропиленового эластомера СКЭП-50 при  $170$  и  $185^\circ$ . Наряду со слабыми  $\lambda$ -максимумами [8] ярко выражен максимум, соответствующий процессу химической релаксации. Этот максимум при этих же температурах наблюдали и для сшитого ПДК тройного эластомера СКЭПТ-50 (рис. 2, б); однако в случае тройного эластомера максимум шире. С повышением температуры максимум смещается в область меньших времен наблюдения и попадает в «экспериментальное окно» (от 1 до  $10^4$  с).

На рис. 3 приведены непрерывные спектры времен релаксации сшитого серой и ПДК тройного сополимера СКЭПТ-50 при  $130^\circ$ . Видно, что для сшитого серой СКЭПТ-50 при  $130^\circ$  сильно выражен максимум, в то время как для сшитого ПДК эластомера такого максимума нет. Из приведенных на рис. 3 непрерывных спектров времен релаксации для сшитого серой СКЭПТ-50 при  $130$ ,  $156$  и  $170^\circ$  следует, что с повышением температуры релаксационные максимумы закономерно смещаются в область меньших времен. Однако при  $170^\circ$  этот максимум не наблюдали.

Для выяснения природы релаксационных процессов определяли энергию активации  $U_i$  этих процессов. С этой целью строили зависимости  $\lg \tau_i$

от обратной абсолютной температуры и по углу наклона, согласно уравнению (1), рассчитывали энергию активации  $U_i$ . На рис. 4 представлены зависимости  $\lg \tau_i$  от обратной абсолютной температуры для сшитых серой и ПДК эластомеров СКЭПТ и СКЭП. Из этих данных следует, что в сшитых ПДК эластомерах СКЭП-50 и СКЭПТ-50 наблюдаются два процесса химической релаксации ( $\delta_s$  и  $\delta_1$ ) с энергиями активации соответственно 152 и 93 кДж/моль, в то время как в сшитом серой СКЭПТ-50 проявляются три процесса химической релаксации с энергией активации 93, 126 и 152 кДж/моль.

Процесс химической релаксации ( $\delta_s$ -релаксации,  $\tau_s = 1 \cdot 10^9$  с при 20°) наблюдался только в сшитых серой эластомерах СКЭПТ (рис. 3). Этот

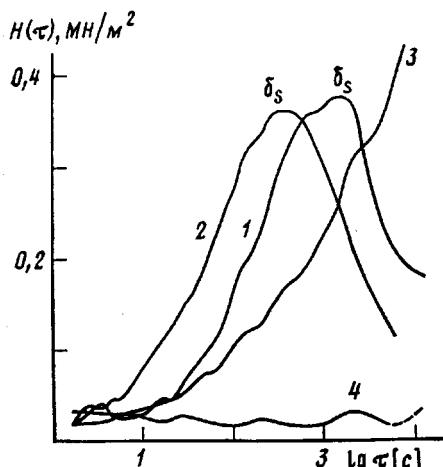


Рис. 3

Рис. 3. Непрерывные спектры времен релаксации  $H(\tau)$  эластомера СКЭПТ-50, сшитого серой при 130° (1), 156° (2), 170° (3) и ПДК при 130° (4)

Рис. 4. Зависимость  $\lg \tau_i$  от обратной абсолютной температуры для различных химических процессов релаксации  $\delta_s$  (1'),  $\delta_1$  (2'),  $\delta_c$  (3') для сшитых эластомеров СКЭПТ-50 и СКЭП-50 со сшивающим агентом ПДК (2, 4) и серой (1, 3, 5)

релаксационный процесс связан с обменной реакцией полисульфидных связей и обнаружен был ранее Тобольским с сотр. [1], Догадкиным и Тарабовой [2] на других эластомерах, сшитых серой. Показано [9], что при содержании 2,0 вес. ч серы сшитые тройные соополимеры СКЭПТ-50 содержат независимо от типа ускорителя 55–65% полисульфидных связей. По смыслу формулы (1) постоянная  $B_i$  – период колебаний атомов в различных химических связях. По данным ИК-спектроскопии волновые числа для связей S-S и S-C составляют 400 и 600 см<sup>-1</sup>, что соответствует периодам колебаний  $8,3 \cdot 10^{-14}$  с и  $5,5 \cdot 10^{-14}$  с [10]. Методом наименьших квадратов с коэффициентом корреляции  $R=0,995$  для  $\delta_s$ -релаксации была рассчитана, согласно формуле (1), прямая 1' (рис. 4), соответствующая уравнению

$$\lg \tau_s = \lg B_s + \frac{U_s}{2,3k} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

При этом постоянная  $B_s$  в этом уравнении составляет  $8,1 \cdot 10^{-14}$  с, а энергия активации  $U_s$  равна 126 кДж/моль. Постоянная  $B_s$  практически совпадает с данными ИК-спектроскопии для периода колебаний связей S-S ( $8,3 \cdot 10^{-14}$  с).

При 170° максимум  $\delta_s$ -релаксации (рис. 3) не проявляется. Следует отметить, что при этом резко возрастает модуль материала. Образованные

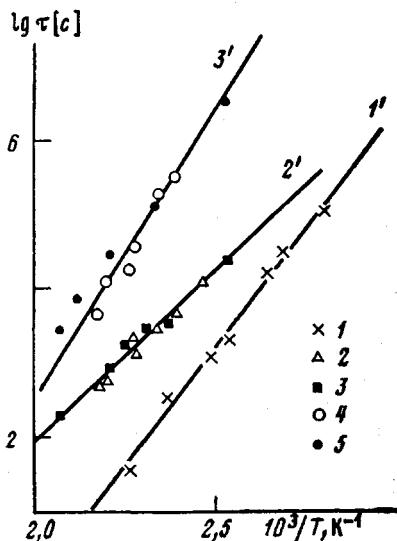


Рис. 4

при вулканизации полисульфидные связи, по-видимому, распадаются при нагревании до 170° с образованием бирадикалов S. Это приводит к образованию новой сетки из моно- и дисульфидных поперечных связей с меньшей сульфидностью [11].

Процесс  $\delta_c$ -релаксации с энергией активации 152 кДж/моль и коэффициентом  $B_c$ , равным  $3,3 \cdot 10^{-14}$  с ( $\tau_c = 5 \cdot 10^{13}$  с при 20°), проявляющийся в спищих ПДК и серой эластомерах СКЭП и СКЭПТ, обусловлен термоокислительной деструкцией [3, 4, 6]. Величина  $B_c = 3,3 \cdot 10^{-14}$  с процесса  $\delta_c$ -релаксации по данным релаксационной спектрометрии полимеров по физическому смыслу совпадает с периодом колебаний связей C—C, так как, по данным ИК-спектроскопии [10, 12, 13], волновое число для связей C—C составляет 1000 см<sup>-1</sup>. Сравнение максимумов  $\delta_c$ -релаксации непрерывных спектров СКЭП и СКЭПТ (рис. 2) показывает, что в случае тройного эластомера максимумы шире и, кроме того, при 185° падает интенсивность максимума спектра, что обусловлено идущими помимо деструкции процессами структурирования. Известно, что в СКЭПТ термоокислительная деструкция инициирует структурирование, что приводит к возрастанию модуля [6].

В тех случаях, когда в условиях эксперимента непосредственно наблюдается процесс  $\delta_c$ -релаксации ( $\tau = 4$  с;  $T = 180$ –190°), свойства материала необратимо меняются. Для двойного эластомера ярко выражен процесс химического течения. Образец при этом плавится, вытягивается в тонкую нить и разрушается. Но в тройном эластомере наряду с процессами деструкции протекают процессы структурирования, приводящие к усадке образца, росту напряжения и появлению поперечных трещин в образце.

В исследованных спищих серой и ПДК эластомерах СКЭП и СКЭПТ наблюдали также релаксационный процесс с энергией активации 93 кДж/моль и коэффициентом  $B_1 = 5 \cdot 10^{-8}$  с ( $\tau_1 = 4 \cdot 10^8$  с при 20°). Параметры этого процесса не зависят от спищающего агента. Обращает на себя внимание то, что  $B_1$  на пять порядков по величине больше, чем  $B_s$  и  $B_c$ . Это свидетельствует о том, что имеются узлы сетки, представляющие собой сложные микрообъемные структуры (полифункциональные узлы) по сравнению с химическими поперечными связями [11] (процесс  $\delta_1$ -релаксации). Можно предположить также, что этот процесс обусловлен наличием примесей или добавок, коллоидно распределенных по всей массе полимера.

Таким образом, применение метода релаксационной спектрометрии позволило выявить в исследованных спищих эластомерах самый длительный процесс химической релаксации с энергией активации 152 кДж/моль, обусловленный термоокислительной деструкцией связей C—C. В спищих серой тройных сополимерах в отличие от спищих ПДК наблюдали еще один релаксационный процесс, связанный с обменной реакцией полисульфидных связей. Природа третьего релаксационного процесса с энергией активации 93 кДж/моль окончательно не ясна. Предполагается, что этот процесс обусловлен наличием узлов сетки, представляющих собой сложные микрообъемные структуры по сравнению с химическими поперечными связями, а природа связи полимерных цепей с коллоидными частицами — хемосорбционная.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. 322 с.
2. Догадкин Б. А., Тарасова З. Н. Докл. АН СССР, 1952, т. 85, № 5, с. 1069; Коллоидн. ж., 1953, т. 15, № 5, с. 347.
3. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М.: Госхимиздат, 1957. 320 с.
4. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия, 1976. 268 с.
5. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
6. Сухотина Т. М., Борисова Н. Н. Свойства этиленпропиленовых каучуков и ре-

- зин на их основе. Серия Производство РТИ и АТИ. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1973. 87 с.
7. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
  8. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1835.
  9. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации и вулканизующие системы для эластомеров. Л.: Химия, 1978, с. 149.
  10. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 444 с.
  11. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
  12. Дехант И., Данц Р., Киммер Б., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 180 с.
  13. Сперанская Т. А., Тарутина Л. И. Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976. 176 с.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
27.III.1981

УДК 541.64:539.125.5

## О ВЫБОРЕ ФОРМЫ ПОТЕНЦИАЛА ИСКЛЮЧЕННОГО ОБЪЕМА ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ НЕКОТОРЫХ ДАННЫХ ПО МАЛОУГЛОВОМУ РАССЕЯНИЮ НЕЙТРОНОВ

*Луковкин Г. М.*

К настоящему времени развито несколько теоретических подходов, позволяющих предсказать аналитически температурную зависимость радиуса инерции  $R_g$  для клубка однонитевого гомополимера в окрестности температуры компенсации ( $\theta$ -точки) [1–4]. Во всех указанных работах связь между  $R_g$  и температурой  $T$  задается через потенциал исключенного объема сегмента полимера  $V$ , который в окрестности  $\theta$ -точки (с точностью до членов высшего порядка) принято считать однопараметрической линейной функцией температуры

$$V = V_0(-1 + T/\theta + 0((T/\theta)^n)), \quad (1)$$

где  $\theta$  — температура компенсации и  $n > 1$ .

Полученное соотношение подвергли экспериментальной проверке, главным образом с применением метода малоуглового рассеяния нейтронов [4–6]. Эти исследования показали, что их основные результаты не противоречат теоретическим выводам, однако точность определения  $R_g$  из данных малоуглового рассеяния нейтронов не позволяет пока уверенно судить в пользу того или иного подхода. Кроме того, в работах [4, 5] наблюдали заметные различия между теорией и экспериментом в непосредственной близости от  $\theta$ -точки, причины которых остались неясны. В работе [4] также была получена кривая, обнаружившая значительное уменьшение  $R_g$  для ПС в циклогексане с увеличением концентрации полимера при постоянной температуре (несколько выше  $\theta$ -точки). Этот факт также не укладывался в рамки теоретической картины. В то же время исследования, выполненные с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей на примере сополимера стирола с  $n$ -йодстиролом (2–4%) в транс-декалине [7] в  $\theta$ -точке, показали отсутствие концентрационной зависимости  $R_g$ , что соответствует представлениям о поведении полимерного клубка в  $\theta$ - растворителе.

Таким образом, полученные методом малоуглового рассеяния результаты позволяют предположить, что причина их расхождения с теорией заключена в самом эксперименте, а не в свойствах изучаемого объекта. При исследовании полимерных объектов нейтронографическим методом успешно применяется изотопное контрастирование образцов дейтерирован-