

возможность оценить и такую характеристику, как степень неоднородности когезионного разрушения (см. вклейку к стр. 2193).

Таким образом, современная аналитическая электронная микроскопия позволяет при соответствующей вариации методов препарирования получать исчерпывающую информацию о структуре, характере разрушения, о фазовом состоянии адгезионной области в полимер-полимерных системах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Марухин В. А. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 947.
2. Руди М. Л. В кн.: Электронная микроскопия в минералогии / Под ред. Венка. М.: Мир, 1981, с. 457.
3. Матвеев В. В., Алиев А. Д., Сапожникова И. Н. В кн.: Полимер-полимерные композиции в народном хозяйстве (матер. семинара). М.: Знание, 1981, с. 12.
4. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 11, с. 835.
5. Price F. P., Gilmore R. T., Tkirkas E. L. J. Polymer Sci. Polym. Symp. 1978, № 63, р. 33.
6. Алиев А. Д. В кн.: Докл. III конф. Диффузионные явления в полимерах. Рижск. политехн. ин-т, Рига: 1977, т. 1, с. 12.
7. Чалых А. Е. В кн.: Полимер-полимерные композиции в народном хозяйстве (матер. семинара), М.: Знание, 1981, с. 7.
8. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 169.
9. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969, с. 9.
10. Ву С. В кн.: Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньютона С. М.: Мир, 1981, с. 283.
11. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980, с. 228.
12. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 152.
13. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 318.
14. Girifalco L. A., Good R. J. J. Phys. Chem., 1960, v. 61, p. 561.
15. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 103.
16. Bikermann J. J. The Science of Adhesive Joints. N. Y.: Acad. Press, 1968.
17. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978.
18. Nishi T., Wang T. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 909.

Институт физической  
химии АН СССР<sup>1</sup>

Поступила в редакцию  
2.IV.1982

## ANALYTIC ELECTRONIC MICROSCOPY IN STUDY OF ADHESIONAL COMPOUNDS

Чалых А. Е., Алиев А. Д., Рубцов А. Е.

### Summary

The data on the structure and concentrational profiles in adhesional zone of PVF<sub>2</sub> – PMMA system are presented as well as data on mutual solubility of components, kinetics of attaining of limiting concentrations and on presence of diffusional streams. The regularities of spreading of a crack in the volume of adhesional compounds are discussed and the character of fracture is determined.

УДК 541.64:532.72

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ, КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ И АДСОРБЦИИ ТВЕРДЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ В НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

Гришин Б. С., Ильина Е. А., Титова И. В.

Предложен экспериментальный метод оценки скорости растворения коэффициента диффузии и адсорбции низкомолекулярных ингредиентов в наполненных эластомерах. Метод основан на сопоставлении длительности движения двух различных степеней растворения, определяемых оптически по величине радиуса растворяющей гранулы. Метод проиллюстрирован на примере растворения сульфенамида Ц в СКИ, наполненном техническим углеродом.

Процессы диффузии и растворения ингредиентов представляют интерес для различных областей физикохимии каучуков и имеют большое практическое значение. Это обусловлено в последнее время появление ряда фундаментальных исследований, устанавливающих взаимосвязь кинетических закономерностей этих процессов со структурой и свойствами твердых низкомолекулярных веществ и эластоме-

ров. Однако имеется лишь несколько попыток определения параметров диффузии и растворимости в столь сложных гетерофазных системах, как реальные технические резины, что объясняется крайней методической сложностью изучения процессов растворения твердых веществ в наполненных каучуках. В связи с этим первоочередной задачей явилась разработка метода исследования растворения и диффузии порошкообразных ингредиентов в резиновых смесях.

Ранее в работах [1, 2] было показано, что зависимость времени  $t_0$  достижения определенной степени растворения  $E$  сферической частицы низкомолекулярного вещества в полимере (для  $E > 0,8$ ) от коэффициента диффузии  $D$  и равновесной растворимости  $C_\infty$  определяется уравнением

$$t_0^{\frac{1}{2}} = \frac{0,2822R_0}{D^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{a\sqrt{2\pi\rho}}{\sqrt{C_\infty - c_0}} - b \right), \quad (1)$$

где  $R_0$  – исходный радиус частицы;  $c_0$  – начальная концентрация вещества в полимере;  $a$  и  $b$  – коэффициенты, зависящие от степени растворения и определяемые по nomogrammam [1];  $\rho$  – плотность вещества.

Для сопоставления скоростей растворения различных веществ в разных эластомерах используется время достижения определенной степени растворения ( $E=0,9$ ) гранул с приведенным радиусом  $R_0$ , пр

$$t_{0,9,\text{пр}}^{\frac{1}{2}} = \frac{0,2822R_0,\text{пр}}{D^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{0,41\sqrt{2\pi\rho}}{\sqrt{C_\infty - c_0}} - 1,261 \right)$$

При растворении низкомолекулярных веществ в оптически прозрачных средах величина  $t_{0,9}$  определяется непосредственно из кинетических кривых при визуальном наблюдении за изменением размера частицы в процессе растворения под микроскопом.

Для определения скорости растворения гранул в оптически непрозрачных полимерных композициях в настоящей работе исходили из величины  $E$ , достигаемой за заданное (определенное) время прогревания вещества в полимере. Степень растворения рассчитывали как отношение конечного и исходного размера радиусов гранулы, измеренных под микроскопом вне полимерной среды. В этом случае для определения величины  $t_{0,9,\text{пр}}$  можно воспользоваться системой уравнений

$$t_{\text{пп},1}^{\frac{1}{2}} = \frac{0,2822R_0,\text{пр}}{D^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{a_1\sqrt{2\pi\rho}}{\sqrt{C_\infty - c_0}} - b_1 \right) \quad (\text{для } E_1)$$

$$t_{\text{пп},2}^{\frac{1}{2}} = \frac{0,2822R_0,\text{пр}}{D^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{a_2\sqrt{2\pi\rho}}{\sqrt{C_\infty - c_0}} - b_2 \right) \quad (\text{для } E_2)$$

Преобразуя эту систему, получим

$$t_{\text{пп},1}^{\frac{1}{2}} \frac{D^{\frac{1}{2}}}{0,2822R_0,\text{пр}} = \frac{a_1}{a_2} t_{\text{пп},2}^{\frac{1}{2}} \frac{D^{\frac{1}{2}}}{0,2822R_0,\text{пр}} + \left( b_2 \frac{a_1}{a_2} - b_1 \right)$$

Нелинейным членом  $\left( b_2 \frac{a_1}{a_2} - b_1 \right)$  при дальнейших расчетах можно пренебречь,

так как для экспериментально определяемых степеней растворения ( $0,83 < E < 0,96$ ) его значение не превышает 3% от общей величины. В таком случае

$$t_{0,9} = \left( \frac{a_{0,9}}{a_E} \right)^2 t_E$$

Отсюда время достижения  $E=0,9$  гранулами приведенного размера

$$t_{0,9,\text{пр}} = \left( \frac{a_{0,9}}{a_E} \right)^2 t_E \frac{R_{0,\text{пр}}^2}{R_0^2}$$

При проведении эксперимента сферическую гранулу исследуемого вещества с  $R_0=10^{-2}-5 \cdot 10^{-2}$  см запрессовывали в полимер в специально сконструированной кассете (рис. 1), размеры которой позволяли соблюдать условие квазискеленечности среды [2]. Процесс растворения осуществляли в термостате в течение заданного времени  $t_E$ , после чего определяли конечный размер извлеченной из полимерной среды гранулы.

Величину  $t_{0,9,\text{пр}}$  рассчитывали по результатам 8–10 экспериментов с гранулами различного размера, при этом отклонение от среднего значения не превышает 5%. Контрольные опыты по растворению серы и сульфенамида Ц в СКД показали хорошее совпадение значений  $t_{0,9,\text{пр}}$ , определяемых непосредственно по кинетическим кривым растворения [2] и по предлагаемой методике.

Для оптически непрозрачных эластомеров и полимерных композиций, содержащих химически инертные при температурах растворения (до 100°) по отношению к растворенному веществу ингредиенты (маслоаполненные каучуки, полимер-олигомерные композиции и т. д.), расчет коэффициента диффузии и равновесной растворимости низкомолекулярных веществ проводили по экспериментально найденным значениям  $t_{0,9}$ , пр для двух случаев:  $c_0=0$  и  $c_0=\text{const}$  [2].

Очевидно, однако, что в присутствии активных наполнителей, способных адсорбировать на своей поверхности часть растворенного вещества из полимерной среды, подобный метод расчета непригоден из-за неопределенности истинной концентра-

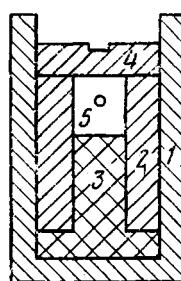


Рис. 1. Кассета для определения скорости растворения гранулы низкомолекулярного вещества в полимере: 1 – корпус, 2 – обойма с внутренним диаметром 5 мм, 3 – шток, 4 – резиновая смесь с гранулой низкомолекулярного вещества, 5 – крышка

ции низкомолекулярного вещества в матрице. В этом случае коэффициенты диффузии могут быть рассчитаны по уравнению (1) при  $c_0=0$  и при известном значении  $c_\infty$  вещества в полимере. Такой способ расчета вполне правомочен, так как согласно данным работы [3], наличие непроницаемой среды практически не оказывает влияния на равновесную растворимость вещества в полимере, а низкая концентрация диффузанта в диффузионном фронте позволяет преодолеть изменением  $c_0$  из-за адсорбции вещества наполнителем в процессе растворения.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости скоростей растворения непрекристаллизованного из бензола сульфенамида Ц с т. пл. 102° в цис-1,4-полинизо-

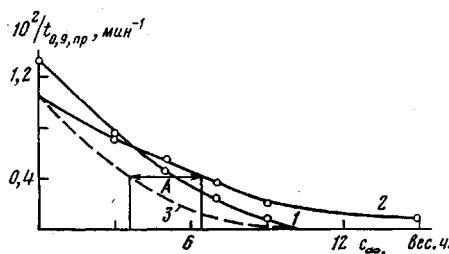


Рис. 2

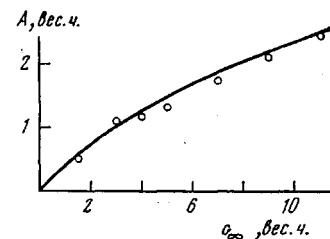


Рис. 3

Рис. 2. Экспериментальные (1, 2) и расчетная (3) зависимости скорости растворения сульфенамида Ц в СКИ-3 (1) и в смеси СКИ-3 с 40 вес. ч. ПМ-100 (2, 3)

Рис. 3. Концентрационная зависимость адсорбции сульфенамида Ц в смеси СКИ-3 с 40 вес. ч. ПМ-100 при 75°

прене (СКИ-3), а также в смеси СКИ-3 с 40 вес. ч. технического углерода ПМ-100.

Как видно из представленных данных, введение наполнителя в полимер изменяет характер концентрационной зависимости скорости растворения низкомолекулярного вещества. Это объясняется разнонаправленным влиянием двух факторов: снижением коэффициента диффузии из-за наличия непроницаемого объема и увеличением градиента концентрации вследствие адсорбции частицы вещества на поверхности технического углерода. Максимальное уменьшение скорости растворения сульфенамида, обусловленное влиянием наполнителя на коэффициент диффузии (таблица), наблюдается при  $c_0=0$ . По мере увеличения содержания вещества отягительный вклад адсорбции в процесс растворения возрастает и после достижения некоторого значения  $c_0$  становится определяющим.

Исходя из экспериментально определенных значений  $t_{0,9}$ , пр при любом исходном содержании ингредиента в смеси  $c_0$ , количество вещества  $A$ , адсорбированного наполнителем из 1 см<sup>3</sup> полимера, может быть рассчитано по формуле

$$A = \frac{(0,41)^2 2\pi\rho}{\left( \frac{\sqrt{t_{0,9} D}}{0,2822 R_0} + 1,26 \right)^2} - (c_\infty - c_{0,B}),$$

где  $c_{0,B}$  – введенное количество вещества.

Для изучения концентрационной зависимости адсорбции ингредиентов в наполненных полимерах более удобным оказывается графический способ. На рис. 2 приведены экспериментальная и расчетная кривые скоростей растворения сульфенамида Ц в смеси СКИ-3 с 40 вес. ч. технического углерода ПМ-100. Расчетная кривая построена по известным значениям  $c_{\infty}$ ,  $D$  и заданному значению  $c_0$ . Количество вещества, адсорбированное из 1 см<sup>3</sup> каучука, определяется разностью значений  $c_0$  при сравнении расчетной и экспериментальной кривых для любого значения

**Зависимость коэффициента диффузии и времени растворения сульфенамида Ц в смеси СКИ-3 с техническим углеродом ПМ-100 от степени наполнения  $\phi$  при 75°**

$\phi$ , вес. ч.	$t_{0,9}$ пр., мин	$D \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$\phi$ , вес. ч.	$t_{0,9}$ пр., мин	$D \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с
0	71	0,37	40	98	0,26
20	89	0,32	50	119	0,22

$1/t_{0,9}$ , пр. На рис. 3 приведена концентрационная зависимость количества адсорбированного вещества, рассчитанного этим способом.

Таким образом, описываемый метод позволяет не только определить скорость растворения, равновесную растворимость и коэффициенты диффузии ингредиентов в резиновых смесях, но и оценить их адсорбцию на активном наполнителе.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гришин Б. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1975. 143 с.
- Гришин Б. С., Тугорский И. А., Поганов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.
- Роджерс Р. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968.

Научно-исследовательский институт  
шипинной промышленности

Поступила в редакцию  
1.V.1982

#### METHOD OF DETERMINATION OF THE RATE OF DISSOLUTION, COEFFICIENT OF DIFFUSION AND ADSORPTION OF SOLID LOW-MOLECULAR INGREDIENTS IN FILLED ELASTOMERS

*Grishin B. S., Il'ina Ye. A., Titova I. V.*

#### Summary

The experimental method of evaluation of the rate of dissolution, coefficient of diffusion and adsorption of low-molecular ingredients in filled elastomers is proposed. The method is based on comparing of duration of achievement of two different degrees of dissolution determined optically towards the value of radius of dissolved granula. The method is applied for dissolution of sulfenamide-C in isoprene rubber filled by carbon black.

УДК 541.64:539.3

#### ОЦЕНКА МЕХАНИЧЕСКОЙ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ МЕТОДОМ ДЕФОРМАЦИОННОГО СКАЧКА

*Вихаускас З. С., Аскадский А. А., Банявичюс Р. Б.,  
Марма А. И.*

Разработан способ оценки механической работоспособности полимеров по неизотермической релаксации напряжения методом деформационного скачка. Способ позволяет на микроколичествах вещества и при минимальных затратах времени определять параметры релаксационного процесса, описывающие температурную зависимость фактора сдвига.

Часто в практике научных исследований требуется быстро оценить область напряжений и температур, в которой твердый полимер не разрушается и не размягчается, и при этом такие измерения необходимо провести на микроколичествах вещества. Развитый ранее метод [1, 2] определения областей механической работоспособности требует проведения 5–6 экспериментов по неизотермической релак-