

УДК 541.64:532.72

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ ДИФФУЗИОННЫМ МЕТОДОМ

*Юровская И.С., Гришин Б.С., Туторский И.А.*

Диффузионным методом исследован высокотемпературный релаксационный переход в СКИ и бутилкаучуке. С увеличением ММ полимера до критического значения коэффициент диффузии твердого низкомолекулярного вещества быстро уменьшается, а по достижении критического значения ММ коэффициент диффузии остается постоянным. Очень редкая сетка поперечных связей подавляет высокотемпературный переход и снижает коэффициент диффузии. Механическая обработка приводит к обратимому снижению коэффициента диффузии. Из диффузионных данных определены значения времени релаксации процесса восстановления структуры полимера после механической обработки.

Переход диффундирующей молекулы из одного положения равновесия в другое можно рассматривать как релаксационный процесс, связанный с локальной перестройкой полимерной матрицы. Поэтому значения параметров диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах позволяют получить информацию о релаксационных характеристиках областей полимеров, подвижность которых влияет на перемещение диффундирующих молекул.

Для выяснения взаимосвязи параметров диффузии и растворимости с релаксационными характеристиками полимера исследовали процесс растворения и диффузии твердых низкомолекулярных веществ в гомополимерах в широком интервале температур, изучали влияние ММ полимера, структурирования и механической обработки на параметры диффузии и растворимости некоторых твердых низкомолекулярных веществ в гомополимерах.

Исследовали СКИ и бутилкаучук (БК) марки «Polysarbutyl-600».

Исследовали следующие марки СКИ: СКИ-3, СКИЛ, Cariflex IR-305, Cariflex IR-307 ( $M=4,9 \cdot 10^3 - 1,45 \cdot 10^6$ ). Содержание звеньев цис-1,4 – 90–96%.

Влияние механической обработки исследовали на образцах СКИ марки Cariflex IR-305.

Использованный образец БК являлся сополимером изобутилена с 3% изопрена. В качестве низкомолекулярного аналога СКИ исследовали сквален –  $C_{30}H_{50}$  – гексамер изопрена.

Исследовали вулканизаты с различной степенью поперечного сшивания на основе СКИ-3. Характеристика исследованных вулканизатов приведена в табл. 1.

Механическую обработку СКИ проводили вальцеванием в течение 10–15 мин на холодных вальцах. Скорость растворения серы в СКИ, подвергнутом механической обработке, определяли при  $60^\circ$  в образцах, прогретых в воздушном термостате в течение различного времени в интервале температур  $40-110^\circ$ .

*Таблица 1*

**Характеристика исследованных вулканизатов на основе СКИ-3**

Тип вулканизата	Связанная сера, %	$M_C \cdot 10^4$	$1/M_C \cdot 10^{-5}$
Радиационный	—	7,75	1,29
	—	3,70	2,70
	—	2,10	4,75
	—	1,11	9,00
Серный	0,23	9,52	1,05
	0,54	3,50	2,86
	2,30	0,88	11,40

В качестве диффузантов были выбраны сера и гексахлор-*n*-ксиол (ГХПК) — агенты вулканизации, различающиеся по размеру молекул и уровню растворимости в исследованных эластомерах. Равновесная растворимость  $C_0$  ГХПК превышает равновесную растворимость серы в СКИ более чем на порядок [1]. Серу очищали двукратной перекристаллизацией из бензола, а ГХПК — перекристаллизацией из этанола.

Использовали метод [2, 3], основанный на определении размера сферической гранулы твердого низкомолекулярного вещества, запрессованной в каучук и уменьшающейся по мере растворения. За константу скорости растворения  $t_{0,9}$ , принимали время, за которое растворится 10% сферической гранулы с радиусом  $R=0,025$  см.

Температурный интервал исследования 20–110°.

Вследствие малой растворимости и инертности серы в интервале исследованных температур можно полагать, что растворение серы в СКИ не сопровождается изменением структуры полимера. Это подтверждается

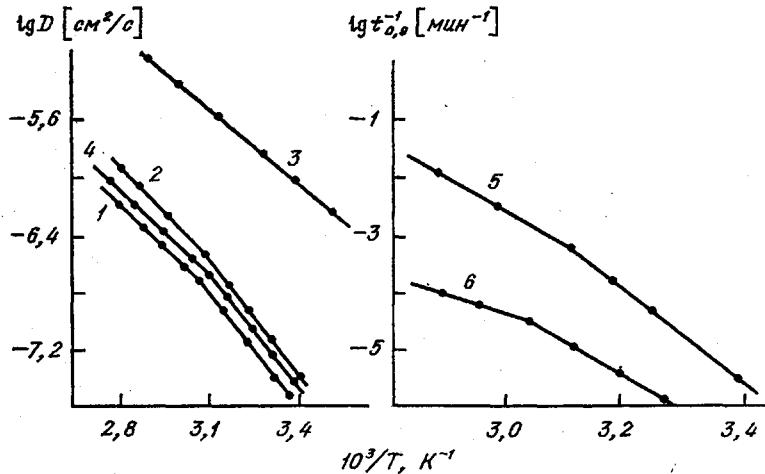


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента диффузии серы (1–3) и ГХПК (4) в СКИ и скорости растворения серы (6) и ГХПК (5) в БК. Значения молекулярных масс СКИ  $9,7 \cdot 10^8$ ;  $4,26 \cdot 10^8$ ;  $1,2 \cdot 10^8$  и  $1,45 \cdot 10^8$  (1);  $4,9 \cdot 10^8$  (2); ММ сквалена 410 (3)

отсутствием концентрационной зависимости коэффициента диффузии серы в эластомерах [2], что позволяет судить о подвижности кинетических элементов полимера в условиях практически неразрушенной структуры.

Температурные зависимости коэффициента диффузии  $D$  серы и ГХПК в СКИ и скорости растворения  $t_{0,9}^{-1}$  серы и ГХПК в БК изображаются в аррениусовых координатах двумя прямыми линиями (рис. 1). Значения энергии активации растворения  $E_p$  и энергии активации диффузии  $E_d$  выше и ниже излома приведены в табл. 2.

Амеронген показал, что зависимость  $\lg D=f(T^{-1})$  в широком интервале температур — слегка выпуклая кривая [4]. Он объяснил это тем, что с повышением температуры  $E_d$  непрерывно уменьшается.

Согласно зонной теории диффузии [5], энергия активации диффузии также должна непрерывно уменьшаться с повышением температуры

$$\frac{dE_d}{dT}=-(f'-1) \cdot R,$$

где  $f'$  — число степеней свободы системы, необходимое для совершения элементарного акта диффузии. По данным Баррера и Скирроу [6] и Амеронгена [4], значение  $f'$  лежит в пределах 4–14.

Оценка вида температурной зависимости  $D$  в СКИ по зонной теории в интервале температур  $\Delta T=70^\circ$  при максимальном значении  $f'=14$  дает изменение  $E_d$  в 1,8 ккал/моль, что в 3,33 раза меньше, чем наблюдаемое нами изменение энергии активации диффузии.

Кроме того, заметим, что на температурных зависимостях коэффициента диффузии и скорости растворения твердых низкомолекулярных веществ

Таблица 2

Значения  $E_p$  и  $E_D$  (ккал/моль) серы и ГХПК в гомополимерах

Система	$E_p$	$E_D$	$E_p$	$E_D$	$\Delta E_p$	$\Delta E_D$
	выше перехода		ниже перехода			
СКИ–серы	15,0	7,8	21,0	13,8	6,0	6,0
СКИ–ГХПК	13,0	8,0	19,6	14,0	6,6	6,0
БК–серы	20,0	—	28,0	—	8,0	—
БК–ГХПК	22,8	—	33,6	—	10,8	—

в других эластомерах (полихлоропрене, СКД, СКН), по нашим данным, изломов замечено не было, а  $\Delta E_D$  в таком же интервале температур составляет  $\sim 2$  ккал/моль, т. е. соответствует изменению, предсказываемому зонной теорией.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о сильном изменении  $E_p$  и  $E_D$  в узком интервале температур вблизи  $50-55^\circ$  и подтверждают существование перехода в СКИ, и, вероятно, БК при температуре выше  $T_c$ .

Можно полагать, что этот переход в СКИ и БК по своей природе подобен описанным в литературе [7–15] релаксационным переходам —  $\lambda$ -процессу или  $T_u$ -переходу при  $T > T_c$  в аморфных полимерах. Релаксационные переходы при  $T > T_c$  были обнаружены различными методами в ПС, СКД, СКИ, ПИБ и других аморфных полимерах. Обращает на себя внимание и то, что полученные нами значения  $\Delta E_D$  и  $\Delta E_p$  близки к известным из литературы [9, 14, 15] значениям энергии активации перехода.

В настоящей работе впервые были определены значения  $D$  серы в широком интервале температур. Ранее определение  $D$  серы в СКИ было проведено только в области ниже релаксационного перехода [16] (в этой области наши данные совпадают с известными из литературы), а полученные значения  $D$  экстраполировались до температуры вулканизации, т. е. на область выше перехода. Это приводило к завышенным значениям  $D$  серы и давало основания для ошибочного вывода о том, что диффузия серы не является лимитирующим процессом при вулканизации.

На рис. 2 приведена зависимость относительного коэффициента диффузии серы в СКИ ( $D_{\text{СКИ}}/D_c$ , где  $D_c$  — коэффициент диффузии серы в сквалене) от ММ среды при последовательном переходе от низкомолекулярной жидкости к олигомерам и высокомолекулярным полимерам. Рост ММ сопровождается резким уменьшением коэффициента диффузии. Аномальный характер изменения  $D$  серы в полимере состоит в том, что когда ММ среды достигает определенного значения,  $D$  становится постоянным вне зависимости от ММ полимера. Подобная зависимость  $D$  от ММ среды была получена при исследовании диффузии жидких мономеров в полимерах [17] и объяснялась в рамках теории свободного объема.

Критическое значение ММ составляет  $(8-10) \cdot 10^3$ , что соответствует интервалу критических ММ в СКИ, начиная с которых в нем возникает флюктуационная физическая сетка [18, 19].

Характерно, что для низкомолекулярного аналога СКИ — сквалена излом на температурной зависимости  $D$  серы не наблюдается (рис. 1, a). Это свидетельствует о связи релаксационного перехода с появлением в системе флюктуационной физической сетки.

Температурные зависимости  $D$  серы в вулканизатах на основе СКИ подчиняются уравнению Аррениуса. Химические поперечные связи подавляют излом на температурной зависимости  $D$  и приводят к снижению коэффициента диффузии. Значение  $E_D$  не зависит от степени поперечного спшивания и составляет 11,5 ккал/моль.

В нашей работе установлен факт влияния очень редких сеток ( $M_c \approx 10^5$ ) на параметры диффузионного процесса. ММ сегмента СКИ составляет 300–500, что на два порядка ниже ММ между спшивками в исследованных вулканизатах. Очевидно, что столь редкая сетка не может ограничить сегментальную подвижность в СКИ, но вероятность кооперированных пере-

мещений сегментов уменьшается, а следовательно, уменьшаются значения коэффициента диффузии.

На рис. 3 приведены зависимости скорости растворения серы от степени поперечного сшивания в содержащих связи С—С и серных вулканизатах. Очевидно, что характер наблюдаемых зависимостей во всех исследованных случаях один и тот же, но при одинаковой степени поперечного сшивания скорость растворения серы в серных вулканизатах ниже, чем в вулканизатах, содержащих связи С—С.

В работе [20] также было показано, что при одной и той же степени поперечного сшивания значения  $D$  серы в серных вулканизатах ниже, чем в радиационных. Известно, что содержащие связи С—С вулканизаты ха-

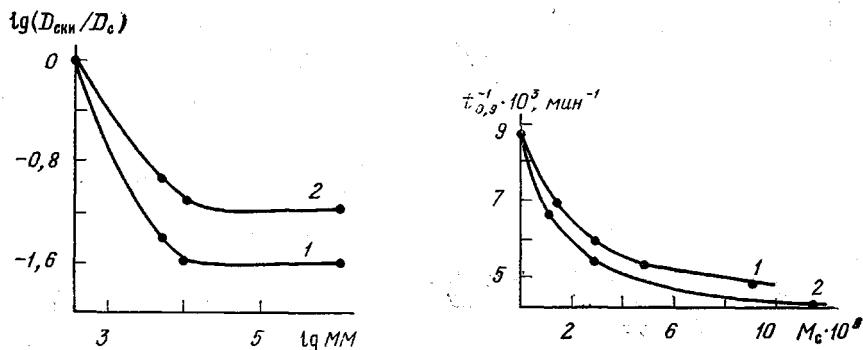


Рис. 2. Зависимость относительного коэффициента диффузии серы в СКИ от ММ полимера при 19 (1) и 70° (2)

Рис. 3. Зависимость скорости растворения серы при 70° от степени поперечного сшивания в содержащих связи С—С (1) и серных вулканизатах СКИ (2)

рактеризуются статистическим распределением поперечных связей, а серные — микронеоднородным [21]. Вероятно, микронеоднородное распределение поперечных связей оказывает большее влияние на кооперированное перемещение сегментов, чем статистическое.

В литературе практически нет данных о влиянии механической обработки эластомера на параметры диффузии в нем низкомолекулярных веществ.

Мы установили, что механическая обработка эластомера приводит к снижению  $D$  серы. При последующем хранении вальцованного полимера происходит приближение  $D$  к его значению в исходном эластомере (рис. 4).

В результате механической обработки полимера происходит относительное перемещение сегментов и их ориентация, что приводит к снижению сегментальной подвижности и, следовательно, ограничению диффузии. После устранения сдвиговых напряжений в полимере начинается процесс восстановления прежней флуктуационной структуры, что находит отражение в постепенном увеличении коэффициента диффузии низкомолекулярного вещества до исходного значения, когда структура полимера снова приходит в состояние кинетического равновесия. По увеличению  $D$  серы в вальцованном полимере при хранении можно судить о степени приближения структуры эластомера к равновесию.

Обработку данных по кинетике восстановления  $D$  серы в СКИ при разных температурах проводили по уравнению, аналогичному предложенному Бартеновым и Глухаткиной [22] для изменения вязкости ползучести эластомера в процессе молекулярного упорядочения

$$D = D_\infty + (D_0 - D_\infty) e^{-\theta/\tau},$$

где  $D_\infty$  — значение  $D$  серы в исходном СКИ;  $D_0$  — значение  $D$  серы в обработанном СКИ;  $\theta$  — время хранения;  $\tau$  — время релаксации. Это позволило определить время структурной релаксации наблюдавшегося нами процесса при различных температурах.

Значения времени релаксации процесса восстановления структуры СКИ, определенные диффузионным методом, близки к значениям времени релаксации для процесса перегрущировки и скольжения сегментов, входящих в элементы надмолекулярной структуры, полученные в работах Бартенева и Лялиной [16], и составляют величины  $\sim 10^5$  с при комнатной температуре.

На температурной зависимости времени релаксации процесса восстановления структуры (рис. 5) наблюдался излом в той же области температур, что и на температурной зависимости  $D$  серы в СКИ.

Время релаксации процесса восстановления структуры эластомера после вальцевания при  $20^\circ$  составляет 3,3 сут, а при  $120^\circ$ , т. е. при реальной

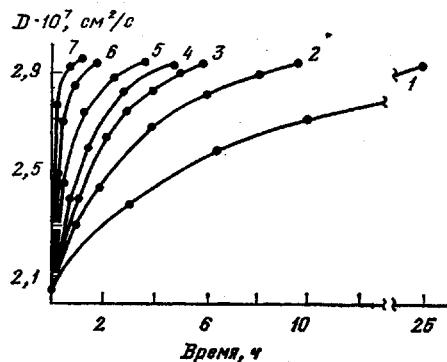


Рис. 4

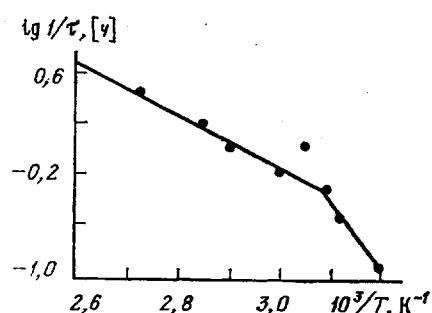


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии серы при  $60^\circ$  в СКИ, подвергнутом механической обработке, от времени термостатирования при 40 (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4), 80 (5), 95 (6) и  $110^\circ$  (7)

Рис. 5. Температурная зависимость времени релаксации  $\tau$  процесса восстановления структуры СКИ, подвергнутого механической обработке

температуре вулканизации, 10 мин, что сопоставимо с принятыми в промышленности режимами вулканизации. Полное время восстановления  $D$  серы в эластомере после вальцевания (рис. 5) при  $120^\circ$  составляет 50 мин. Очевидно, что процесс восстановления структуры эластомера после механической обработки может оказывать существенное влияние на вулкани-

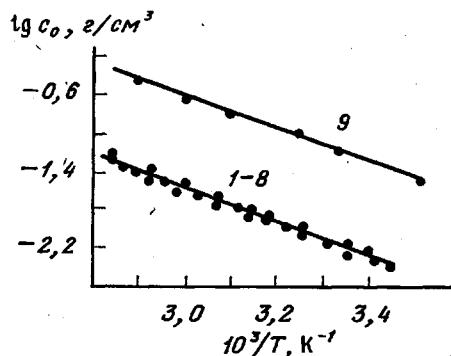


Рис. 6. Температурная зависимость равновесной растворимости серы в СКИ с различной ММ, в СКИ, подвергнутом механической обработке, в вулканизатах СКИ с различной степенью поперечного спшивания (1-8) и ГХПК в полизопрене (9). Значения молекулярных масс СКИ:  $9,7 \cdot 10^4$ ;  $4,26 \cdot 10^4$ ;  $1,2 \cdot 10^4$ ;  $1,45 \cdot 10^4$  (1);  $4,9 \cdot 10^4$  (2); ММ сквалена 410 (3). Значения  $M_c \cdot 10^{-4}$  образцов 7,75 (5); 3,7 (6); 2,1 (7); 1,1 (8). 4 - образец, подвергнутый механической обработке

зацию резиновой смеси. Это обстоятельство следует учитывать при выборе режимов вылежки резиновых смесей перед вулканизацией.

На рис. 6 приведена температурная зависимость равновесной растворимости серы в образцах СКИ с различной ММ и различной степенью поперечного спшивания. Очевидно, что равновесная растворимость серы в полимере не зависит от степени поперечного спшивания (имеются в виду слабо спицкие вулканизаты, когда химическая природа полимера не меняется). Равновесная растворимость, выраженная в весовых и объемных процентах, не зависит от ММ полимера и определяется только природой растворяющей среды. Это подтверждается данными по растворимости серы в алифатиче-

ских жидкостях (сквалене, гексане) и БК с малой степенью непредельности [23]. Механическая обработка не оказывает влияния на С<sub>0</sub> серы. На температурных зависимостях С<sub>0</sub> серы и ГХПК и СКИ (рис. 6) не сказывается также высокотемпературный релаксационный переход, проявляющийся на температурной зависимости коэффициента диффузии.

Все перечисленные факторы (ММ полимера, степень поперечного спиривания, механическая обработка) влияют на структурную организацию аморфного полимера (которая, как известно [8, 19], имеет флуктуационный кинетический характер) и оказывают влияние на кинетическую характеристику системы — коэффициент диффузии низкомолекулярных веществ, не влияя на термодинамическую характеристику системы — их равновесную растворимость.

Авторы благодарят А. Е. Чалых за участие в обсуждении результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Туторский И. А., Юровская И. С., Гришин Б. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 24, № 1, с. 25.
2. Гришин Б. С., Туторский И. А., Погапов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.
3. Юровская И. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1979.
4. Amerongen G. J. Rubber Chem. and Technol., 1964, v. 37, № 5, p. 1065.
5. Barrer R. M. Trans. Faraday Soc., 1943, v. 39, № 3, p. 237.
6. Barrer R. M., Skirrow G. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 4, p. 549.
7. Бойер Р. В книж.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 305.
8. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 48, 157.
9. Сидорович Е. А., Марей А. И., Гаштольд Н. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1333.
10. Duda J. L. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 3, p. 675.
11. Stadnicki S. L., Gillham J. K., Boyer R. F. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 5, с. 1245.
12. Glandt C. A., Toh H. K., Gillham J. K., Boyer R. F. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 5, p. 1277.
13. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Шумский В. Ф. В книж.: Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970, с. 206.
14. Тюленев А. И., Константинов П. П., Чижик А. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1073.
15. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 368.
16. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия, 1976, с. 357.
17. Чалых А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 3, с. 215.
18. Аскадский А. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2293.
19. Привалко В. П. В книж.: Структурные особенности полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, с. 3.
20. Горяев В. М., Чалых А. Е., Шуманов Л. А. В книж.: Тез. докл. III Всес. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Рига: Зиннатне, 1977, с. 137.
21. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978, с. 286.
22. Бартенев Г. М., Глухаткина Л. Г. Механика полимеров, 1969, № 6, с. 970.
23. Юровская И. С., Туторский И. А., Гришин Б. С., Ильина Е. А. Химия и технология органических производств, 1978, т. 8, № 1, с. 84.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
7.IV.1982

#### STUDY OF RELAXATIONAL PROPERTIES OF ELASTOMERS BY DIFFUSIONAL METHOD

*Yurovskaya I. S., Grishin B. S., Tutorskii I. A.*

Summary

The high-temperature relaxational transition in polyisoprene and butyl rubber has been studied by diffusional method. With increasing of MM of a polymer up to some critical value the coefficient of diffusion of solid low-molecular compound is quickly decreased and after attaining of critical value of MM stays constant. The very thin network of cross bonds depresses the high-temperature transition and decreases the coefficient of diffusion. The mechanical treatment results in irreversible decrease of the coefficient of diffusion. The values of relaxation time of reconstruction of polymer structure after mechanical treatment are estimated from diffusional data.