

**ПРИРОДА ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ ПО ДАННЫМ
РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Барченев Г. М., Ботуров К.

Введение активных наполнителей, как известно [1—3], приводит к двум новым релаксационным α' - и φ -переходам (рис. 1). Природа α' -процесса релаксации объясняется сегментальной подвижностью в связанной на наполнителе части полимера (адсорбированный или межфазный слой полимера). Медленный φ -процесс релаксации объясняется тепловой подвижностью частиц наполнителя в полимерной матрице [4, 5].

В предыдущей работе [6] исследовали процессы химической релаксации в бутадиен-метилстирольном сополимере СКМС-30 методами релак-

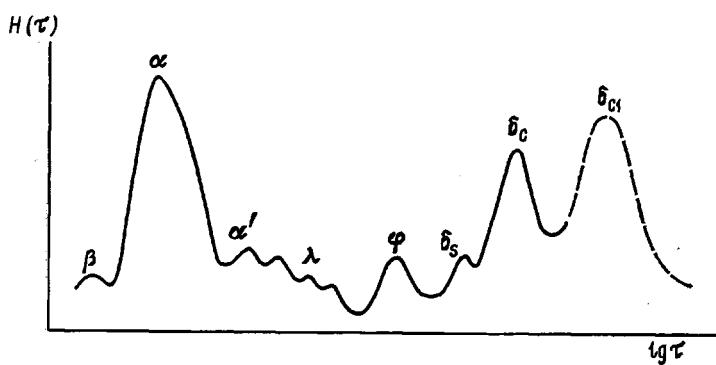


Рис. 1. Типичный непрерывный спектр времен релаксации наполненного эластомера

сационной спектрометрии (РС) и масс-спектрометрического термического анализа (МТА). По данным МТА у СКМС-30 обнаружены два процесса химической релаксации. Первый, δ_c -процесс химической релаксации, связан с распадом слабых связей С—С в полимерной цепи с энергией активации 130—140 кДж/моль, а второй, δ_{c1} -процесс химической релаксации,— с распадом прочных связей С—С в полимерной цепи с энергией активации 270—280 кДж/моль. Данные РС по энергии активации δ_c -процесса химической релаксации хорошо согласуются с энергией активации того же процесса, полученной из данных МТА (табл. 1). Оба независимых метода, таким образом, дают практически для δ_c -процесса химической релаксации одно и то же значение энергии активации.

Переход δ_{c1} принципиально не наблюдается методами РС. Поэтому данные об энергии активации δ_{c1} перехода дает только метод МТА. Это объясняется тем, что после распада слабых связей С—С в полимерных цепях сам исходный полимер прекращает свое существование в результате химического распада и большая часть массы образца испаряется. В соответствии с этим на непрерывном спектре времен релаксации (рис. 1) δ_{c1} -процесс релаксации условно изображен штриховой линией (β -мелко-масштабный процесс релаксации ниже температуры стеклования; α -процесс, связанный с сегментальной подвижностью в полимерной матрице (стеклование); α' -процесс, связанный с сегментальной подвижностью связанного полимера на активном наполнителе; λ -группа медленных физических процессов в полимерной матрице; φ -процесс, связанный с тепловой

подвижностью частиц активного наполнителя; δ_s -процесс химической релаксации, связанный с распадом серных поперечных связей вулканизата; δ_{c1} -процесс химической релаксации, связанный с распадом слабых C—C связей в полимерных цепях; δ_{c1} -процесс химической релаксации, связанный с распадом прочных связей C—C после распада полимерных цепей).

Таблица 1

Энергии активации химических процессов релаксации ненаполненного и наполненного эластомера СКМС-30

Процессы распада химических связей	Эластомер	Энергия активации, кДж/моль	
		по данным РС	по данным МТА
δ_c	Ненаполненный	143	130–140
	Наполненный	143	146 (окисленный образец)
δ_{c1}	Ненаполненный	—	270–280
	Наполненный	—	300

Цель данной работы — сопоставление данных РС с результатами исследований химических процессов релаксации в наполненном 20 об.% техуглерода ПМ-100 эластомере СКМС-30 методом МТА.

Исследовали спицкий наполненный бутадиен-метилстирольный эластомер марки СКМС-30 АРКМ-15, содержащий 2 вес. ч. серы, 1,5 вес. ч. альтакса, 0,3 вес. ч. дифенилгуанидина, 5 вес.ч. оксида цинка, 2 вес.ч. стеариновой кислоты и 50 вес.ч. техуглерода марки ПМ-100 на 100 вес.ч. эластомера. Поперечное спшивание проводили в оптимуме при 143° в течение 90 мин.

Данные, полученные методом МТА, приведены на рис. 2. Для ненаполненного эластомера наблюдаются два максимума с температурами 374 и 440° (кривая 1). Первый максимум относится к δ_c -процессу, а второй к δ_{c1} -процессу химической релаксации.

В наполненном эластомере наблюдаются четыре максимума (кривая 2) при 380, 423, 450 и 476°. Из них первый и третий пик, по-видимому, относятся к этим же δ_c - и δ_{c1} -процессам, так как их температуры для ненаполненного и наполненного СКМС-30 практически совпадают. Так, например, температуры δ_c -перехода ненаполненного и наполненного эластомера соответственно равны 374 и 380°, а температуры δ_{c1} -перехода соответственно 440 и 450°.

Можно предполагать, что δ_c -пик в наполненном полимере расщепляется на δ_c - и δ'_c -пики, а второй — δ_{c1} -пик — на δ_{c1} - и δ'_{c1} -пики. Для второго максимума (δ_c -процесс) температура перехода 423, а для δ_{c1} -процесса 476°. Эта ситуация с расщеплением химических процессов релаксации напоминает расщепление α -процесса релаксации в наполненном эластомере на α - и α' -максимумы (рис. 1). Известно [1, 2], что α -процесс — это процесс замораживания сегментальной подвижности в свободном полимере, а α' — процесс замораживания сегментальной подвижности в связанном полимере на наполнителе (в межфазных слоях). Кинетическими единицами в обоих случаях являются сегменты. Это подтверждается тем, что предэкспоненциальный коэффициент B_i в уравнении Больцмана — Арениуса $\tau_i = B_i \exp(U_i/kT)$ одинаков и равен $5 \cdot 10^{-12}$ с для α - и α' -процессов, но энергия активации α' -процесса релаксации $U_{\alpha'}$ больше, чем U_{α} . Это связано с тем, что сегментальная подвижность в связанной части полимера затруднена по сравнению с молекулярной подвижностью в свободной части полимера.

По-видимому, аналогичная ситуация наблюдается и для химических процессов релаксации. Распад связей С–С в свободной части полимера протекает быстрее, чем в связанной. Соответственно этому наблюдаются два пика δ_c -процесса и два пика δ_{c1} -процесса химической релаксации (рис. 2). В результате возникает мультиплетность релаксационных переходов, относящихся к одному и тому же типу релаксационного процесса. Из данных Кузьминского с сотр. [7] известно, что термоокислительный процесс, протекающий при старении полимеров, в наполненных эластомерах протекает медленнее, чем в ненаполненных. Вероятно, это явление,

Рис. 2

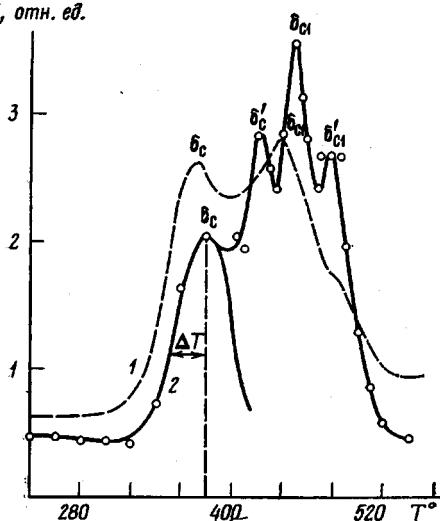


Рис. 3

Рис. 3

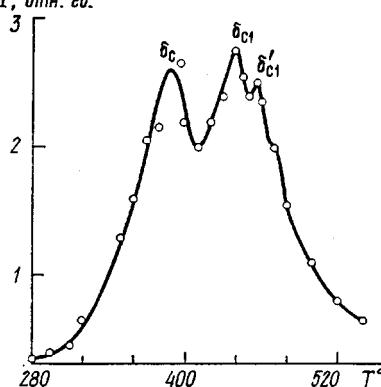


Рис. 2. Масс-термограмма спицового эластомера СКМС-30 без наполнителя (1) и наполненного 20 об. % техуглерода ПМ-100 (2). $\Delta T = T_m - T_{0,5}$

Рис. 3. Масс-термограмма спицового и наполненного эластомера СКМС-30, окисленного при 200° в течение 6 ч

как и наблюдавшиеся нами расщепления химических процессов релаксации, объясняются тем, что структура адсорбированного межфазного слоя полимера отличается от структуры основной полимерной матрицы наполненного эластомера. Более плотная и упорядоченная аморфная структура межфазного слоя затрудняет скорость распада слабых и прочных связей С–С и увеличивает соответственно энергию активации их распада. Среди методов масс-спектрометрии одним из распространенных является пиролитический метод [8]. Для анализа механизмов химического распада полимеров наиболее информативен МТА.

В предположении, что распад исследуемого полимера происходит по реакциям первого порядка, рассчитаны энергии активации (в кДж/моль) по формуле Киссенджера [8, 9]

$$U = 12,4 \frac{T_m \cdot T_{0,5}}{T_m - T_{0,5}}, \quad (1)$$

где T_m — температура соответствующего максимума на масс-термограмме (рис. 2); $T_{0,5}$ — температура, соответствующая полуширине максимума (масс-спектрометрических линий). Для наполненного эластомера предэкспоненциальный коэффициент B_i для всех четырех процессов химической релаксации одинаков, так как кинетической единицею во всех этих процессах являются атомы углерода, и B_i по физическому смыслу представляет собой период колебаний атома углерода в полимерной цепи. Согласно работам [10, 11], $B_i = 3,3 \cdot 10^{-14}$ с, что хорошо совпадает с данными

ИК-спектроскопии для периода колебаний связей С—С в полимерах. В табл. 1 приведены данные об энергиях активации исследуемых процессов, полученных методом релаксационной спектрометрии и масс-спектрометрического термического анализа. Энергия активации по данным МТА определена по формуле (1). Из-за частичного перекрытия максимумов энергии активации для δ_c и δ_{c_1} не могут быть определены достаточно точно. Но приближенная оценка показывает, что энергия активации δ_c процесса химической релаксации больше энергии активации δ_{c_1} -процесса

Таблица 2

Сравнение температур пиков на масс-термограммах наполненного СКМС-30 до и после термоокисления

Максимум	T°		Максимум	T°	
	до окисления	после окисления		до окисления	после окисления
δ_c	380	388	δ_{c_1}	450	455
δ_{c_1}'	423	435	δ_{c_1}'	476	474

на 20 кДж/моль, а энергия активации δ_{c_1}' -процесса больше энергии активации δ_{c_1} -процесса на 25 кДж/моль. Одной из причин существования слабых связей С—С является химическое действие кислорода. Окисленные связи С—С в полимерных цепях имеют меньшую прочность, чем неокисленные [7].

Для подтверждения этого предположения нами проведен опыт с термоокисленными образцами исследуемого эластомера. Оказывается, что выдержка наполненного полимера при 200° в течение 6 ч приводит к усилению первых двух пиков δ_c и δ_{c_1}' и практическому исчезновению пиков δ_{c_1} и δ_{c_1} ' (рис. 3). Эти данные свидетельствуют о том, что в результате окисления полимера число слабых связей возрастает. В табл. 2 приведены температуры максимумов на рис. 2 и 3. Видно, что окисление практически не смещает температуры соответствующих химических процессов распада.

Таким образом, данные МТА для ненаполненного и наполненного сополимера СКМС-30 приводят к выводу о существовании в цепях сополимера двух типов связей С—С — слабых и сильных, которым соответствуют две масс-спектрометрических линии на масс-термограмме.

ЛИТЕРАТУРА

- Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
- Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М. Коллоидн. ж., 1978, т. 140, № 1, с. 3.
- Бартенев Г. М., Горелова И. Л. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2110.
- Bartenew G. M. Plaste und Kautschuk, 1982, Bd. 29, № 3, S. 152.
- Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1836.
- Бартенев Г. М., Ботуров К., Журавлев Л. Т. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 1, с. 69.
- Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирличев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия, 1976.
- Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.
- Kissenger H. E. Anal. Chem., 1957, v. 29, № 10, p. 1702.
- Бартенев Г. М., Ботуров К., Ревякин Б. И., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 309.
- Bartenew G. M., Rewjakin B. I., Ljalina N. M., Boturow K. Plaste und Kautschuk, 1982, B, 29, № 11, S. 647.

Институт физической
химии АН ССР

Поступила в редакцию
24.II.1983