

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
2. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Berlin: Verlag von J. Springer, 1932, B. 9, S. 350.
3. Лебедев Б. В., Литагов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
4. Мартыненко Л. Я., Рабинович И. Б., Овчинников Ю. В., Маслова В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 847.
5. Kelley K. K., Parks G. S., Huffman H. M. J. Phys. Chem., 1929, v. 33, № 11, p. 1802.
6. Мочалов А. Н., Рабинович И. Б., Урьяш В. Ф., Хлюстова Т. Б., Михайлов Б. М. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1981, с. 16.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском госуниверситете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
12.VI.1984

THERMODYNAMICS OF MIXTURES OF CELLULOSE DIACETATE WITH DIMETHYLPHthalate

Zarudaeva S. S., Pet'kov V. I., Rabinovich I. B., Kir'yanoV K. V.

Summary

The thermodynamic functions of mixing of cellulose diacetate with dimethylphthalate have been calculated from calorimetric data. The thermodynamic compatibility of the polymer with the plasticizer was determined by two methods. The glass transition of mixtures was described in all the region of components ratios. The conditions of crystallization of dimethylphthalate in the mixture with cellulose diacetate were determined.

УДК 541.64:539.199:546.22

ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В СЩИТЫХ *цис*-ПОЛИИЗОПРЕНАХ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИСУТСТВИЕМ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОЙ СЕРЫ

Барченев Г. М., Карасев М. В.

Методами релаксационной спектроскопии исследовали переходы в линейном и сшитом НК с различным содержанием серы. Обнаружили существование трех релаксационных переходов, связанных с присутствием химически связанной серы.

В эластомерах, сшитых серой, большая часть серы образует химические поперечные полисульфидные связи (мостичная химически связанный сера) [1]. Однако часть серы присоединяется внутримолекулярно, замыкая концы полисульфидной цепочки на участке одной и той же макромолекулы (немостиальная химически связанный сера). Мостиальная сера образует поперечные химические связи (узлы химической сетки). Немостиальная сера, обладающая электрическим дипольным моментом, может образовывать диполь-дипольные поперечные связи (узлы молекулярной сетки). Следует ожидать, что в сшитых эластомерах по сравнению с исходными линейными эластомерами будут наблюдаться как химический процесс релаксации δ_s , связанный с распадом поперечных химических связей, так и физический процесс релаксации, связанный с распадом диполь-дипольных поперечных связей (λ_s -процесс). Если δ_s -процесс наблюдался в прежних работах [2-6], то λ_s -процесс не наблюдался, и доказательство его существования представляет интерес для релаксационной спектрометрии.

Цель настоящей работы состоит в выяснении существования и природы релаксационных переходов, связанных с присутствием в сшитом эластомере (на примере *цис*-полиизопрена) химически связанный серы.

Исследовали линейный и сшитый НК с содержанием химически связанный серы от 0 до 10%. Вулканизацию НК проводили в оптимуме по стандартной рецептуре. Исследование релаксационных спектров проводили как методом релаксации напряжения, так и динамическим методом (метод свободных затухающих колебаний) на крутильных маятниках двух типов (горизонтальном и вертикальном обратном маят-

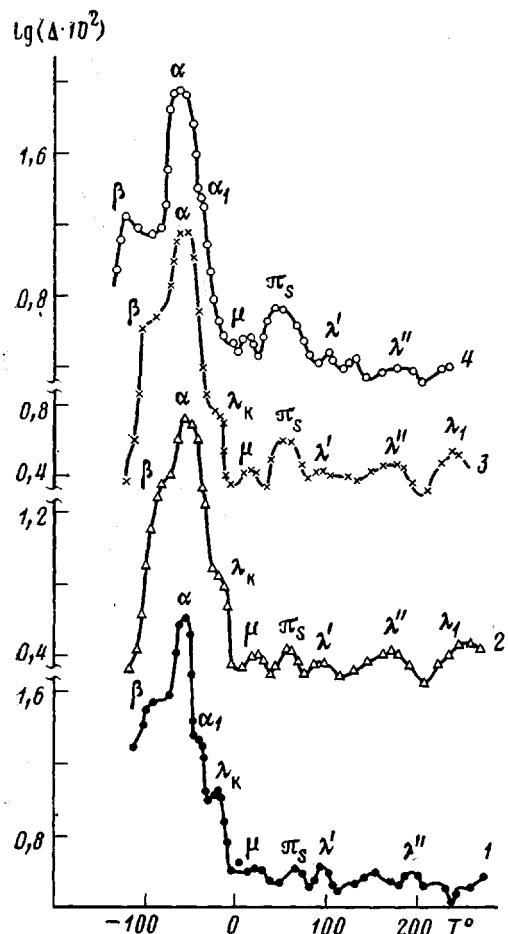


Рис. 1

Рис. 1. Низкотемпературные спектры внутреннего трения, полученные методом свободных затухающих колебаний для НК с содержанием химически связанный серы 1 (1), 3 (2), 5 (3) и 10% (4). Частота 2,1–2,3 Гц

Рис. 2. Зависимости между логарифмом времени релаксации μ -процесса релаксации (1) и π_s -процесса релаксации (2) и обратной абсолютной температурой

Рис. 3. Высокотемпературные спектры внутреннего трения для линейного НК (1) и спицых образцов, содержащих 1% (2) и 10% S (3). Частота 2,1–2,3 Гц

никах). Логарифмический декремент затухания Δ определяли с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$.

Выше температуры стеклования (α -максимума) наблюдается три группы релаксационных процессов: быстрые физические релаксационные процессы в области температур, примыкающих к стеклованию, обозначенных нами как λ_k , μ и π_s ; медленные физические процессы релаксации λ -переходы [4–7], наблюдаемые в области средних температур; химические процессы релаксации (δ -процессы) в области высоких температур.

Температуры релаксационных переходов спицых CH_2 -полиизопренов при частоте $v=2,1\text{--}2,3$ Гц (горизонтальный крутильный маятник)

Переходы	B_i , с ($\pm 10\%$)	$U_i \pm 1$, кДж/моль	Температуры переходов $T_{i \pm 2^\circ}$ при содержании серы, %				
			0	1	3	5	10
μ	$1,7 \cdot 10^{-10}$	49	27	24	22	17	15
π_s	$1,15 \cdot 10^{-11}$	60	—	65	60	55	50
δ_{S_1}	$6,7 \cdot 10^{-14}$	119	—	265	250	255	270
δ_{S_2}	$6,7 \cdot 10^{-14}$	126	—	287	278	305	295

Примечание. B_i и U_i приведены для образца с 3% S.

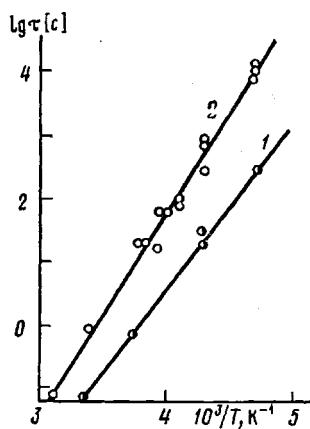


Рис. 2

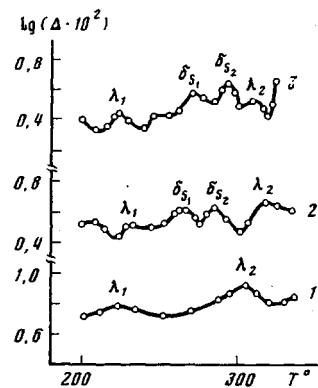


Рис. 3

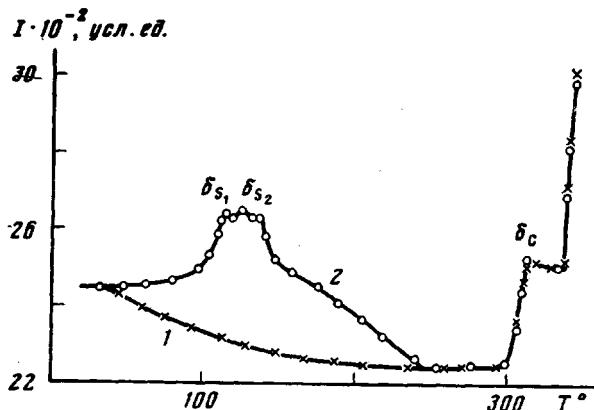


Рис. 4

Рис. 4. Масс-термограммы линейного цис-полиизопрена (1) и спицтого 3% S образца (2) при скорости нагревания 10 град/мин

Рис. 5. Зависимости логарифма времени релаксации процессов δ_{s_1} (1), δ_{s_2} (2) и δ_c (3) от обратной абсолютной температуры

Группу λ -переходов (в исследуемом полимере их наблюдается шесть) достаточно подробно изучали и для других эластомеров [4–7], поэтому основное внимание в этой работе обращали на низкотемпературную и высокотемпературную группы процессов релаксации.

На рис. 4 приведены спектры внутреннего трения, а в таблице температуры переходов T_i , соответствующие температурам максимумов для спицтых эластомеров.

При -25° наблюдается λ_k -максимум, не указанный в таблице. Его природа выяснена в предыдущих работах [8, 9] и объяснена кристаллизацией в области температуры максимальной скорости кристаллизации. Из данных рис. 4 видно, что λ_k -максимум хорошо выражен в образце с 1% S и практически не наблюдается для густой химической сетки с 10% S.

Следующие за λ_k максимумы μ и π_s в прежних наших работах наблюдались [4–7, 10], но их происхождение не выяснено. Из спектров времен релаксации, полученных методом релаксации напряжения (длительные изотермы релаксации), определены наивероятные (по максимумам) значения времен релаксации для μ - и π_s -процессов. Из зависимостей $\lg \tau_i$ от $1/T$ (рис. 2) определены энергии активации и предэкспоненты B_i в уравнении Больцмана – Аррениуса для μ -процесса и π_s -процесса (таблица).

Как видно, с увеличением содержания серы высота μ -максимума не меняется, а π_s -максимум возрастает. Это свидетельствует о том, что именно π_s -процесс релаксации связан с диполь-дипольными взаимодействиями немостичных полисульфидных групп. Энергия активации π_s -процесса $U_i = 60$ кДж/моль, что значительно больше энергии активации λ -процессов (34 кДж/моль), но значительно меньше энергии распада химических связей S–S в сульфидных химических узлах (126 кДж/моль). Следовательно, природа π_s -процесса аналогична уже известному μ -процессу релаксации в бутадиен-нитрильных эластомерах [7], объясненному распадом диполь-дипольных поперечных связей, образованных взаимодействием CN-групп ($U_i \sim 90$ кДж/моль).

Процесс μ -релаксации практически не зависит от содержания серы, и можно предположить, что он связан с распадом локальных поперечных ван-дер-ваальсовых взаимодействий между боковыми группами CH_3 в цепях цис-полиизопрена.

Расчет температур переходов по формуле [4, 6, 7]

$$T_i = \frac{U_i}{2,3k} \left[\lg \frac{c_i}{2\pi\nu B_i} \right]^{-1} \quad (1)$$

дает возможность сравнить данные по релаксации напряжения с данными спектров внутреннего трения для образцов с 3% S. Для спектра, полученного на горизонтальном крутильном маятнике ($\nu = 2,1$ Гц), для μ -перехода $T_i = 22^\circ$, а для π_s -перехода $T_i = 60^\circ$. Расчет дает соответственно 24 и 50° . Для спектра, полученного на вертикальном обратном крутильном маятнике ($\nu = 0,2$ Гц), для μ -перехода $T_i = -4^\circ$, а для π_s -перехода $T_i = 32^\circ$. Расчет дает соответственно -7 и 20° . В известной работе [10] для НК с 1,5% S наблюдали на спектре внутреннего трения ($\nu = 1–2$ Гц) несколько максимумов выше T_c : при 25, 65, 175 и, по-видимому, несколько выше 220° . Первые две температуры относятся к μ - и π_s -переходам и практически совпадают с нашими данными для системы с 1% S (таблица). Последние две температуры, по-видимому, соответствуют в нашем обозначении переходам λ'' ($T_i = 170^\circ$) и λ_1 ($T_i = 230^\circ$) (рис. 1).

Спектры внутреннего трения при высоких температурах (рис. 3) показывают

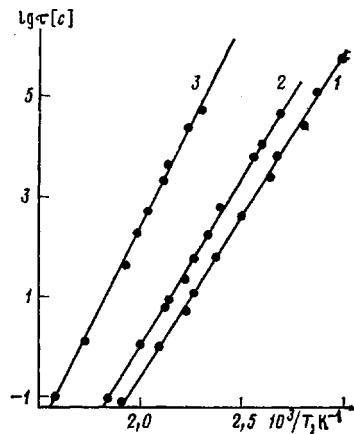


Рис. 5

появление в спичных образцах двух близко расположенных новых максимумов δ_{S_1} и δ_{S_2} . С увеличением содержания серы эти максимумы проявляются более четко.

Результаты исследований методом масс-спектрометрического термического анализа позволяют уточнить природу δ_S -процессов релаксации. На рис. 4 представлена температурная зависимость общего ионного потока при деструкции линейного и спичного СКИ на масс-спектрометре. Видно, что процесс, наблюдаемый в области 120–150°, расщепляется на два δ_{S_1} и δ_{S_2} , что соответствует спектрам внутреннего трения. Так как эти релаксационные переходы не наблюдаются в линейном эластомере, их следует отнести к распаду поперечных серных связей.

Из данных по релаксации напряжения при высоких температурах (рис. 5) приведены зависимости дискретных времен релаксации процессов δ_{S_1} , δ_{S_2} и δ_C от обратной температуры, а в таблице приведены соответствующие значения энергий активации U_i и предэкспонент B_i . Значение $B_i = 6,7 \cdot 10^{-14}$ с для δ_{S_1} - и δ_{S_2} -процессов характерно для δ_S -процессов всех эластомеров, спичных серой [5, 6, 11]. Однако в этих работах расщепление δ_S -процесса не наблюдалось и значение энергии активации было единственным и равным $U_i = 126$ кДж/моль.

Расщепление δ_S -процесса релаксации у *cis*-полиизопренов можно объяснить существованием двух аморфных структурных состояний. Так, в области стеклования в ряде работ наблюдали два перехода, которые связывали с существованием двух аморфных структур с различными конформационными состояниями или двух фаз, образованных низко- и высокомолекулярными компонентами полимера. В работе [12] показано, что НК и СКИ-3 имеют две температуры плавления, что соответствует образованию кристаллов как с параллельной, так и со складчатой укладкой цепей. Следовательно, и до кристаллизации в полизопренах существуют когерентные области с разной укладкой цепей, что может приводить к двум температурам стеклования и к расщеплению других процессов релаксации. Энергии активации δ_{S_1} - и δ_{S_2} -процессов (таблица) различаются всего на 7 кДж/моль.

Расчет температур этих переходов по формуле (1) приводит к следующим результатам: 246 и 277°, а эксперимент дает соответственно 250 и 278°. Таким образом, имеется хорошее соответствие между расчетом по данным B_i и U_i (релаксация напряжения) и экспериментальными данными из спектра внутреннего трения (для 3% S).

На рис. 5 приведены результаты и для δ_C -процесса релаксации, обусловленного распадом слабых C–C-связей в полимерных цепях, с энергией активации $U_i = -153 \pm 2$ кДж/моль и $B_i = 3,2 \cdot 10^{-14}$ с, что согласуется с результатами исследований других эластомеров [5, 6, 11]. В работе [13] исследовали энергию активации (масс-спектрометрическим методом) выхода отдельных продуктов пиролиза НК. Для продуктов C_6H_6 , $U_i = 146 \pm 13$ кДж/моль, а для продуктов C_5H_8 и $C_{11}H_{15}$, $U_i = -159 \pm 13$ кДж/моль. Совпадение этих результатов с нашими данными для энергии активации подтверждает, что мы имеем дело в δ_C -процессе с распадом слабых C–C-связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1972. 392 с.
2. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1965. 322 с.
3. Догадкин Б. А., Тарасова З. Н. Докл. АН СССР, 1952, т. 85, № 5, с. 1069.
4. Бартенев Г. М., Ботуров К., Ревякин Б. И., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 309.
5. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1835.
6. Бартенев Г. М., Ревякин Б. И., Лялина Н. М., Ботуров К. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 511.
7. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
8. Айазов А. Б., Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В., Легидов М. Х. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 73.
9. Бартенев Г. М., Карапев М. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 582.
10. Schmieder K., Wolf K. Kolloid. Z., 1953, B, 134, № 2, S. 149.
11. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 567.
12. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чербунина Г. Д., Гармашов Е. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 774.
13. Хабибуллоев Х., Сайдов Д. Каучук и резина, 1978, № 3, с. 41.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
21.IX.1984

RELAXATION PROCESSES IN CROSSLINKED *cis*-POLYISOPRENES RELATED WITH THF PRESENCE OF CHEMICALLY BINDED SULFUR

Bartenev G. M., Karasev M. V.

Summary

The transitions in linear and crosslinked natural rubber with various content of sulfur have been studied by relaxational spectroscopy methods. Three relaxational transitions related with the presence of chemically binned sulfur were observed.