

УДК 541.64:532.73

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАСТВОРЕНИЯ ГЕКСАХЛОР-*n*-КСИЛОЛА В ДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

Соколова Л. В., Воронова Г. А.

Введение молекулярно растворенного гексахлор-*n*-ксилола в диеновые эластомеры приводит к увеличению скорости растворения серы и ее коэффициента диффузии, как результат изменения конформации макроцелей в результате образования комплекса между гомополимером и добавкой. Методами светорассеяния и вискозиметрии показано, что аналогичные конформационные превращения происходят в растворе диеновых эластомеров, содержащих ту же добавку.

Ранее диффузионным методом было показано, что гексахлор-*n*-ксилол (ГХК) обладает необычно высокой равновесной растворимостью C_0 в диеновых эластомерах — *цис*-1,4-ПИ (СКИ) и *цис*-1,4-полибутадиене (СКД) [1]. При этом в широкой области концентраций ≤ 10 вес.% отсутствует концентрационная зависимость коэффициента диффузии D ГХК, что, возможно, обусловлено определенной конформационной перестройкой матрицы эластомера в результате протекания реакции комплексообразования между молекулами ГХК и двойными связями эластомера. Кинетика химических реакций, протекающих в полимерной матрице, в частности комплексообразование, вулканизация и т. п., находится в прямой зависимости от ее структуры и интенсивности молекулярного движения в полимерах.

В связи с этим представляло интерес рассмотреть особенности растворения ГХК в структурно-неоднородных диеновых эластомерах. В качестве молекулярного зонда полимерной матрицы, содержащей молекулярно растворенный ГХК, использовали серу — вещество, обладающее низкой растворимостью в диеновых эластомерах и являющееся индифферентным к ним в исследованной нами температурной области 30—80°.

Применили СКД марки «Карифлекс ВР-11» с $M_v = 2,03 \cdot 10^5$, СКИ марки «Карифлекс ИР-305» с $M_v = 1,04 \cdot 10^6$ (СКИ-I) и «Америпол» с $M_v = 1,9 \cdot 10^6$ (СКИ-II) и СКИЛ с $M_v = 8,9 \cdot 10^5$ и ММР~1,1, а также полихлоропрен марки «Бутахор МС-10» и бутадиен-нитрильные эластомеры: СКН-18М, СКН-26М и СКН-40М с $M_v = 10^5$, предварительно очищенные переосаждением из соответствующих растворов метиловым спиртом. Содержание нитрилакриловых звеньев в СКН-18, СКН-26 и СКН-40 составляло 19,5, 30 и 38 вес.% соответственно, по данным элементного анализа. ГХК очищали перекристаллизацией из раствора в серном эфире. Серу и сантокюр очищали двукратной кристаллизацией из раствора в бензоле. Канальное соединение ГХК и тиомочевины мольного состава 1:3 получено по методике [2]. Введение низкомолекулярных веществ в эластомеры проводили на лабораторных микровальцах.

Скорость растворения серы в эластомерах, предварительно прогретых при 60° в течение 2 ч, определяли диффузионным методом. Скорость растворения $\tau_{0,9}^{-1}$ характеризовали обратной величиной времени, за которое растворяется 10% вещества. Ошибки метода $\pm 5\%$.

Вязкость расплавов эластомеров определяли на приборе МВ-2 при 70°. Вязкость разбавленных растворов полимеров измеряли при 25° на модифицированном вискозиметре Бишофса. Светорассеяние растворов СКИЛ, содержащих ГХК, измеряли при 25° на фотоэлектрическом нефелометре «Sofica» по описанной ранее методике¹ [3].

Кристаллический ГХК, предварительно введенный в диеловые эластомеры (СКД, СКИ, ПХ и СКН), способствует росту скорости растворения серы (основного вулканизующего агента), что обусловлено увели-

¹ Измерения светорассеяния растворов выполнены в НИФХИ им. Л. Я. Карпова Изюмниковым А. Л.

чением ее коэффициента диффузии. В случае бутадиенсодержащих эластомеров скорость растворения серы и ее D резко увеличиваются при введении ГХК в количестве до 0,5 вес.% (рис. 1). При дальнейшем увеличении содержания ГХК в эластомере вплоть до 1,5 вес.% скорость растворения серы и ее D практически не изменяются. В рассмотренном ряду эластомеров наибольшее увеличение значения D серы наблюдается в случае СКД. Так, при введении 0,4 вес.% ГХК значение D серы увеличивается в 3 раза. По мере уменьшения содержания бутадиеновых двойных связей в ряду бутадиен-нитрильных эластомеров прирост значений D серы уменьшается (рис. 1). Характер этой зависимости соответствует характеру зависимости D серы [3], альтакса [4] и дифенилганидина [5] от состава СКН в области температур ($\leq 85^\circ$) ниже структурного перехода, обусловленного размягчением акрилонитрильной фазы сополимера (T_c , 90° [6]). Равновесная растворимость серы в СКН, содержащих до 10 вес.% ГХК, практически не изменяется. Нелинейный характер концентрационной зависимости скорости растворения серы и значений ее D свидетельствует о том, что молекулы ГХК распределяются исключительно в бутадиеновой части матрицы сополимера, не проникая внутрь застеклованной акрилонитрильной фазы. Другими словами, сложный характер структурной неоднородности бутадиен-нитрильных сополимеров не изменяется при введении ГХК.

Следует отметить, что введение ГХК приводит также к снижению вязкости расплавов эластомеров СКД и СКН, что свидетельствует о протекании определенной конформационной перестройки макроцепей под действием ГХК, сопровождающейся изменением свободного объема полимерной матрицы (рис. 2).

В рассмотренном ряду диеновых эластомеров особое место занимают НК и СКИ: концентрационная зависимость скорости растворения серы в полизопренах, содержащих молекулярно растворенный ГХК, имеет сложный характер с максимумом в интервале 0,2–0,3 вес.% ГХК в области температур $\leq 70^\circ$ (рис. 3). Концентрационная зависимость скорости растворения серы в НК и СКИ обусловлена экстремальным характером изменения значений ее D с ростом концентрации ГХК.

Следует отметить, что молекулярно растворенная сера в количестве до 1,5 вес.% во всех рассмотренных диеновых эластомерах не оказывает влияния на скорость растворения ГХК и его D и C_0 , что косвенно подтверждает возможность конформационной перестройки полимерной матрицы под действием ГХК.

Специфичность влияния ГХК на структуру НК и СКИ хорошо видна из данных рис. 3. Так характер концентрационной зависимости скорости растворения серы упрощается в присутствии механической смеси ГХК – тиомочевина мольного состава 1:3. Заметим, что тиомочевина или канальчное соединение ГХК с тиомочевиной мольного состава 1:3 практически не влияют на скорость растворения серы. Аналогично изменяется характер концентрационной зависимости скорости растворения серы в НК с ростом содержания ГХК в случае предварительного введения уротропина в количестве 1 вес.%. Экстремальный характер концентрационной зависимости скорости растворения серы и ее коэффициента диффузии в СКИ, содержащем 1 вес.% молекулярно растворенного ГХК, сохраняется при введении сульфенамида. Однако если в СКИ содержится только 0,3 вес.% ГХК, то с ростом содержания сульфенамида в объеме полимера наблюдается понижение скорости растворения серы и ее коэффициента диффузии (рис. 3).

Таким образом, введение ГХК непосредственно в связанном состоянии (канальчное соединение ГХК и тиомочевины) или связывание молекул ГХК молекулами амина – тиомочевины или амида – сульфенамида в полимерной матрице в виде донорно-акцепторного комплекса или в результате химической реакции, например, с дифенилганидином (рис. 3), приводит к изменению характера концентрационной зависимости скорости растворения серы и ее коэффициента диффузии в НК и СКИ, содержащих ГХК.

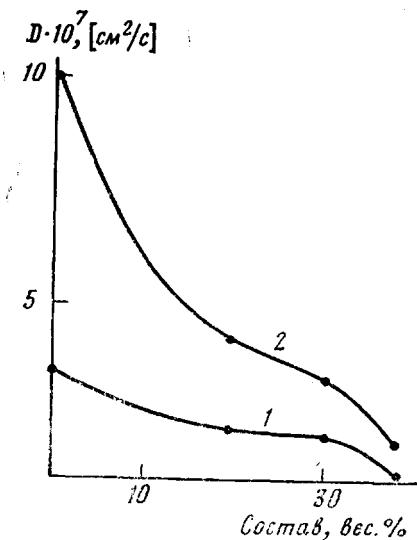


Рис. 1

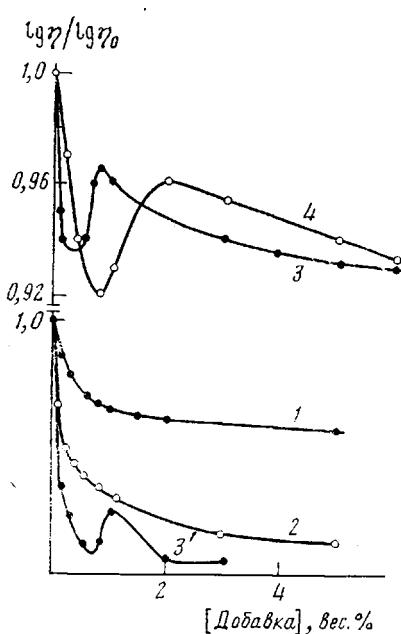


Рис. 2

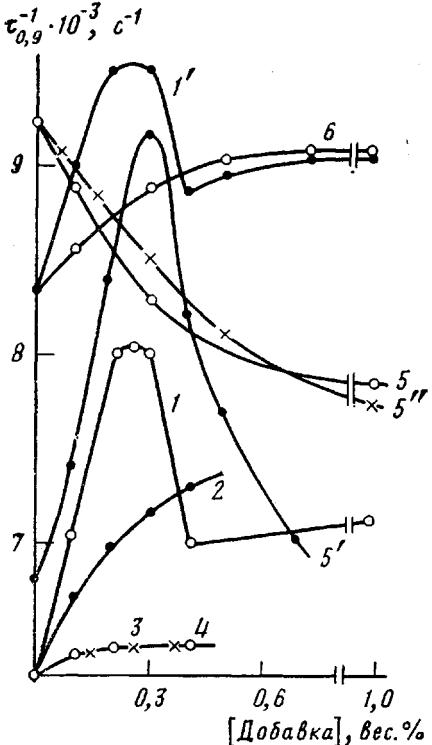


Рис. 3

Интересно, что для расплавов СКИ с ростом содержания ГХК также наблюдается экстремальный характер изменения вязкости (рис. 2). Для СКИ-II с более высокой ММ уменьшение вязкости больше и происходит при более высокой концентрации ГХК: 0,8 вместо 0,3 вес. % для СКИ-I. Очевидно, под действием молекул ГХК происходит конформационная перестройка матрицы СКИ кооперативного характера, что приводит к изменению ее свободного объема и проявляется в изменении параметров диффузии серы в диеновых эластомерах, содержащих ГХК.

Следует отметить, что ГХК оказывает влияние и на вязкость разбавленных растворов диеновых эластомеров (рис. 4, a). В случае СКИ наблюдается наиболее интенсивное уменьшение вязкости растворов. Умень-

Рис. 1. Влияние состава бутадиен-нитрильных сополимеров (1) и сополимеров, содержащих 0,5–1,5 вес. % ГХК (2), на коэффициент диффузии серы

Рис. 2. Влияние содержания ГХК и хиона (3') на относительную вязкость расплавов эластомеров СКД (1), СКН-18 (2), СКИ-I (3, 3') и СКИ-II (4) при 70°. Диаметр капилляра: 2,5 (1, 2) и 1,3 мм (3, 3', 4)

Рис. 3. Влияние ГХК (1), механической смеси ГХК – тиомочевина мольного состава 1:3 (2), тиомочевины (3), канального соединения ГХК и тиомочевины (4), сульфенамида (5) на скорость растворения серы в СКИ-I, содержащем 1 (5') и 0,3 вес. % (5'') ГХК, НК (1') и НК, содержащем 1 вес. % уротропина (6) при 68 и 75° (5)

шение вязкости растворов СКИ под действием ГХК тем интенсивнее, чем выше ММ полимера, как и в случае расплавов полимеров (рис. 2, 4). Характер изменения характеристической вязкости $[\eta]$ разбавленных растворов СКИ с увеличением содержания ГХК зависит от термодинамического качества выбранного растворителя (рис. 4, а). Так, в случае «хороших» растворителей — толуола (для СКИ) или циклогексана (для СКИЛ) характеристическая вязкость растворов полимеров после 24 ч экспозиции в темноте уменьшается наиболее сильно, особенно при введении 30–50 вес.% ГХК (рис. 4, а, кривые 1, 3, 10). Более того, характер изменения характеристической вязкости разбавленных растворов СКИ, СКД с увеличением содержания ГХК аналогичен изменению вязкости расплавов этих эластомеров, содержащих ГХК, но максимум концентрационной зависимости характеристической вязкости в случае СКИ и СКИЛ находится в области 10–15 вес.% ГХК. Следует отметить, что сокращение времени экспозиции растворов СКИ в темноте до 1 ч приводит к изменению характера зависимости характеристической вязкости растворов от содержания ГХК (рис. 4, а, кривая 2): с увеличением содержания ГХК до 20 вес.% характеристическая вязкость растворов не изменяется, тогда как при дальнейшем увеличении концентрации ГХК начинает возрастать.

Для растворов СКИ в «плохом» растворителе — гексане наблюдается слабое уменьшение их характеристической вязкости. При этом рост содержания ГХК в растворах не сопровождается изменением их вязкости (экспозиция 24 ч). В случае 1 ч экспозиции растворов СКИ в гексане в темноте их характеристическая вязкость не изменяется совсем (рис. 4, а, кривые 6, 7). В случае разбавленных растворов СКИ в θ -растворителе (смесь *n*-гептан : пропанол = 78 : 22 по весу) характеристическая вязкость возрастает незначительно с увеличением содержания ГХК в растворе до 20% для случая 1 ч экспозиции и до 10% для случая 24 ч (рис. 4, а, кривые 4, 5). Таким образом, характер изменения характеристической вязкости растворов СКИ в растворителях разного термодинамического качества позволяет считать, что с введением ГХК термодинамическое качество растворителя практически не изменяется, по крайней мере в области концентраций ГХК до 40–50%. Более того, согласно данным ИК-спектроскопии, в области температур 25–80° не происходит сколько-нибудь заметной химической модификации макромолекул диеновых эластомеров в присутствии ГХК как в растворе, так и в блоке.

Под влиянием ГХК наряду с изменением вязкости разбавленных растворов СКИ, СКД, СКИЛ изменяются и константы Хаггинса и Шульца (рис. 4, б). В «хорошем» растворителе изменения этих констант наибольшие. С увеличением содержания ГХК в растворе СКИ в толуоле константы изменяются экстремально дважды: в области 1 и 20% и 5 и 30% для 1 и 24 ч экспозиций растворов в темноте соответственно. Для раствора СКИЛ в циклогексане константа Хаггинса максимально при 40% ГХК. В случае «плохого» растворителя или θ -растворителя константы Хаггинса и Шульца уменьшаются незначительно. Характер изменения констант Хаггинса и Шульца позволяет допустить, что под действием ГХК происходит увеличение жесткости фрагментов макроцепей диеновых эластомеров. Этот процесс наиболее ярко выражен в «хорошем» растворителе, особенно при введении 20–30 вес.% ГХК, т. е. при мольном соотношении двойная связь СКИ — ГХК, равном 1 : 0,065.

Рассмотрим кинетику изменения вязкости раствора СКИ, содержащего 30% ГХК в толуоле (рис. 5). В течение первых 2,5 ч наблюдается увеличение приведенной вязкости раствора, которое сменяется далее ее уменьшением. Характер изменения вязкости раствора СКИ свидетельствует о замедлении процесса при экспозиции раствора в темноте. Можно допустить, что наблюданное на ранней стадии процесса увеличение приведенной вязкости раствора связано с увеличением эффективного объема макромолекулярного клубка вследствие образования

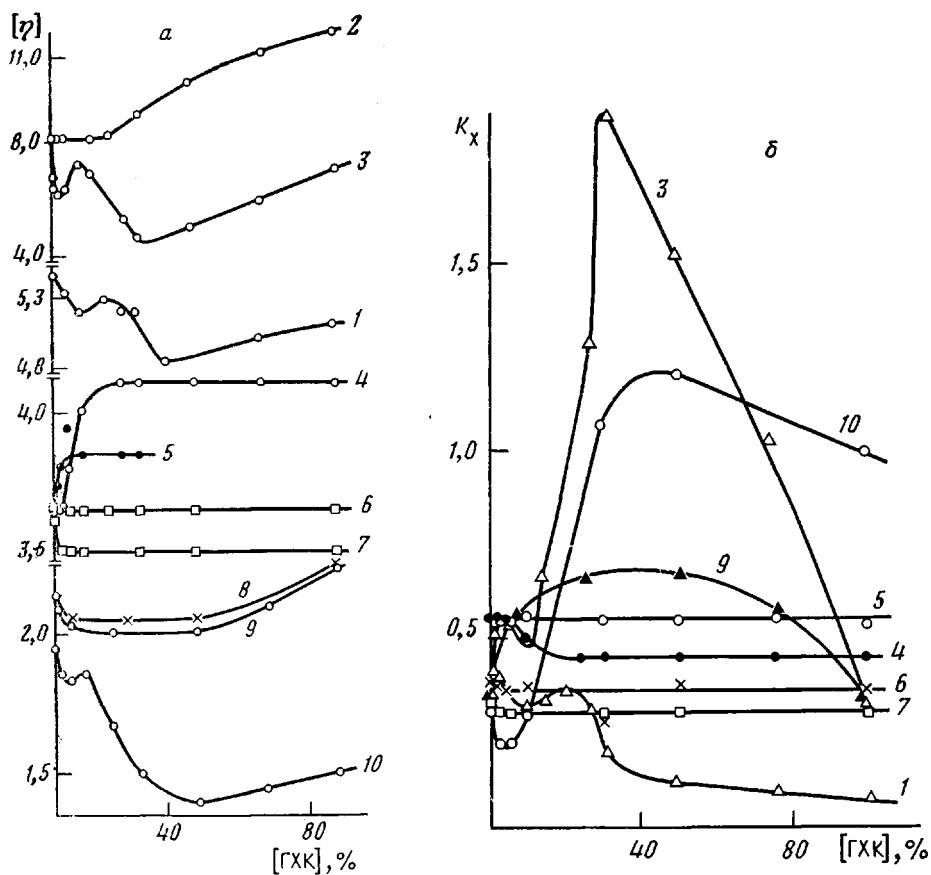


Рис. 4. Влияние содержания ГХК на характеристическую вязкость (а) и константу Хаггинса (б) растворов СКИ-I (1), СКИ-II (2-7), СКД (8, 9) и СКИЛ (10) при 25° в толуоле (1, 2, 3, 8), гексане (6, 7), смеси *n*-гептан – пропанол (78 : 22% по весу) (4, 5), циклогексане (10). Время выдержки растворов 1 (1, 2, 4, 6 и 8) и 24 ч (3, 5, 7, 9, 10)

комплекса ГХК с двойными связями СКИ. После того как макромолекула принимает частично упорядоченную конформацию (спиральную), ее эффективный объем уменьшается, что приводит к понижению приведенной вязкости. Процесс спирализации макромолекул СКИ под действием ГХК сопровождается ростом жесткости макрочепей.

Согласно данным светорассеяния, полученным для растворов СКИЛ в циклогексане, содержащих 4 и 40% ГХК, второй вириальный коэффициент одинаков и составляет $8,3 \cdot 10^{-4}$, что согласуется с данными по изменению характеристической вязкости растворов в растворителях разного термодинамического качества. Минимальному значению константы Хаггинса, наблюдаемому при содержании в растворе СКИЛ 4% ГХК, соответствует минимальное значение среднеквадратичного радиуса клубка и наоборот. Таким образом, в циклогексане в области концентраций <30% ГХК происходит сжатие клубка. Значения M_n СКИЛ в исследованных растворах составляют $1,9 \cdot 10^5$ и $1,3 \cdot 10^5$ соответственно и ниже, чем у исходного полимера.

Следует отметить, что конформационное изменение макрочепей СКИЛ, СКИ, приводящее к обратимому уменьшению вязкости и соответственно размера макромолекулярных клубков в растворе, наблюдали под действием иода [3, 7, 8] и хинона [9]. Для сопоставления на рис. 2 показана зависимость изменения вязкости расплава СКИ-I под действием хинона при 70°.

Очевидно, наблюдаемый характер изменения характеристической вязкости растворов СКИ в толуоле, СКИЛ в циклогексане обусловлен

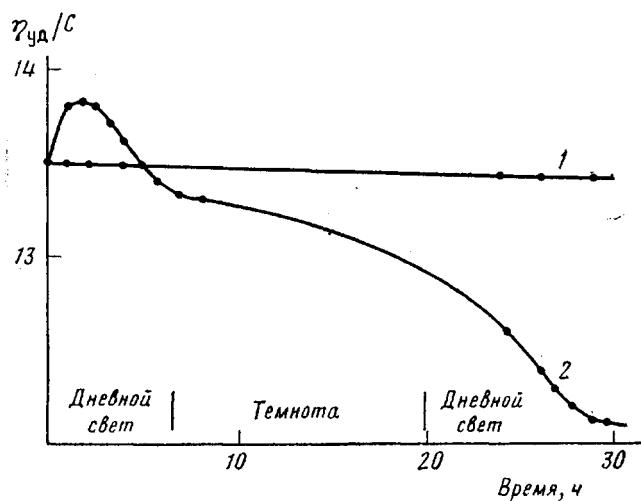


Рис. 5. Кинетика изменения вязкости раствора СКИ-II в толуоле (1) и раствора СКИ-II в толуоле, содержащего 30% ГХК (2). Концентрация растворов СКИ-II в толуоле 0,212 г/дл

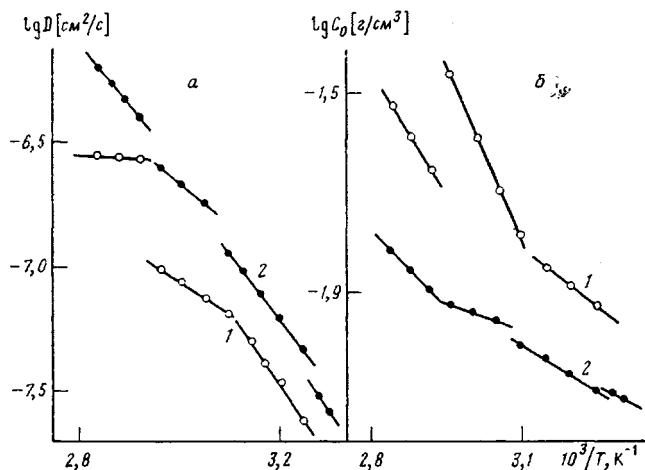


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента диффузии D (а) и равновесной растворимости C_0 (б) серы в СКИ-I (1) и СКИ-I, содержащем 0,25 вес.% ГХК (2)

переходом мономолекулярного комплекса ГХК с двойными связями полимера в кооперативный комплекс, образования которого сопровождается ростом жесткости цепи в результате ее спирализации и уменьшением вязкости и размера макромолекулярного клубка. Образование спиральных блоков внутри одной макромолекулы приводит к возникновению перенапряжений в цепи, что обусловливает деструкцию цепей. Протекание деструкции в свою очередь способствует спирализации цепей СКИ и СКИЛ.

Рассмотренные данные об изменении вязкости разбавленных растворов и расплавов полимеров, содержащих ГХК, свидетельствуют о том, что и в блоке происходит образование комплекса ГХК и полимера, причем процесс носит кооперативный характер.

Рассмотрим на примере СКИ-I сколь велико влияние ГХК на структуру полимерной матрицы. Температурные зависимости скорости растворения серы в СКИ-I, содержащем 0,25 вес.% ГХК, имеют линейный характер и подчиняются уравнению Аррениуса. С ростом температуры скорость растворения серы увеличивается скачкообразно в области 32–35, 50–55 и 65–70°. В результате первого структурного перехода кажущаяся энергия активации растворения серы становится 61,9 кДж/моль,

в период второго перехода она понижается до 43,2 кДж/моль, тогда как в результате третьего перехода возрастает до 88,2 кДж/моль. Температурные зависимости коэффициента диффузии и равновесной растворимости серы в СКИ-I, содержащем 0,25 вес. % ГХК, также свидетельствуют о трех структурных переходах (рис. 6). Энергия активации диффузии серы при этом уменьшается в результате второго перехода с 49 до 33,4 кДж/моль и возрастает до 48,6 кДж/моль в результате третьего перехода. Следует отметить, что в интервале температур 30–110° для этого эластомера диффузионным методом и методом ИК-спектроскопии обнаружены структурные переходы, обусловленные существованием упорядоченных микрообластей из фрагментов макроцепей в области 45–50, 65–70 и 80–85° [10]. Таким образом, введение 0,25 вес. % ГХК приводит к разному смещению температур структурных переходов, что свидетельствует об определенном различии в природе этих переходов. Так, температура второго перехода с введением ГХК не изменяется, тогда как температура первого перехода понижается (с 45–50 до 32–35°). Более того, введение ГХК привело к появлению дополнительного перехода в области 50–55°, который наблюдали ранее в случае НК и СКИ, пластифицированного 7 вес. % вазелинового масла [10]. Таким образом, наблюдаемый экстремальный характер изменения скорости растворения серы и ее коэффициента диффузии в СКИ, содержащем ГХК, объясняется перестройкой полимерной матрицы под действием молекулярно растворенного ГХК.

Проведенное сопоставление данных спектроскопии, вискозиметрии разбавленных растворов и расплавов, светорассеяния и диффузионного метода свидетельствует об однотипности конформационного перехода макромолекул диеновых эластомеров под действием ГХК в растворе и блоке.

ЛИТЕРАТУРА

- Соколова Л. В., Юрковская И. С., Тугорский И. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 122.
- Шершнев В. А., Соколова Л. В. Каучук и резина, 1979, № 4, с. 13.
- Тугорский И. А., Соколова Л. В., Изюмников А. Л., Догадкин Б. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1587.
- Соколова Л. В., Коновалова О. А., Шершнев В. А. Коллоид. журн., 1982, т. 44, № 4, с. 716.
- Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 314.
- Соколова Л. В., Данченко А. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2713.
- Тугорский И. А., Соколова Л. В. Коллоид. журн., 1970, т. 32, № 4, с. 590.
- Тугорский И. А., Соколова Л. В., Изюмников А. Л., Новиков С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 1976.
- Крохина Л. С., Кулезинев В. Н., Буканова Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1576.
- Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. В кн.: Тез. докл. Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984, А-38.

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

Поступила в редакцию
9.VIII.1984

ON FEATURES OF DISSOLUTION OF HEXACHLORO-*p*-XYLFNE IN DIENE ELASTOMERS

Sokolova L. V., Voronova G. A.

Summary

Introducing of molecularly dissolved hexachloro-*p*-xylene into diene elastomers results in enhancing of the rate of dissolution of sulfur and its coefficient of diffusion because of the change of chain conformation due to formation of the complex between a homopolymer and the additive. It has been shown by light scattering and viscometry methods that analogous conformational transitions proceed in the solution of diene elastomers containing the same additive.