

УДК 541.64:532.72

**ОБ ОСОБЕННОСТИХ КОМПЕНСАЦИИ АРРЕНИУСОВСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ
И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЭЛАСТОМЕРАХ**

Кавун С. М., Юровская И. С., Гришин Б. С.

Проанализированы причины компенсационных эффектов, наблюдаемых в химических реакциях и процессах диффузии, протекающих в эластомерах. Выявлен физический смысл коэффициентов и постоянных в уравнениях типа $\lg A_s = -A_0 + BE_s$, описывающих компенсационный эффект, их связь с рассчитанными значениями энтропии и свободной энергии активации термического распада полисульфидных сшивок и гидропероксидов, процессов диффузии низкомолекулярных веществ в различных эластомерах.

Согласно представлениям, развивающимся в работе [1], наличие компенсационных эффектов (КЭФ) между предэкспонентами A_s и энергиями активации E_s для экспериментально определяемых скоростей физико-химических процессов в полимерах обусловлено общей для них спецификой организации элементарного акта, а именно дефицитом свободного пространства, но не энергии, и связанными с этим флуктуациями энтропии в переходном состоянии. С этих позиций представляло интерес рассмотреть особенности КЭФ в эластомерах, которые выше T_c характеризуются большими флуктуациями энтропии в сравнении с жесткокепнными или частично кристаллическими полимерами.

В работе рассмотрены особенности КЭФ в эластомерах на примере процессов двух типов: химических реакций (363–403 К) и диффузии ряда низкомолекулярных веществ (НМВ) (333–373 К). С этой целью были привлечены данные авторов работ [2–8] и результаты других исследователей [9–13] о температурных зависимостях констант скорости k mono- и бимолекулярных реакций и коэффициентов диффузии D НМВ в эластомерах.

На рис. 1–3 параметры A_s и E_s анализируемых процессов представлены в координатах уравнения $\lg A_s = -A_0 + BE_s$, иллюстрирующего КЭФ.

Согласно одной из предложенных моделей КЭФ [14], если принять, что $E_s = E_0 + T \partial E / \partial T$, то увеличение A_s до $A_s \cdot \exp(\partial E / \partial T)$ получится автоматически как результат изменения наклона приблизительно линейной в изучаемом диапазоне T зависимости $\lg k$ от T^{-1} (или $\lg D$ от T^{-1}).

Поскольку E_s для различных процессов в полимерах изменяется с изменением T , автор работы [15] считает, что описание указанных процессов в рамках уравнения Аррениуса лишено физического смысла, как и сам КЭФ. Однако, как полагают авторы монографии [16], анализ КЭФ может дать полезную информацию о характере элементарных стадий изучаемых явлений, всесильно контролируемых молекулярной динамикой полимера.

Согласно термодинамической модели, рассматриваемой в теории абсолютных скоростей реакций [17], эти скорости определяются не измеряемой на опыте E_s , а величиной ΔF^* образования переходного состояния. Поскольку $\Delta F^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$, причем $\Delta H^* = E_s - RT$, для констант скорости реакций k и для D , согласно работе [17], имеем

$$k = \kappa e(k_B T/h) \exp(\Delta S^*/R) \exp(-\Delta H^*/RT) \quad (1)$$

$$D = \kappa e(k_B T/h) \exp(\Delta S^*/R) \lambda^2 \exp(-\Delta H^*/RT). \quad (2)$$

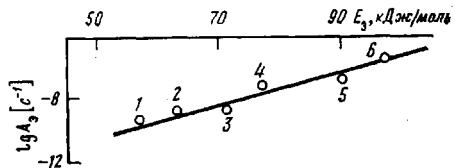


Рис. 1

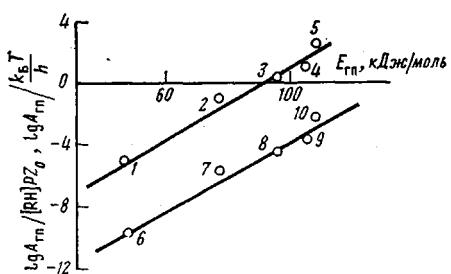


Рис. 2

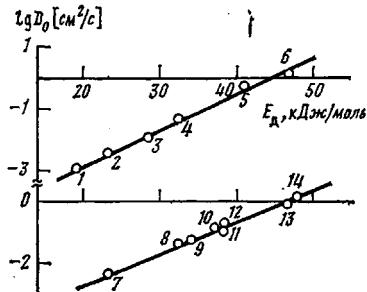


Рис. 3

Рис. 1. Связь между A_0 и E_0 при термическом распаде серных сшивок в СКИ (1, 2), СКД (3, 4), БК (5), СКЭП (6) в рамках уравнения (4). Значения A_0 и E_0 приведены в табл. 1

Рис. 2. Связь между A_0 и E_0 для реакции распада изолированных ГП различных полимеров в рамках уравнений: (8) (1–5) и (7) (6–10); 1, 6 – СКД; 2, 7 – СКИ; 3, 8 – поли-4-метилпентен; 4, 9 – ПЭНД; 5, 10 – изотактический ПП

Рис. 3. Связь между D_0 и E_d в соответствии с уравнением (10) для диффузии ряда НМВ в СКД (1, 2, 5), СКИ (3, 4, 6) и серы в различных эластомерах (7–14): 1, 3 – резорцин; 2, 4 – сера; 5, 6 – нонокс WSP; 7 – СКД, 8 – СКИ, 9 – СКС-18, 10 – СКН-18, 11 – СКС-30, 12 – СКЭП, 13 – СКС-50, 14 – БК

где κ – трансмиссионный коэффициент, близкий к единице, k_B – константа Больцмана, h – постоянная Планка, λ – длина элементарного перескока.

В отличие от простых реакций в газовой и жидкой фазах, где $|T\Delta S^*| \ll \ll \Delta H^*$, в полимерах ΔS^* может быть очень велика вследствие того, что организация переходного состояния требует кооперативной перестройки конформаций макромолекул. При этом, согласно теории абсолютных скоростей, движущая сила процесса будет по-прежнему определяться ΔF^* , а не ΔH^* , чем и обусловлено изменение $E_0(\Delta H^*)$ с температурой, т. е. КЭФ. Справедливость такой трактовки КЭФ подтверждается при анализе рис. 1. Чтобы понять физический смысл отсечения на оси ординат и углового коэффициента прямой на рис. 1, представим уравнение (1) в следующем виде:

$$\lg k = \lg e(k_B T/h) + \Delta S^*/2,3R - \Delta H^*/2,3RT \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что $\lg A_0 = \lg e(k_B T/h) + \Delta S^*/2,3R$. Подставляя в это уравнение $\Delta S^* = (\Delta H^* - \Delta F^*)/T$, получим

$$\lg A_0 = \lg e(k_B T/h) - \Delta F^*/2,3RT + E_0/2,3RT \quad (4)$$

Рассчитанная из отсечения на рис. 1 ΔF^* при средней температуре опытов ~ 390 К составила величину для распада $-S_x-S_y-$ сшивок ~ 126 кДж/моль, т. е. величину, приближенно равную энергии связей $-S-S-$ в молекулах S_4 и S_6 , измеренную в газовой фазе [18], где вклад $T\Delta S^*$ несуществен. Наклон прямой на рис. 1 составил $2,6 \cdot 10^{-4}$ Дж $^{-1}$ ·моль и в соответствии с уравнением (3) оказался близким к величине $(RT)^{-1}$, равной при 390 К $3 \cdot 10^{-4}$ Дж $^{-1}$ ·моль. ΔS^* и ΔF^* для распада полисульфидных сшивок, определенные несколько иначе – из графика, соответствующего уравнению (3), приведены в табл. 1. Видно, что ΔS^* при распаде сшивок в эластомерах имеют большие отрицательные зна-

Таблица 1

Аррениусовские параметры для реакций распада $-S_x-S_y-$ сшивок в вулканизатах (E_a , A_a) и термического разложения изолированных гидропероксидов ($E_{ГП}$, $A_{ГП}$), а также рассчитанные значения $\Delta S^\#$ и $\Delta F^\#$ соответствующих реакций

Тип реакции и эластомера	Интервал температур, К	E_a , $E_{ГП}$ кДж/моль	$\lg A_a$, $\lg A_{ГП}$ с ⁻¹	$\Delta S^\#$, э. ед.	$\Delta F^\#$, кДж/моль	Литература
Распад серных сшивок						
НК ^a	373–403	62,6	4,04	-42,7	131,5	[5]
НК ^b	373–403	55,6	3,42	-47,2	131,0	[5]
СКД ^a	383–423	97,0	7,45	-24,0	134,0	[6]
СКД ^b	373–403	77,0	5,78	-32,1	132,0	[6]
Бутилкаучук ^b	373–403	71,0	4,1	-33,4 ^г	126 ^д	[10]
СКЭП ^b	373–403	90	6,2	-22,0 ^г		
Распад гидропероксидов						
СКД	363–403	46,8	3,05	-21,4		[7]
СКИ	363–403	76,9	7,15	-2,4		[7]
ПЭНД	373–408	106	9,2	+16,3	80 ^е	[11]
Поли-4-метилпентен	373–403	96	8,4	+9,4		[12]
Изотактический ПП [*]	383–418	109	10,6	+16,7		[13]

^a Вулканизующая группа: N-циклогексиламино-2-меркаптобензтиазол (сульфенамид II) — 1,5, сера — 1,0 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука; ^b вулканизующая группа: сульфенамид II — 0,8, сера — 2,0 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука; ^в стандартная вулканизующая группа [10]; ^г значения $\Delta S^\#$ рассчитаны из соотношения $\Delta S^\# = (E_{ГП} - \Delta F^\# - RT)/T$, где $\Delta F^\#$ определено из рис. 1 (d) и 2 (e); ^д получено из отсечения на рис. 1; ^е получено из отсечения на рис. 2; ^{*} раствор в хлорбензоле.

Различия в $\Delta S^\#$ для СКИ и СКД приводят к выводу, что конформационные перестройки, необходимые для образования переходного состояния, в случае СКИ по масштабам больше, чем для СКД. Этот вывод согласуется с результатами анализа конформационной статистики макромолекул цис-1,4-полиизопрена (ПИ) и полибутадиена (ПБ) [19], из которого следует, что в ПИ сильно снижены статистические веса свернутых (\pm гом) изомеров из-за стерических препятствий, вносимых группами CH_3 .

Анализ КЭФ однотипных реакций в эластомерах может дать информацию об их механизме. Так, по мнению авторов работы [13] распад изолированных гидропероксидов (ГП) в полимерах протекает мономолекулярно, тогда как другие [12, 16] считают, что эта реакция идет с участием лабильных связей C—H в макромолекулах



На рис. 2 приведены зависимости типа (4) для распада ГП в различных полимерах для моно- и бимолекулярных реакций

$$2,3 \lg A_{ГП} / \frac{k_b T}{h} = -\Delta F^\# / R + E_{ГП} / RT \quad (7)$$

$$2,3 \lg A_{ГП} / [\text{RH}] PZ_0 = -\Delta F^\# / RT + E_{ГП} / RT \quad (8)$$

В выражении (8) для распада ГП по реакции (6) PZ_0 — произведение стерического фактора ($\leq 10^{-4}$) и фактора частоты соударений в жидкой фазе ($\leq 10^8$ л/моль·с), а величину $[\text{RH}]$ брали равной средней для различных полимеров (~ 15 моль/л). Как следует из работ [7, 11, 13], опытные значения $E_{ГП}$ составляют от 43 до 105 кДж/моль, а $A_{ГП}$ меняются на ~ 7 порядков. Рассчитанные же из уравнения (7) по величине отсечений на оси ординат $\Delta F^\# = \sim 112$ кДж/моль, тогда как из выражения (8) — ≤ 80 кДж/моль. Первая величина слишком низка для энергии связей $—\text{O}-\text{O}-$ в ГП (≥ 145 кДж/моль). Более разумно второе значение,

соответствующее реакции (6). Отметим, что ΔS^* распада ГП для типичных эластомеров <0 , а для жесткоцепных полимеров >0 (табл. 1). У последних, имеющих высокие потенциалы внутреннего вращения, существенную роль в организации переходного состояния реакции играют неравновесные надмолекулярные образования, связанные с предысторией образцов. Необходимые конформационные перестройки сопровождаются их разупорядочением и ростом энтропии переходного состояния, что проявляется, согласно уравнению (3), и в росте $E_{\text{гп}}$.

Таким образом, отличительной особенностью реакций в эластомерах являются высокие отрицательные значения ΔS^* и низкие E_a , в сравнении с «нормальными» (из газофазной кинетики). Обратная картина наблюдается для ассоциированных, жесткоцепных полимеров, в частности для биополимеров, где E_a достигает сотен кДж/моль и A_a увеличивается на 7–10 порядков [1, 15].

Большие отрицательные значения ΔS^* характерны и для реакций НМВ в эластомерах. Причем, как показывает анализ КЭФ с позиций теории абсолютных скоростей, для близких по механизму реакций стабильных нитроксильных радикалов ($R_2'\text{NO}'$) и *n*-нитрозодифениламина с СКИ [8, 9, 20] рассчитанные значения ΔS^* почти совпадают ($-35,8$ и $-36,8$ э. ед.), несмотря на резкое различие в степени экранирования реакционного центра ($-\text{NO}'$ и $-\text{N}=\text{O}$). Это свидетельствует об определяющей роли в реакциях с НМВ молекулярной динамики полимерной цепи, контролирующей в свою очередь и молекулярную динамику НМВ.

Информативным методом изучения молекулярной динамики в полимерах является исследование диффузии в них НМВ [16]. Для определения ΔF_d^* образования переходного состояния при диффузии НМВ необходимо знать ΔS_d^* . Для определения ΔS_d^* , а затем λ из уравнения (2) используем соотношение

$$\Delta S_d^* = K\alpha \Delta H_d^*, \quad (9)$$

где α – коэффициент термического расширения и $K=3,45$ [2], применимость которого к полимерам обоснована в работе [21]. Подставляя выражение (9) в уравнение (2), получим

$$\lg D_0 = \lg e(k_B T/h)\lambda^2 - K\alpha T/2,3 - K\alpha E_d/2,3R \quad (10)$$

Значения $K\alpha/2,3R$, рассчитанные в соответствии с формулой (10) из наклона прямых на рис. 3, несмотря на различную природу исследуемых эластомеров, оказались довольно близкими ($(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ моль·К/Дж). Отметим, что на нижней прямой рис. 3 сгруппированы данные для различных по природе и величине α эластомеров, тогда как на верхней – результаты для ПБ и ПИ с близкими α . Значения λ , вычисленные из этих данных по уравнению (10), оказались равными $0,09 \pm 0,02$ Å.

Таблица 2

Аррениусовские параметры (E_d , D_0) диффузии серы в эластомерах [2, 3] и рассчитанные, согласно графическому решению уравнения (10) (рис. 3), значения ΔS_d^* и ΔF_d^* при 400 К

Эластомер	E_d , кДж/моль	$\lg D_0$, см ² /с	ΔH_d^* , кДж/моль	ΔS_d^* , э. ед.	ΔF_d^* , кДж/моль
СКД	23,6	-2,41	20,1	11	2,0
СКИ	32,6	-1,38	29,3	16	2,9
СКС-18 *	34,3	-1,24	31,0	17	3,1
СКС-30 *	38,0	-0,98	34,7	19	3,5
СКН-18 **	38,0	-0,95	34,7	19	3,5
СКЭП	38,5	-0,77	35,1	19	3,5
СКС-50 *	46,8	-0,03	43,5	24	4,3
БК	48,1	+0,05	44,7	24	4,5

* Бутадиен-стирольный каучук.

** Бутадиен-акрилонитрильный каучук.

Результаты расчетов ΔS_d^* и ΔF_d^* , проведенных с использованием полученных $K\alpha$, представлены в табл. 2. Можно видеть, что ΔF_d^* существенно ниже опытных E_d и возрастают с увеличением размеров диффундирующего вещества. При этом увеличиваются также ΔS_d^* . Кроме того, ΔF_d^* и ΔS_d^* повышаются с увеличением жесткости макромолекул в ряду ПБ < ПИ < СКС-30 < СКН-18 < СКЭП < СКС-50 < БК. Значения ΔF_d^* при 400 К в данном ряду меняются от ~2 до 5 кДж/моль. Следует отметить, что в отличие от ΔS^* химических реакций ΔS_d^* всегда больше нуля. Это указывает на иной характер организации переходного состояния диффузии по сравнению с переходным состоянием реакции. Так, высокие положительные ΔS_d^* и малые λ свидетельствуют о том, что элементарные смещения молекул НМВ происходят не редкими скачками, а практически непрерывно в результате конформационных перестроек макромолекул, обусловленных поворотно-изомерным механизмом. Судя по сравнительно низким и мало отличающимся значениям ΔF_d^* , тип этих перестроек в ряду рассматриваемых эластомеров, очевидно, одинаков, но их масштабы (число, амплитуда), характеризуемые ΔS_d^* , зависят от гибкости цепи и размеров диффундирующего вещества, что и определяет величину КЭФ.

Аналогично с гибкостью макромолекул, точнее со степенью заторможенности внутреннего вращения σ , коррелирует энергия активации вязкого течения полимера E_{vt} . Как следует из работы [23], σ определяется разностью свободных энергий поворотных изомеров главным образом в конфигурациях *транс±гош* ΔF_{tr} . Для карбоцепных полимеров ΔF_{tr} (1–5 кДж/моль) [24], зависит от степени замещения и объемов заместителей в главных цепях и по порядку близка к ΔF_d^* , полученным в настоящей работе. По-видимому, эти значения ΔF_d^* следует отождествить с ΔF_{tr}^* поворотных изомеров, вовлекаемых в перестройки, контролирующие диффузию НМВ и, возможно, вязкое течение эластомеров. Такая трактовка КЭФ в общем согласуется с предлагаемыми моделями диффузионного акта в полимерах, но несколько от них отличается.

Согласно работе [25], измеряемая в опытах E_d , требуемая для образования микрополости, складывается из двух компонент: первая связана с тормозящим потенциалом, вторая – с энергией, затрачиваемой на сжатие окружающих микрополость макромолекул. Подход с позиций теории «свободного объема» [4, с. 87] предполагает, что образование микрополости не требует затрат энергии и происходит благодаря перераспределению свободного объема f . В предлагаемой трактовке E_d определяется из термодинамического соотношения

$$E_d - RT = \Delta H_d^* = \Delta F_d^* + T\Delta S_d^*, \quad (11)$$

в котором первый член ΔF_d^* , как видно из табл. 2, в ~10 раз меньше второго $T\Delta S_d^*$, отражающего в свою очередь потерю энталпии ансамблем фрагментов макромолекул, участвующих в реорганизации f при образовании переходного состояния диффузии. Этот подход согласуется и с тем фактом, что $(E_d)_v$, измеренные при постоянном объеме, т. е. в условиях, когда флуктуации f «заморожены» ($T\Delta S_d^* \rightarrow 0$), оказываются существенно меньше, чем $(E_d)_p$, измеренные при постоянном давлении [16, с. 137], и в соответствии с уравнением (11) примерно равными $\Delta F_d^* + RT$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурштейн А. И. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 212.
2. Гришин Б. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1973. 143 с.
3. Юрковская И. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1979. 202 с.
4. Бухина М. Ф. Техническая физика эластомеров. М., 1984. 224 с.
5. Кавун С. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1969. 212 с.
6. Подколзина М. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИИШП, 1970. 165 с.
7. Ильина Е. А., Кавун С. М., Тарасова З. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 5. С. 388.
8. Кавун С. М., Бучаченко А. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 9. С. 661.
9. Монастырская Н. Б. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С. В. Лебедева, 1978. 136 с.

10. Guro J. R., Salazar E. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. № 12. P. 2517.
11. Chain J. C. W., Jabloner H. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 2. P. 393.
12. Пудов В. С. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980. 227 с.
13. Dentsov E. T., Zolotova N. V. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 11. P. 3311.
14. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. № 2. С. 496.
15. Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики. 2-е изд. испр. и доп. М., 1977. 336 с.
16. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. 360 с.
17. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948. 580 с.
18. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник. М., 1962. 216 с.
19. Abe Y., Flory P. // Rubber Chem. and Technol. 1972. V. 45. № 4. P. 982.
20. Каюн С. М., Шанкин С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1026.
21. Lawson A. W. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 1. P. 131.
22. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 440 с.
23. Бирштейн Т. М., Птицин О. Б. Конформации макромолекул. М., 1964. 440 с.
24. Флори П. Статистическая механика цепных молекул/Пер. с англ. под ред. Волькенштейна М. В. М., 1971. 440 с.
25. Brandt W. W. J. Chem. Phys. 1959. V. 63. № 7. P. 1080.

Научно-исследовательский институт
шипной промышленности

Поступила в редакцию
3.XII.1985

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

ON FEATURES OF COMPENSATION OF ARRHENIUS PARAMETERS FOR DIFFUSION AND CHEMICAL REACTIONS IN RUBBERS

Kavun S. M., Yurovskaya I. S., Grishin B. S.

Summary

The reasons of compensational effects observed in chemical reactions and diffusional processes taking place in rubbers are analysed. The physical sense of coefficients and constants in equations of the $\lg A_R = -A_1 + BE_R$ type describing the compensational effect has been elucidated as well as their relation with calculated values of entropy and free energy of activation of thermal decay of polysulfide crosslinkages and hydroperoxides and diffusion processes of low-molecular compounds in various rubbers.