

Введение Термомеханическая спектроскопия (ТМС) - новая безрастворная диагностика молекулярно-топологического строения полимеров разработана в Институте проблем химической физики РАН [1-3]. Она базируется на термомеханическом анализе полимеров (ТМА) и позволяет осуществлять комплексное молекулярно-топологическое тестирование полимеров любой структуры и строения в ходе одного эксперимента практически в режиме экспресс-анализа. Метод ТМС уже достаточно широко используется в анализе молекулярно-топологического строения полимеров и полимерных композиций различного состава и строения [4-17]. При этом, в исследованных композициях анализировали не только молекулярно-массовые характеристики в линейных трудно растворимых полимерах [9,10,14,17], но и в полиблочных аморфно-кристаллических системах [13,15,16], в полимерных композициях со структурой полувзаимо- и взаимопроникающих полимерных сетках [8], а также в резинах различного состава и строения [4,9]. Недавно были расширены функциональные возможности ТМС за счет количественного анализа кристаллической фракции в аморфно-кристаллических полимерах [14,17]. К настоящему времени выполнено достаточно детальное теоретическое обоснование метода ТМС [18-20]. Его аналитические возможности демонстрирует нижеприведенный перечень характеристик, измеряемых непосредственно и рассчитываемых по результатам одного эксперимента:

- молекулярно-массовое распределение (ММР) олигомеров и полимеров различной молекулярной массы и химической структуры цепи, в том числе трудно растворимых или практически нерастворимых;
- ММР и его параметры в блоках блоксополимеров, компонентов в смеси полимеров, различающихся когезионной энергией межцепного взаимодействия, количественный состав блоков в блоксополимерах, а также компонентов в смеси полимеров и композициях с минеральным наполнителем;
- ММР полимерного связующего в композициях, содержащих различные минеральные, органические и неорганические наполнители, пластификаторы и другие неполимерные добавки;
- распределение межузловых цепей в сетчатых полимерах различной степени сшивания с построением функции распределения и вычислением ее первого и второго моментов и коэффициента полидисперсности;
- распределение межузловых цепей полимерного связующего в композиционном материале, содержащем минеральные, органические и неорганические наполнители неполимерной природы, а также пластификаторы и другие неполимерные добавки;
- количественное распределение между топологическими (переплетения) и химическими узлами сетки на уровне средних их значений;
- распределение межузловых цепей каждого компонента в полимерных композициях типа взаимопроникающих полимерных сеток и распределение межузловых цепей и линейного полимера в полимерной композиции типа полу-взаимопроникающей полимерной сетки;
- количественный состав компонентов в композициях типа взаимопроникающих и

полу-взаимопроникающих полимерных сеток; · количество кристаллической фазы в аморфно-кристаллических полимерах. Автономный анализ ММР в межзловых цепях аморфного блока и закристаллизованных фрагментах макромолекул в этих полимерах; · количественное тестирование изотропно-анизотропных превращений в аморфно-кристаллических полимерах.

Экспериментальная часть

Список символов и аббревиатуры

$T_c$  и  $T_{кл}$  - температуры стеклования соответственно в низко- и высокотемпературном аморфных блоках,  $\alpha_1$  - коэффициент линейного термического расширения вулканизата и резины в застеклованном состоянии,  $\alpha_2$  - коэффициент линейного термического расширения вулканизата и резины в высокоэластическом состоянии,  $\alpha_3$  - коэффициент линейного термического расширения вулканизата и резины в высокоэластическом состоянии высокотемпературного блока резины,  $V_f$  - геометрический свободный объем,  $T_{\text{н}}$  - температура начала равновесного состояния сетки низкотемпературного блока,  $T'_{\text{н}}$  - температура начала равновесного состояния сетки высокотемпературного блока,  $T_d$  - температура начала термодеструкции полисерных поперечных связей в вулканизате,  $T_t$  - температура начала установившегося процесса течения деструктируемой сетки вулканизата и резины,  $M_{sp}$  - средне-численная молекулярная масса межзловых цепей в вулканизате и в низкотемпературном блоке резины,  $M_{sw}$  - средне-весовая молекулярная масса в тех же сетчатых полимерах,  $K$  - коэффициент полидисперсности,  $M'_{sp}$ ,  $M'_{sw}$ ,  $K'$  - те же параметры в высокотемпературном блоке резины,  $E_{\text{н}}$  и  $E'_{\text{н}}$  - модуль упругости в вулканизате и резине соответственно для низко- и высокотемпературного равновесного состояний,  $n_{ev}$  и  $n_{er}$  - концентрации межзловых цепей в вулканизате и резине обоих топологических блоков,  $W_s$  - концентрация растворимой (золь) фракции в вулканизате и резине,  $Q_{\text{н}}$  - степень равновесного набухания вулканизата и резины (г/г),  $j_i$  - весовая доля цепей с массой  $M_{ci}$ ,  $C_s$  - концентрация серы,  $C_c$  - концентрация наполнителя,  $j_t$  - доля топологических узлов (переплетения цепей), ММР - молекулярно-массовое распределение межзловых цепей, ТМК - термомеханическая кривая, ТМА - термомеханический анализ, ТМС - термомеханическая спектрометрия, N 330 - активный углерод, ТГФ - тетрагидрофуран, NR TSR 5 Defo 700 - каучук натуральный (Малайзия), Enerthane 1849-1 - ускоритель вулканизации, ZNO RS - оксид цинка, Antilux 654 - фотостабилизатор, Vulkanox HS/LG - антиоксидант, Vulkanox 4020/LG - антиоксидант, Schwefel - сера, Vulkazit CZ/C - . антиоксидант

Термомеханический анализ полимеров ТМА проводили методом пенетрации в полимер кварцевого полусферического зонда радиусом 1 мм, динамика взаимодействия которого с поверхностью полимера проанализирована в работе [21]. Поскольку одной из измеряемых величин в этом методе является изменение линейного размера образца между подложкой и зондом, то естественно, что он должен отвечать определенным требованиям к форме и агрегатному состоянию. Образец

полимера в твердом агрегатном состоянии должен иметь сплошность структуры во всем объеме. Он может иметь любую форму, но обязательно с двумя плоскопараллельными гранями, расстояние между которыми может составить величину от нескольких десятков микрон до нескольких миллиметров в зависимости от чувствительности измерительной аппаратуры и коэффициента теплового расширения полимера. Порошкообразные полимеры перед анализом прессуют в замкнутой форме - матрице при оптимизированном давлении, равном 20 МПа. Образец анализируемого полимера помещают в термокамеру термоанализатора марки УИП-70М [22] или любой другой модели и охлаждают со скоростью, равной 5°С/мин до температуры -120°С (на несколько десятков градусов ниже предполагаемой температуры стеклования полимеров). Образец выдерживали при этой температуре в течение 5-10 мин., нагружали застеклованный полимер грузом 5-50 г в зависимости от предполагаемого модуля сетчатого полимера и начинали нагревание со скоростью повышения температуры, равной скорости ее снижения при замораживании. С этого момента времени на регистрирующем устройстве проводили запись двух функций: деформация - время и температура-время, необходимые для построения термомеханической кривой (ТМК) в координатах деформация - температура. ТМА заканчивали при достижении температуры установившегося молекулярного течения для линейного и при термодеструкции сетчатого полимеров. Синтез вулканизатов и резин

Синтез вулканизатов и резин на основе натурального каучука фирмы Bayer (Leverkuzen) проведен в группе каучука доктором S. Kelbch. Ингредиентный состав композиций приведен в табл.1.

Вулканизацию проводили при температуре 150°С. Для ТМА использовали прессованные пластины толщиной 1 мм.

Ингредиенты	Маркировка образцов	150	151	152	153	NR	TSR	5	Defo	700	100										
100	100	100	N	330	---	---	---	---	Enerthane	1849-1	10	10	10	10	ZNO	RS	3	3	3	3	Antilux
654	1	1	1	1	Vulkanox	HS/LG	1	1	1	1	Vulkanox	4020/LG	1	1	1	1	Schwefel	0,5	1,5	3	6
Vulkazit	CZ/C	0,33	1	2	4	Обсуждение результатов Молекулярно-топологическое строение серных вулканизатов натурального каучука															

При проведении термомеханического анализа вулканизатов 150 - 153 в температурном интервале от -120 до 200°С и скорости сканирования температуры, равной 5 град/мин нагрузка Р, прилагаемая к образцу через полусферический зонд, была таковой, что вызываемая ею равновесная деформация в области плато высокоэластичности не превышала 5% от толщины образца. В зависимости от концентрации серы при вулканизации величина Р изменялась в интервале от 2 до 5 г, хотя в принципе нагрузка не оказывает влияния ни на температуру релаксационных переходов, ни на рассчитываемые молекулярные параметры сетки [1]. В температурном интервале от -120°С до -71°С вулканизаты находятся в застеклованном состоянии, а их расширение с повышением температуры происходит по линейному закону и характеризуется коэффициентом линейного

термического расширения  $\alpha_1$ . При температуре стеклования ( $T_c$ ) наблюдаем появление термомеханического деформирования  $N_i$  (пенетрация зонда в полимер). Это вызвано непрерывным снижением модуля физической сетки вулканизата  $E_i$ , которое происходит в результате размораживания сегментальной подвижности в межузловых полимергомологах в порядке их увеличения молекулярной массы, начиная от самых коротких (близких по массе к сегменту Куна) и заканчивая самыми высокомолекулярными при температуре  $T_\infty$ . Переход каждого полимергомолога с массой  $M_{ci}$  при температуре  $T_i$  в состояние «течения» или золь-состояния вызывает деформационный скачок  $\Delta N_i = N_i - N_{i-1}$ . Его величина пропорциональна весовой доле этих гомологов  $j_i = \Delta N_i / N_\Sigma$  ( $N_\Sigma$  - суммарная деформация при  $T_\infty$ ), а их огибающая формирует переходную область ТМК. Поскольку ее координатами являются: на оси ординат  $j_i$ , а на оси абсцисс  $T_i - T_c \sim M_{ci}$ , (координаты интегральной кривой ММР полимеров), то ей самой в теории термомеханической спектрометрии [19, 20] придается функция псевдоинтегральной кривой ММР [2]. Это заштрихованная часть между ТМК и дилатометрической прямой, на основе которой рассчитывали среднечисленные ( $M_{cn}$ ) и средневесовые ( $M_{cw}$ ) значения молекулярных масс межузловых цепей сетки и их полидисперсность  $K$ . В координатах  $j_i - \lg M_{ci}$  строили функции их ММР. Справедливость этих положений подтверждена не только анализом модельных сеток [1], но и прямым сравнительным анализом различных сетчатых полимеров методами ТМС и Клаффа [3, 4]. Во всех случаях получили хорошее соответствие между значениями  $M_{cn}$  (по методу ТМС) и  $M_{cn} = d/ne$  (по методу Клаффа [3]). При температуре выше  $T_\Sigma$  начинается область равновесного термостабильного состояния сетчатой структуры вулканизата. Его расширение в этой области с повышением температуры происходит за счет увеличения свободного объема  $V_f$  и характеризуется коэффициентом линейного термического расширения  $\alpha_2$ . Взаимосвязь свободного объема при температуре стеклования вулканизата с параметрами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  установлена Симха-Бойером в виде соотношения  $V_f = 3(\alpha_2 - \alpha_1)T_c$  [23]. Его расчет позволяет оценить плотность упаковки цепей в аморфной структуре вулканизата и сделать прогноз относительно его влияния на свойства полимера. Термостабильное состояние вулканизационной сетки в моноблочном вулканизате сохраняется до определенной температуры. В вулканизате с 1,5 вес. частями серы это температура  $T_d = 116^\circ\text{C}$  и соответствует термостойкости наименее прочной полисульфидной -С- S- связи. Выше этой температуры начинает накапливаться пенетрационная деформация в результате непрерывного снижения модуля сетки. Это результат термодегградации вулканизационной сетки полимера. В таблице 2 сведены результаты ТМА вулканизатов, отвержденных различным количеством серы. Таблица 2 - Влияние серы на молекулярно-топологическое строение вулканизатов натурального каучука

Концентрация серы, м.ч.	0,5 (150)	1,5 (151)	3,0 (152)	6 (153)
$T_c, ^\circ\text{C}$	-69	-71	-69	-69
$\alpha_1 \times 10^{-5} \text{Gr.}^{-1}$	10,12	9,66	9,95	7,49
$\alpha_2 \times 10^{-5} \text{Gr.}^{-1}$	10,12	9,66	9,95	7,49

5гр.-1 25,19 29,63 30,30 23,81  $V_f$  0,092 0,121 0,125 0,105  $T_d, ^\circ C$  128 116 111 104  
 $T_f, ^\circ C$  76 8 -12 -26  $M_{сн} \times 10^{-3}$  28,99 9,97 5,12 3,99  $M_{сw} \times 10^{-3}$  48,85 16,45 7,71 5,72  $K$   
 1,69 1,65 1,51 1,43  $\rho_{вх} \times 10^4, \text{моль/см}^3$  0,32 0,92 1,80 2,50  $E\$, \text{кг/см}^2$  2,8 7,2 11,9  
 13,9 Набухание в смеси ТГФ+толуол  $W_s, \text{вес.}\%$  13,9 11,9 11,1 10,3  $Q_f$  6,97 3,98  
 2,63 2,15 Молекулярная подвижность в межузловых цепях сетки вулканизатов не зависит от степени их сшивания - величина  $T_c$  типична для вулканизатов натурального каучука и изменяется в интервале температур от  $-69$  до  $-71^\circ C$ . В пределах величины, характерной для гибко цепных ( $V_f=0,106-0,110$ ) и жестко цепных полимеров, получены и значения свободного объема  $V_f \sim (0,092-0,125)$ . Для тетрафункционального узла разветвления, который формируется в вулканизате при серной вулканизации, взаимосвязь между концентрациями межузловых цепей ( $n_e$ ) и узлов разветвления ( $N$ ) однозначна -  $N = 2 n_e$ . А поскольку  $n_e = r / M_{сн}$  ( $r$  - плотность вулканизата), то  $N = 2r/M_{сн}$ . При формировании сетчатой структуры вулканизата с содержанием 1 вес.части серы образуется приблизительно  $10-4$  молей узлов разветвления. И оно линейно возрастает в концентрационном диапазоне серы от 0 до 3 вес.ч. При большей ее концентрации наблюдается заметное снижение  $N$  и, если исходить из полимерной природы серы [24], молекулярная масса которой изменяется от  $\sim 50000$  (для полимерной серы) и до  $\sim 100000$  (для минеральной аморфно-кристаллической серы) с температурой стеклования ее аморфной компоненты, равной порядка  $40^\circ C$ , то следует, что: 1. один моль серного узла разветвления приблизительно формируется из одной сотой моля введенной серы, 2. если полагать, что в формировании серного межцепного мостика вулканизата участвует восьмиатомный серный цикл, то моль введенной серы формирует лишь порядка 100 серных мостиков из возможных 2-4 тысяч, 3. введение в маточную смесь более 3 м.ч. серы заметно снижает ее вулканизирующую активность. Метод ТМС дает полезную информацию и в решении технологических проблем [25] - в оптимизации процесса смешения каучука с серой [26], сажой [13], а также самого процесса вулканизации резины [27]. Особенно важна технологическая стадия смешения вулканизирующей группы с каучуком. Именно от этой стадии, на которой происходит гомогенизация серы в объеме каучука, а также механодеструкция ее макромолекул на восьми атомные циклы, зависит регулярность сетчатой структуры вулканизата и резины. Кстати, проанализированные нами образцы вулканизатов имеют достаточно высокий вариационный коэффициент разброса значений  $M_{сн}$  (от 50 до 100%). Это свидетельствует о неравномерном распределении ингредиентов вулканизирующей группы в маточной смеси по ее объему. А полученный экстремальный характер ширины энергетического спектра разложения серных «узлов» разветвления ( $\Delta T = T_t - T_d$ ) от концентрации введенной серы свидетельствует еще и о ее количественном влиянии на процесс механодеструкции макромолекул серы с образованием ее вулканизационно - активных «осколков». Оптимизировать этот

процесс также очень важно. Полидисперсность вулканизационной сетки ( $K$ ) определяется, как следует из данных табл. 2, концентрацией серы ( $C_S$ ) и взаимосвязана с температурным интервалом переходной области ТМК ( $\Delta T = T_{\text{ж}} - T_c$ ). Привлечение метода набухания в «хорошем» для натурального каучука растворителе (равнообъемных долей толуола и тетрагидрофурана (ТГФ)) не является необходимым применительно к методу ТМС. Однако, оно позволяет определить некоторые специфические параметры для сетчатых вулканизатов и резин - равновесную степень набухания  $Q_{\text{ж}}$  и количество золь фракции  $W_s$  в их сетках. В частности, количество золь характеризует степень сшивания и отношение некоторых ингредиентов к этому процессу. Слабая зависимость величины  $W_s$  от  $C_s$  и ее абсолютная величина, равная  $\sim 10\%$  масс. свидетельствует, скорее всего, о количественной экстракции из вулканизата компонента вулканизирующей группы Enerthene-1849-1. В следующей части будут рассмотрены влияние содержания наполнителя и серы на молекулярно-топологическое строения вулканизатов и резин на основе натурального каучука.