

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ПЛЕНОК ИЗ БУТИЛКАУЧУКА*

T. B. Дорогина, A. C. Новиков, P. I. Зубов

В предыдущем сообщении [1] было показано, что исходная форма цепных молекул оказывает существенное влияние на вязкость растворов и на прочность саженаполненных вулканизатов из бутилкаучука. Однако оставался невыясненным вопрос о влиянии природы растворителя на гибкость цепей и их форму **. Неизвестно было также влияние формы цепей на структуру образующейся вулканизационной сетки и на механические и релаксационные свойства ненаполненных и саженаполненных вулканизатов.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные по свойствам растворов трех фракций бутилкаучука, что позволит судить о характере взаимодействия бутилкаучука с «плохим» и «хорошим» растворителями. Одновременно изучено влияние формы цепных молекул на механические свойства ненаполненных и саженаполненных вулканизатов из бутилкаучука.

Экспериментальная часть

Объектом исследования свойств растворов являлись три фракции бутилкаучука с молекулярными весами: 1 100 тыс., 500 и 300 тыс. ***

На рис. 1 представлены зависимости приведенного осмотического давления от концентрации $\pi/c_2 = f(c_2)$ для растворов фракций бутилкаучука в бензole и четыреххлористом углероде.

Эти зависимости в исследованном интервале концентраций являются линейными. Для различных фракций в обоих растворителях прямые $\pi/c_2 - c_2$ располагаются параллельно. С повышением температуры от 25 до 37° наблюдается значительное изменение угла наклона для растворов в бензole и незначительное для растворов в четыреххлористом углероде.

Значение приведенного осмотического давления практически одинаково для обоих растворов при испытанных температурах. Молекулярные веса, рассчитанные по формуле

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2},$$

удовлетворительно совпадают для обоих растворителей (табл. 1).

* XV сообщение из серии работ по строению студней.
** Под формой мы подразумеваем изменение средних размеров макромолекул.
*** Бутилкаучук был разделен методом фракционирования при понижении температуры из смеси бензол — ацетон на 11 фракций. Три фракции с молекулярными весами 1 100 тыс., 500 и 300 тыс. были дважды пересажены и свойства их растворов изучены методом осмометрии и вискозиметрии. Осмотическое давление и приведенная вязкость растворов определялись при $t = 25, 30$ и 37° . Осмотическое давление изменилось в осмометрах, описанных в работе Б. А. Догадкина с сотрудниками [2]. Мембранны готовились из коллоксилина по способу, описанному в работе [3]. Вязкость измерялась вискозиметром Оствальда для летучих жидкостей с диаметром капилляра 0,3 мм.

На основании линейной зависимости между $\lg M$ и $\lg [\eta]$ были выведены уравнения, позволяющие рассчитывать молекулярный вес бутилкаучука в бензole и четыреххлористом углероде при разных температурах вискозиметрическим методом:

$$\begin{aligned} [\eta] &= 6,9 \cdot 10^{-3} M^{0.5} (t = 25^\circ) \\ [\eta] &= 1,34 \cdot 10^{-3} M^{0.68} (t = 37^\circ) \quad \left. \right\} \text{растворитель бензол}; \\ [\eta] &= 1,03 \cdot 10^{-3} M^{0.7} (t = 25^\circ) \\ [\eta] &= 2,97 \cdot 10^{-3} M^{0.6} (t = 37^\circ) \quad \left. \right\} \text{растворитель четырех-} \\ &\quad \text{хлористый углерод.} \end{aligned}$$

Из данных по вязкости по формуле Петерлина [4] рассчитана эффективная длина радиусов молекул в растворе R_η

$$R_\eta = 1,21 \cdot 10^{-8} \left[\frac{[\eta] M}{(1 - \alpha)} \right]^{1/2},$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость; M — молекулярный вес; α — коэффициент в уравнении $[\eta] = KM^\alpha$.

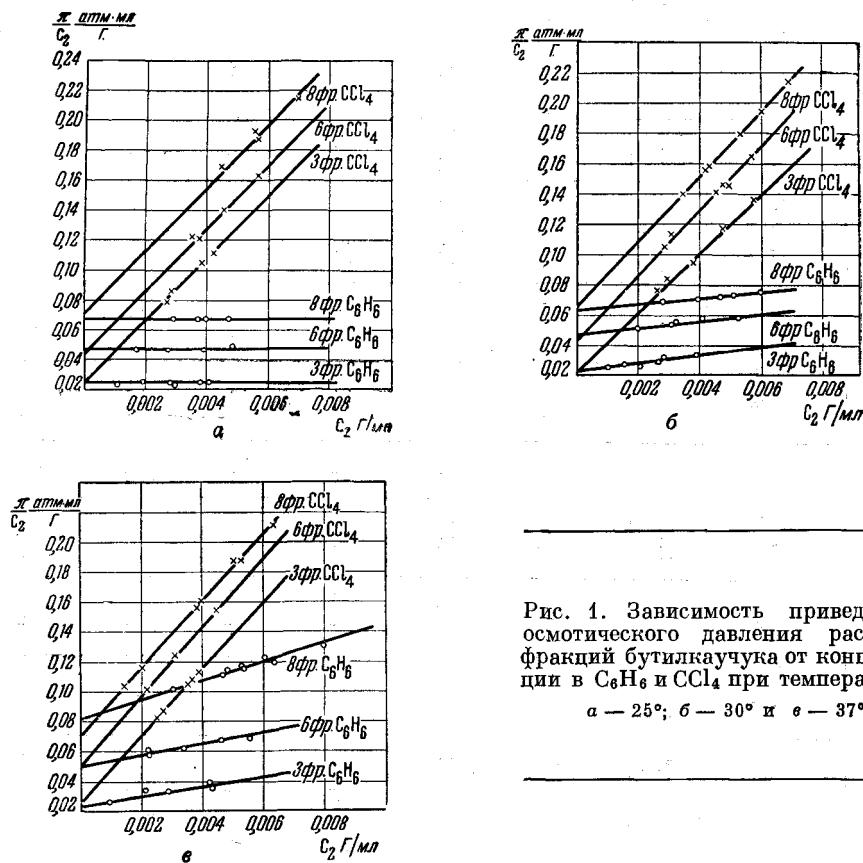


Рис. 1. Зависимость приведенного осмотического давления растворов фракций бутилкаучука от концентрации в C_6H_6 и CCl_4 при температурах:

$a = 25^\circ$; $b = 30^\circ$ и $c = 37^\circ$

В табл. 1 даны значения приведенной вязкости $[\eta]$, константы α , характеризующей форму макромолекул в растворе, и эффективной длины радиусов молекул R_η для растворов фракций бутилкаучука в C_6H_6 и CCl_4 при $t = 25$ и 37° .

Из этих данных следует, что с повышением температуры до 37° происходит увеличение R_η в C_6H_6 и снижение в CCl_4 . Одновременно $[\eta]$ и α в C_6H_6 увеличиваются, а в CCl_4 — снижаются. Наибольшее изменение R_η с повышением температуры наблюдается для высокомолекулярных фракций.

Таблица 1

Значение термодинамических функций R_η , $[\eta]$, α и констант B и μ для растворов фракций бутилкаучука в C_6H_6 и CCl_4

| Растворитель и молекулярный вес фракции | $-\overline{\Delta F}_1 \cdot 10^3$, кал/моль | | | $\overline{\Delta H}_1 \cdot 10^3$, кал/моль | | $\overline{\Delta S}_1^{\text{энд}} \cdot 10^4$, кал/моль | | $\overline{\Delta S}_1^{\text{ид}} \cdot 10^4$, кал/моль | | $B, \text{ат} \cdot \text{м}^2/\text{с}$ | | | μ | | | $R_\eta, \text{\AA}$ | | $[\eta]$ | | α | |
|---|--|--------|--------|--|-------|---|-------|--|-------|--|------|------|--------|--------|--------|----------------------|-----|----------|------|----------|------|
| | 25° | 30° | 37° | 27,5° | 33,5° | 27,5° | 33,5° | 25° | 37° | 25° | 30° | 37° | 25° | 30° | 37° | 25° | 37° | 25° | 37° | 25° | 37° |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 фр. CCl_4 $M = 1\ 074\ 100$ | 0,0987 | 0,106 | 0,1133 | 0,334 | 0,21 | 1,45 | 1,04 | 0,0756 | 0,077 | 21 | 20,6 | 22 | -0,205 | -0,184 | -0,224 | 473 | 375 | 17,6 | 11,8 | | |
| 6 фр. CCl_4 $M = 556\ 900$ | 0,12 | 0,1277 | 0,1358 | 0,34 | 0,221 | 1,54 | 1,14 | 0,136 | 0,154 | 21,4 | 21,3 | 22,4 | -0,218 | -0,211 | -0,234 | 325 | 258 | 10,2 | 8,0 | 0,7 | 0,6 |
| 8 фр. CCl_4 $M = 365\ 800$ | 0,142 | 0,148 | 0,153 | 0,186 | 0,102 | 1,1 | 0,82 | 0,221 | 0,215 | 21,3 | 21,3 | 22 | -0,216 | -0,211 | -0,224 | 254 | 212 | 8,0 | 6,2 | | |
| 3 фр. C_6H_6 $M = 1\ 068\ 300$ | 0,0194 | 0,024 | 0,039 | 0,25 | 0,607 | 0,9 | 2,4 | 0,07 | 0,064 | 0 | 2,6 | 3,97 | 0,5 | 0,492 | 0,488 | 293 | 345 | 7,0 | 7,62 | | |
| 6 фр. C_6H_6 $M = 523\ 300$ | 0,0411 | 0,045 | 0,064 | 0,27 | 0,54 | 1,04 | 2,0 | 0,136 | 0,141 | 0 | 2,6 | 3,64 | 0,5 | 0,492 | 0,489 | 209 | 237 | 5,1 | 5,4 | 0,5 | 0,63 |
| 8 фр. C_6H_6 $M = 321\ 100$ | 0,0584 | 0,0643 | 0,097 | 0,292 | 1,355 | 1,174 | 4,6 | 0,203 | 0,232 | 0 | 2,3 | 6,95 | 0,5 | 0,493 | 0,479 | 173 | 180 | 3,9 | 4,0 | | |

Из данных по осмотическому давлению при разных температурах были рассчитаны: второй вириальный коэффициент B и константа μ , характеризующие степень взаимодействия полимера с растворителем и изменение термодинамических функций системы *: парциальной молярной свободной энергии растворителя $\overline{\Delta F}_1$, теплосодержания $\overline{\Delta H}_1$ и энтропии $\overline{\Delta S}_1^{\text{вспл}}$.

Из результатов расчетов, представленных в табл. 1, прежде всего следует отметить значительное различие в величинах B и μ для растворов в C_6H_6 и CCl_4 . Величина B для растворов в C_6H_6 при $t = 25^\circ$ равна нулю, а для CCl_4 $B = 21$. Константа μ для бензольных растворов равна 0,5, а для растворов в CCl_4 $\mu = -0,205$. С повышением температуры имеет место увеличение B и снижение μ для растворов в бензоле. Для растворов в CCl_4 константа B практически не изменяется, а μ несколько снижается.

Изменение $\overline{\Delta F}_1$ в 3—4 раза больше для раствора в CCl_4 , чем для бензольного раствора. С уменьшением молекулярного веса абсолютные значения $\overline{\Delta F}_1$ увеличиваются для обоих растворителей, что связано, вероятно, с лучшей растворимостью низкомолекулярных фракций.

При повышении температуры наблюдается снижение $\overline{\Delta S}_1^{\text{вспл}}$ в CCl_4 и значительное возрастание в C_6H_6 , что может служить указанием на изменение гибкости и формы полимерных цепей.

Влияние испытанных растворителей на форму полимерных цепей было использовано для получения ненаполненных и саженаполненных вулканизатов с различной структурой.

Фиксирование формы цепных молекул осуществлялось двумя путями: 1) вулканизацией пленок в набухшем состоянии при комнатной температуре с применением в качестве вулканизующего агента S_2Cl_2 ; 2) приготовлением пленок из растворов саженаполненной смеси бутилкаучука в C_6H_6 и CCl_4 с последующей вулканизацией при $t = 143^\circ$; предполагалось, что заданная растворителем форма цепей будет фиксироваться на поверхности частиц сажи.

Для проведения вулканизации в набухшем состоянии пленки готовились на стеклянных ампулах маканием из растворов бутилкаучука в C_6H_6 и CCl_4 , содержащих в своем составе 10 вес. ч. пиперидина на 100 вес. ч. каучука. Затем в специальном приборе (рис. 2) в атмосфере азота ** плен-

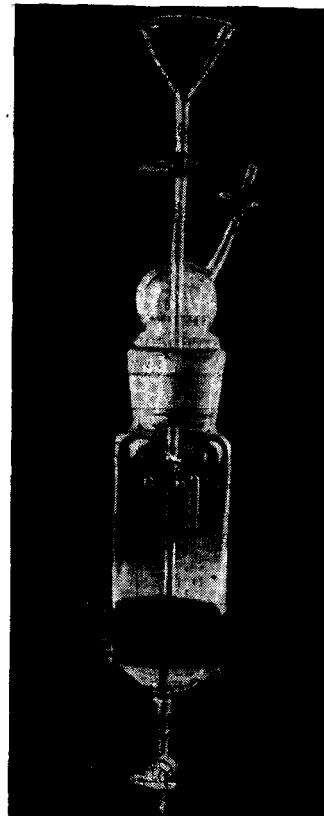


Рис. 2. Прибор для проведения вулканизации пленок в набухшем состоянии

* Расчет термодинамических функций производился по следующим уравнениям:

$$1) -\overline{\Delta F}_1 = \pi v_1^0; v_1^0 = \frac{M_1}{d_1}; \quad 2) \overline{\Delta H}_1 = \frac{T_1(\overline{\Delta F}_{1,T_2}) - T_2(\overline{\Delta F}_{1,T_1})}{T_2 - T_1};$$

$$3) \overline{\Delta S}_1^{\text{вспл}} = \frac{\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta F}_{\text{ср}}}{T_{\text{ср}}}; \quad 4) \overline{\Delta S}_1^{\text{пл}} \approx RN_2.$$

** Азот очищался от следов кислорода на специальной установке, описанной в работе [5].

ки подвергались набуханию в парах C_6H_6 и CCl_4 . Набухание пленок, полученных из C_6H_6 и CCl_4 , осуществлялось соответственно в парах C_6H_6 и CCl_4 , при этом в C_6H_6 пленки набухали на 200%, а в CCl_4 на 800%. После проведения набухания пленки растворитель сливался через кран, расположенный в нижней части сосуда; через воронку в сосуд заливалась S_2Cl_2 и проводилась вулканизация набухших пленок в парах S_2Cl_2 . После вулканизации пленки промывались 0,5%-ным раствором соды для удаления несвязавшейся серы и высушивались под вакуумом при комнатной температуре до полного удаления растворителя.

Механические показатели определялись на динамометре Шоппера при скорости движения нижнего зажима 500 м/мин.

Образцы имели форму колец диаметром 15—20, толщиной 0,2—0,3 и шириной 3,4 мм.

Таблица 2

Физико-механические показатели вулканизаторов из бутилкаучука, полученных из растворов C_6H_6 и CCl_4 и вулканизованных в набухшем состоянии

| Вулкани- зация, мин. | C_6H_6 | | | | CCl_4 | | | |
|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| | E_∞ , кг/см ² | Прочность, кг/см ² | | Относит. удлинение, % | E_∞ , кг/см ² | Прочность, кг/см ² | | Относит. удлинение, % |
| | | на услов- ное сече- ние | на истин- ное сече- ние | | | на услов- ное сече- ние | на истин- ное сече- ние | |
| 60 | 9,7 | 53 | 337 | 535 | 9,8 | 77 | 706 | 816 |
| 80 | 9,0 | 55 | 368 | 568 | 8,8 | 74 | 656 | 787 |
| 100 | 10,3 | 60 | 433 | 621 | 10,4 | 75 | 658 | 789 |

В табл. 2 приведены среднестатистические данные из испытания 25 образцов, из которых следует, что прочность вулканизованных ненаполненных пленок, полученных из раствора смеси в CCl_4 , рассчитанная на сечение в момент разрыва, в 1,6 раза больше, чем прочность пленок, полученных из растворов смеси в C_6H_6 .

Относительное удлинение также у первых выше в 1,3 раза, при практически одинаковом значении равновесного модуля E_∞ , определенного по методу, предложенному Г. М. Бартеневым [6].

Эти данные свидетельствуют о том, что различие в механических свойствах ненаполненных вулканизаторов при одинаковой густоте сетки обусловлено только влиянием формы цепей на структуру образующейся вулканизационной сетки.

Ранее [1] нами указывалось, что прочность вулканизованных пленок, полученных из растворов саженаполненной смеси в CCl_4 почти в 3 раза больше прочности вулканизованных пленок, полученных из раствора смеси в C_6H_6 .

Следовательно, результаты определения прочности сажевых вулканизованных пленок аналогичны результатам, полученным при испытании ненаполненных пленок, вулканизованных в набухшем состоянии.

Это позволяет сделать вывод о том, что независимо от наполнителя, применяя «плохой» или «хороший» растворитель, можно получить вулканизаторы с различной структурой, т. е. с относительно распрямленными или свернутыми цепями.

Представляло интерес выяснить влияние различной структуры вулканизаторов на их физико-механические и релаксационные свойства.

На приборе типа Поляни [7] определены кривые нагрузка — удлинение при повторных деформациях для саженаполненных вулканизаторов. Как известно [8], в этом случае происходит размягчение сажевых вулканизаторов вследствие разрушения межмолекулярных связей.

Из рис. 3 следует, что эффект размягчения, определенный из отношения площадей $S_{\text{OAB}} / S_{\text{OCD}} = 1,1$ и $S_{\text{O}_1\text{A}_1\text{B}_1} / S_{\text{O}_1\text{C}_1\text{D}_1} = 1,5$ примерно на 30% больше для сажевых вулканизатов, полученных из растворов смеси в CCl_4 , по сравнению с вулканизатами, полученными из растворов смеси в C_6H_6 .

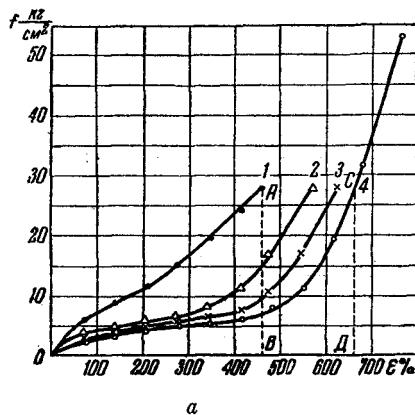


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации при повторных растяжениях для сажевых вулканизатов.

а — пленка получена из раствора смеси в C_6H_6 ; б — пленка получена из раствора смеси в CCl_4 .

На рис. 4 представлены релаксационные кривые * для сажевых вулканизатов с различной структурой.

Релаксация цепей для сажевых вулканизатов, полученных из растворов смеси в C_6H_6 , завершается в течение 50 мин., а для вулканизатов, полученных из растворов смеси в CCl_4 за 100 мин.

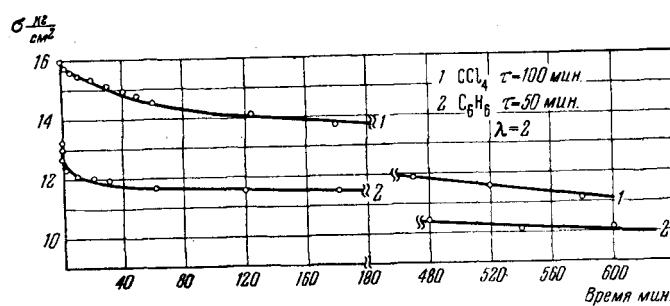


Рис. 4

Рис. 4. Релаксация напряжения в сажевых вулканизатах при $\lambda = 2$ и $t = 70^\circ$.
1 — пленка получена из раствора сажевой смеси в CCl_4 ; 2 — пленка получена из раствора сажевой смеси в C_6H_6 .

Рис. 5. Относительная скорость релаксации в сажевых вулканизатах в координатах $\lg \sigma_t / \sigma_0 — t$.

1 — пленка получена из раствора смеси в CCl_4 ; 2 — пленка получена из раствора смеси в C_6H_6 .

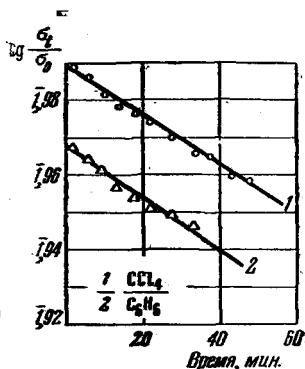


Рис. 5

* Релаксация напряжения измерялась на приборе типа Поляни в процессе прогрева образцов при $t = 70^\circ$ при $\lambda = 2$.

Из уравнения $\sigma_t = \sigma_0 \cdot e^{-Kt}$, где σ_t — напряжение в момент времени t ; σ_0 — начальное равновесное напряжение; K — кинетическая константа, по наклону прямых $\lg \sigma_t / \sigma_0 - t$ (рис. 5) были рассчитаны кинетические константы K , характеризующие скорость распада межмолекулярных связей [9].

Константы скорости распада оказались равны $10 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹ для обоих типов вулканизаторов.

Известно, что релаксационные процессы в полимерах, связанные с перегруппировкой звеньев цепных молекул, протекают значительно быстрее в набухшем состоянии [10], поэтому представляло интерес исследовать влияние формы полимерных цепей на кинетику релаксационных процессов при набухании.

Таблица 3

Влияние структуры сажевых вулканизаторов на набухание в C₆H₆ и CCl₄

| Вулканизация, мин. | Растворитель, из которого получена пленка | Время достижения равновесной величины набухания, час. | | Степень набухания Q, % | |
|--------------------|---|---|------------------|-------------------------------|------------------|
| | | C ₆ H ₆ | CCl ₄ | C ₆ H ₆ | CCl ₄ |
| 100 | C ₆ H ₆ | 15 | 34 | 101 | 470 |
| 120 | | 20 | 40 | 107 | 495 |
| 100 | CCl ₄ | 40 | 15 | 100 | 475 |
| 120 | | 34 | 20 | 103 | 485 |

Из экспериментальных данных, представленных в табл. 3, следует, что кинетика набухания для сажевых вулканизаторов, полученных из растворов смеси в C₆H₆ и CCl₄, различная и определяется природой растворителя и структурой сажевых вулканизаторов.

Обсуждение результатов

Из вышеизложенного следует, что различие в свойствах растворов бутилкаучука в C₆H₆ и CCl₄, наблюдаемое при разных температурах по изменению вязкости, осмотического давления и основных термодинамических функций, обусловлено разным характером взаимодействия между полимером и растворителем, приводящим к изменению как гибкости, так и формы цепных молекул.

Значения коэффициентов $\alpha = 0,5$ и $B = 0$ для бензольных растворов и $\alpha = 0,7$ и $B = 21$ для растворов в CCl₄ при $t = 25^\circ$ (см. табл. 1) и разные значения характеристической вязкости свидетельствуют о том, что в C₆H₆ полимерные цепи бутилкаучука находятся в свернутом состоянии, а в растворе CCl₄ — в относительно растянутом.

Наблюдаемое для бензольных растворов повышение вязкости при нагревании с одновременным ростом $\Delta S_1^{\text{акт}}$, ΔF_1 и эффективной длины радиусов молекул R_n указывает на то, что при более высоких температурах происходит значительное изменение как внутримолекулярного взаимодействия между звеньями отдельной цепи, так и между цепями, что в конечном итоге обуславливает изменение гибкости цепей, их формы и упаковки цепей. Это приводит к тому, что полимерные цепи бутилкаучука в C₆H₆ при нагревании распрямляются, вследствие чего возрастает межмолекулярное взаимодействие между цепями. Более отчетливо это наблюдается для концентрированных растворов.

Для растворов бутилкаучука в CCl₄ наблюдается более высокое значение ΔF_1 , свидетельствующее о более интенсивном взаимодействии между полимером и растворителем, которое несколько снижается при повышении

температуры, что проявляется в значительном снижении вязкости и некотором снижении $\Delta S_1^{\text{эксп}}$.

При нагревании растворов бутилкаучука в CCl_4 , вероятно, происходит некоторое увеличение гибкости цепей, вследствие чего полимерные цепи имеют тенденцию к сворачиванию. Это отчетливо наблюдается по снижению эффективной длины радиусов молекулы R_n .

Из изложенного можно заключить, что растворитель может изменять как межмолекулярное взаимодействие, так и взаимодействие между отдельными звеньями цепей. Степень этих изменений будет определяться природой полимера, типом растворителя и температурными условиями.

Мы полагаем, что для оценки природы растворителя можно применить в качестве меры степень свернутости полимерных цепей.

Иными словами, наиболее «плохим» или идеальным растворителем следует считать тот, для которого коэффициент $\alpha = 0,5$ и $B = 0$ при определенных температурных условиях.

На основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что вулканизаты из бутилкаучука, имеющие более распрямленные полимерные цепи, обладают более высокими механическими показателями, чем вулканизаты, полученные из полимера с более свернутыми цепями (табл. 2).

Более высокие значения прочности для саженаполненных вулканизатов, полученных из растворов бутилкаучука в CCl_4 и вулканизованных в набухшем состоянии при комнатной температуре S_2Cl_2 , по сравнению с аналогичными вулканизатами, полученными из растворов C_6H_6 , на наш взгляд, обусловлены тем, что в случае относительно распрямленных полимерных цепей при вулканизации образуется более регулярно построенная сетка с большим количеством ориентированных участков цепей. В результате этого в процессе деформации происходит ориентация цепей, сопровождающаяся кристаллизацией, что проявляется в повышении механической прочности вулканизованных пленок.

В случае свернутых полимерных цепей образование регулярной сетки при вулканизации и возникновение ориентированных участков затруднено. Поэтому вулканизаты, имеющие свернутую форму полимерных цепей, характеризуются меньшим значением прочности.

Экспериментальные данные по определению кривых нагрузка — удлинение при повторных деформациях (рис. 3) для саженаполненных вулканизатов свидетельствуют о значительном влиянии структуры вулканизата на степень его размягчения и конечную величину разрыва.

Форма кривых нагрузка — удлинение аналогична для обоих типов сажевых вулканизатов, но степень размягчения для бензольных образцов меньше, чем для образцов из CCl_4 , так как число межмолекулярных связей в первом вулканизате меньше. Более высокое значение прочности для сажевых вулканизатов из CCl_4 обусловлено не только большим межмолекулярным взаимодействием, но и большей способностью полимерных цепей к ориентации и кристаллизации. В случае сажевых вулканизатов из C_6H_6 процесс ориентации цепей при деформации не успевает полностью развиться, так как к этому моменту напряжение в образце достигает разрывного значения, что и проявляется в меньшей прочности, по сравнению с сажевыми вулканизатами из CCl_4 .

В сажевых вулканизатах из CCl_4 наблюдается более полное развитие ориентационных процессов, сопровождающихся кристаллизацией и увеличением прочности.

Замедленное протекание релаксационных процессов в сажевых вулканизатах, полученных из растворов смеси в CCl_4 по сравнению с вулканизатами из C_6H_6 (рис. 4), обусловлено наличием более интенсивного межмолекулярного взаимодействия как между каучуком и сажей, так и между распрямленными цепями бутилкаучука. Подтверждением этого является

одинаковое значение константы скорости распада межмолекулярных связей для обоих типов вулканизатов и различное расположение релаксационных кривых. Равенство констант свидетельствует об одинаковой скорости распада межмолекулярных связей в единицу времени у образцов, имеющих разную форму макромолекул. Но более интенсивное межмолекулярное взаимодействие у вулканизатов, полученных из растворов смеси в CCl_4 , приводит к тому, что релаксационная кривая в этом случае (см. рис. 4) располагается выше, чем кривая, полученная для вулканизатов, приготовленных из растворов смеси в C_6H_6 .

Экспериментальные данные по набуханию сажевых вулканизатов с различной структурой свидетельствуют о том, что величина равновесного набухания определяется лишь природой растворителя и не зависит от формы полимерных цепей. Это следует из того факта, что вулканизованные пленки, полученные из растворов смеси в C_6H_6 и CCl_4 , набухают на 450—470% в CCl_4 и на 100% в C_6H_6 .

Форма полимерных цепей влияет на время достижения равновесной величины набухания.

Так, в вулканизатах, полученных из растворов смеси в CCl_4 , равновесие при набухании в CCl_4 устанавливается через 15 час., а в C_6H_6 — через 40 час. Вулканизаты, полученные из растворов смеси в C_6H_6 , достигают равновесного набухания в CCl_4 за 34 часа, а в C_6H_6 — за 15 час.

Эти данные находятся в соответствии с выдвинутыми ранее [10] представлениями о релаксационном механизме набухания сетчатых полимеров.

Таким образом, исходная форма полимерных цепей и, вероятно, различная их упаковка оказывают значительное влияние на физико-механические свойства вулканизатов.

Этот вывод, с нашей точки зрения, заслуживает внимания как при переработке полимеров, так и при их синтезе.

До настоящего времени при синтезе полимеров, обладающих высокими механическими свойствами, основное внимание обращалось на получение регулярно построенной цепи без учета влияния формы образующихся цепей на комплекс механических свойств. Вместе с тем, при полимеризации имеется возможность оказать влияние на форму образующихся цепей, особенно при проведении полимеризации в растворах путем соответствующего подбора растворителей.

Несомненно, что выбор пластификаторов для полимеров должен основываться на учете характера влияния последнего на изменение формы полимерных цепей. Это в первую очередь должно учитываться при подборе типа масел для маслонаполненных каучуков.

Выводы

1. В растворах C_6H_6 и CCl_4 полимерные цепи бутилкаучука при $t = 25^\circ$ находятся соответственно в свернутом и относительно распрямленном состоянии, что подтверждается данными по величинам эффективной длины радиусов молекул (R_η) и значению основных термодинамических функций.

2. При повышении температуры полимерные цепи бутилкаучука в C_6H_6 распрямляются, а в CCl_4 свертываются. Это отчетливо иллюстрируется увеличением вязкости, эффективной длины радиусов молекул (R_η) и энтропии растворителя ($\Delta S_1^{\text{эксп}}$) в бензольных растворах и уменьшением всех этих величин в растворах CCl_4 .

3. Пленки из бутилкаучука, полученные из растворов смеси в C_6H_6 и CCl_4 , вулканизованные при комнатной температуре S_2Cl_2 в набухшем состоянии, значительно отличаются по механическим свойствам.

4. Ненаполненные вулканизаты из CCl_4 имеют большую прочность по сравнению с вулканизатами из C_6H_6 , что объяснено наличием более регулярно построенной вулканизационной сетки для вулканизатов

из CCl_4 , с большим количеством ориентированных участков цепей, способных при деформации к кристаллизации.

5. Форма молекулярных цепей оказывает существенное влияние на релаксационные процессы и на кинетику набухания вулканизатов из бутилкаучука.

Науч.-исслед. ин-т
резиновой промышленности
Науч.-исслед. физ.-хим. ин-т
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10 II 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Новиков, Т. В. Дорожина, П. И. Зубов, Докл АН СССР, 105, 514, 1955.
2. Б. А. Догадкин, И. Г. Соболева, М. И. Архангельская, Коллоидн. ж., 11, 147, 1949.
3. И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, Коллоидн. ж., 6, 424, 1948.
4. А. Peterlin, J. Polymer Sci., 5, № 4, 473, 1950.
5. Б. Догадкин, Д. Певзнер, Исследование по физике и химии каучука и резины, 1950.
6. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницевая, ЖТФ, 20, 858, 1950.
7. Л. А. Вишницевая, Кандидатская диссертация, М., 1956.
8. L. Mullins, J. Rub. Res., 16, 275, 1947.
9. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Коллоидн. ж., 15, 355, 1953.
10. П. И. Зубов, Докторская диссертация, М., 1949.

EFFECT OF SHAPE OF THE MOLECULAR CHAINS ON THE PROPERTIES OF SOLUTIONS AND VULCANIZED FILMS OF BUTYL RUBBER

T. V. Dorokhina, A. S. Novikov, P. I. Zubov

Summary

The properties of solutions of fractionated butyl rubber in thermodynamically «good» (CCl_4) and thermodynamically «poor» (C_6H_6) solvents have been studied at different temperatures with the aid of viscometric and osmometric methods.

Based on calculation of the thermodynamic functions and the mean molecular sizes it has been found that at $t = 25^\circ$ in the good solvent (CCl_4) the butyl rubber polymer chains are in a relatively straightened out condition, whereas in the poor solvent (C_6H_6) they are coiled up.

The effect of the type of solvent on the configuration of butyl rubber chains has been utilized in the production of films with a given initial polymer configuration.

Vulcanizates obtained from CCl_4 solutions of the rubber mixture with straighter chains considerably excel in strength and relative elongation those obtained from mixtures dissolved in C_6H_6 and possessing a more coiled shape.

The initial configuration of the polymer chains has an important influence on the relaxation processes and on the kinetics of swelling of butyl rubber vulcanizates.