

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

## СОЕДИНЕНИЯ

1960

№ 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ  
НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ*В. Е. Басин, А. Г. Шварц*

Плотность энергии когезии синтетических каучуков, будучи мерой межмолекулярного взаимодействия, является одной из основных физико-химических характеристик полимеров (табл. 1). Плотность энергии когезии<sup>1</sup> определялась методом, примененным ранее для полизопренового каучука СКИ [1] и заключающимся в последовательном определении равновесного модуля и равновесного набухания ненаполненных вулканизатов. Состав вулканизатов приведен в табл. 2.

Таблица 1

## Состав изучаемых каучуков

Содержание полярного компонента, %	Тип каучука					
	дивинилстирольные		дивинилметилвинилпиридиновые		карбоксилосодержащие	
	СКС-30 А	СКС-30 ШХП <sup>1</sup>	СКМВП- 5 трой- ной	СКМВП- -15 А	Дивинил- пирород- СКД-1	Дивинил- стироль- ный СКС- 30-1
Стирол	25,4	28,0	21,0	—	—	28,0
2-Метил-5-винил- пиридин	—	—	3,5	12,3	—	—
Метакриловая кислота	—	—	—	—	1,5	1,25

<sup>1</sup> «Шинный холодный парафинатный» — применяется в виде латекса, температура полимеризации + 20°, эмульгатор — парафинат калия.

В качестве объектов для изучения были взяты каучуки, применяемые главным образом в виде латекса для пропитки шинного корда.

Испытание дивинилметилвинилпиридиновых и карбоксилосодержащих каучуков по двум рецептам проводилось для выяснения влияния характера поперечных связей на межмолекулярное взаимодействие.

Для определения равновесного модуля из пластин толщиной 0,8 мм вырубались полоски шириной 8 мм и длиной рабочего участка 50 мм. После набухания указанных образцов в вазелиновом масле определялась зависимость удлинения от нагрузки при простом растяжении. Образцы нагружались последовательно грузом в 50, 75, 100, 125 и более (до 200 г). Через час после приложения нагрузки измерялось удлинение образца.

Параллельно испытывалось три образца. Полученные данные были использованы для определения функции  $\Phi$  по следующему уравнению [2]:

$$\Phi = 0,5 \cdot f \cdot A_0^{-1} \cdot v_2^{1/2} (\lambda - \lambda^{-2})^{-1}, \quad (1)$$

где  $f$  — нагрузка, требуемая для растяжения набухшего вулканизата при относительном удлинении;  $A_0$  — площадь поперечного сечения ненабух-

<sup>1</sup> Определение энергии когезии каучука СКС-30-1 проведено В. А. Григоровской.

шего исходного образца;  $v_2$  — объемная доля каучука в набухшем вулканизате.

Функция  $\Phi$  определяет число поперечных связей в вулканизате:

$$\Phi = c_1 + \lambda^{-1} \cdot c_2 = 0,5 \cdot \rho_k \cdot RT \cdot M_c^{-1}, \quad (2)$$

где  $\rho_k$  — плотность каучука;  $M_c$  — молекулярный вес отрезка цепи между узлами пространственной сетки;  $T$  — температура образца в  $^{\circ}\text{К}$ ;  $c_1$  и  $c_2$  — константы.

Таблица 2  
Состав смесей и режим вулканизации

Ингредиенты	Тип каучука				
	СКС-30 А и СКС-30ШХП	СКМВП-5 тр. и СКМВП-15 А		СКД-1 и СКС-30-1	
		а	б	а	б
Каучук	100	100	100	100	100
Сера	2,5	1,5	1,5	2,0	1,0
Альтакс	2,5	—	—	—	—
Дифенилгуанидин	—	0,2	0,2	—	—
Каптакс	—	0,9	0,9	—	—
Бензоизоалюльфенидиэтиламид	—	—	—	2,5	1,5
Окись цинка	5,0	3,0	3,0	—	2,0
Окись магния	—	—	—	—	3,0
Стеариновая кислота	2,0	1,0	1,0	2,0	2,0
Бензотрихлорид	—	—	7,0	—	—
Время вулканизации при $143^{\circ}$ , мин.	40	20	30	60	60

Таблица 3  
Равновесные характеристики вулканизатов

Тип каучука	Объемная доля каучука при набухании в вазелиновом масле, $v_2$	Константа $c_1$	Молекулярный вес отрезка цепи между узлами, $M_c$
СКС-30А	0,274—0,314	0,65	18000
СКС-30ШХП	0,375—0,385	1,53	7620
СКМВП-5тр а) б)	0,354—0,379 0,467—0,490	0,60 1,58	19500 7410
СКМВП-15А а) б)	0,340—0,357 0,471—0,497	0,74 2,17	15740 5430
СКД-1 а) б)	0,347—0,350 0,348—0,360	1,64 178	7140 6575
СКС-30-1 а) б)	0,378—0,387 0,313—0,321	1,62 1,24	8150 10600

Экстраполируем  $\Phi$  к нулевому значению  $\lambda$ . Графическое решение зависимости  $\Phi = c_1 + \lambda^{-1}c_2$  позволяет определить значение  $c_1$  и

$$c_1 \text{ опытн} = 0,5 \cdot \rho_k \cdot RT M_c^{-1}. \quad (3)$$

Средние значения  $v_2$  при набухании в вазелиновом масле и найденные  $c_1$  и  $M_c$  изучаемых вулканизатов приведены в табл. 3.

Полученные данные показывают, что введение полихлороединений (бензотрихлорид) в смеси из метилвинилпиридиновых каучуков приводит

Таблица 4

## Характеристика взаимодействия каучуков с растворителями

Тип каучука	Равновесная степень набухания ( $Q$ ) и параметр $\mu$	Тип растворителя и параметр растворимости $\delta$ (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>						
		бензол 9,15	толуол 8,90	м-ксиол 8,80	н-нонан 7,55	н-октан 7,55	н-гептан 7,45	н-гексан 7,30
СКС-30А	$Q$ $\mu$ 0,355	9,2 0,292	8,75 0,274	9,03 —	— —	— —	1,81 0,615	1,57 0,056
СКС-ЗОШХП	$Q$ $\mu$ 0,308	9,89 0,274	5,54 —	— —	— —	— —	1,24 0,671	1,11 0,718
а) СКМВП-5 тройной	$Q$ $\mu$ 0,502	5,48 0,434	6,22 0,405	5,92 0,627	1,72 0,660	1,53 0,661	1,61 0,661	1,24 0,710
б) СКМВП-15А	$Q$ $\mu$ 0,543	3,21 0,392	4,12 0,364	4,07 0,700	1,09 0,722	0,930 0,722	1,13 0,700	0,768 0,737
а) СКД-1	$Q$ $\mu$ 0,425	5,67 0,367	5,94 0,344	6,28 0,642	1,63 0,632	1,63 0,632	1,33 0,682	1,33 0,686
б) СКС-30-1	$Q$ $\mu$ 0,472	2,98 0,423	3,39 0,374	3,46 0,705	0,953 0,717	0,940 0,717	0,805 0,756	0,851 0,835
а) СКД-1	$Q$ $\mu$ 0,354	4,82 0,295	5,52 —	— 0,527	2,09 0,503	2,17 0,563	1,96 0,563	1,86 0,582
б) СКС-30-1	$Q$ $\mu$ 0,351	4,50 0,302	5,22 —	— 0,511	2,16 0,517	2,04 0,490	2,16 0,490	1,75 0,595
а) СКС-30-1	$Q$ $\mu$ 0,313	5,74 0,220	6,11 —	— 0,610	1,48 0,618	1,49 0,627	1,39 0,627	0,80 0,665
б) СКС-30-1	$Q$ $\mu$ 0,312	6,70 0,265	6,84 —	— 0,600	1,71 0,612	1,66 0,612	1,70 0,612	1,51 0,650

Таблица 5

## Плотности энергий когезии каучуков

Тип каучука	Плотность энергии когезии, кал/см <sup>3</sup>	Примечание	Тип каучука	Плотность энергии когезии, кал/см <sup>3</sup>	Примечание
СКС-30А	72,0	Определены в настоящей работе	НК СКИ СКБ СКС-30 СКН-18 Полихлоропреновый	67,5—68,9 68,9 69,7 71,4 86,5 81,0	[1,5] [1] [5] [5] [5] [5]
СКС-ЗОШХП	73,0	То же			
СКМВП-5 тр	68,25 <sup>1</sup>	»			
СКМВП-15А	69,70 <sup>1</sup>	»			
СКД-1	71,20 <sup>1</sup>	»			
СКС-30-1	74,80 <sup>1</sup>	»			

<sup>1</sup> Средняя из значений, полученных на рецептах а) и б).

к образованию поперечных связей, не разрушающихся при набухании. Введение окиси магния и окиси цинка в смеси из карбоксилосодержащих каучуков почти не изменяет количества прочных вулканизационных связей.

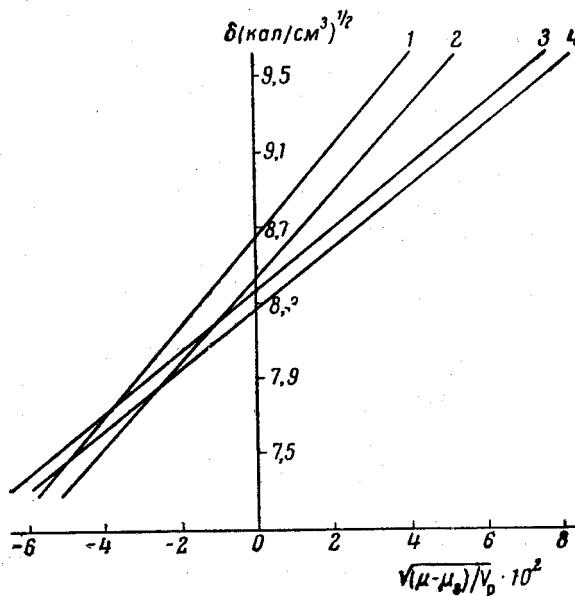
После получения данных о пространственной сетке вулканизатов определялась характеристика взаимодействия каучука и растворителя (параметр  $\mu$ ) по известному уравнению Флори [4]:

$$\ln \left( 1 + \frac{1}{Q} \right) - (1 + Q)^{-1} - \mu (1 + Q)^{-2} - \frac{M_c}{\rho_k \cdot v_p} [(1 + Q)^{-1/2} - 0.5 (1 + Q)^{-1}] = 0, \quad (4)$$

где  $v_p$  — молярный объем растворителя;  $Q$  — равновесная степень набу-

хания (отношение объема поглощенного растворителя к объему собственно каучука в набухшем образце).

Экспериментальные значения максимума набухания и рассчитанные по уравнению (4) значения параметра  $\mu$  для ряда растворителей приведены в табл. 4.



Зависимость параметра растворимости ( $\delta$ ) от величины  $\sqrt{(\mu - 0,25) / v_p}$

1 — вулканизат СКС-30-1; 2 — СКД-1; 3 — СКМВП-15А; 4 — СКМВП-5 тр

На основе полученных данных была построена зависимость параметра растворимости  $\delta$  ( $\text{кал}/\text{см}^3$ )<sup>1/2</sup> от величины  $\sqrt{(\mu - 0,25) / v_p}$ . Прямая, построенная в указанных координатах, отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий корню квадратному из плотности энергии когезии каучука (рисунок).

Определенные таким образом значения плотности энергии когезии каучуков приведены в табл. 5, где для сравнения помещены величины плотностей энергии когезии для других каучуков, определенных ранее [1, 5].

### Обсуждение результатов

Определенные в работе величины плотностей энергии когезии каучуков СКС-30А, СКС-30ШХП, СКМВП-5 тр, СКМВП-15 А, СКД-1 и СКС-30-1 близки между собой и лежат в пределах 68—75  $\text{кал}/\text{см}^3$ .

Однако данные о равновесной степени набухания и характеристики взаимодействия каучук—растворитель для полимеров, содержащих 2-метил-5-винилпиридиновые группы, показывают, что введение указанных групп даже в небольшом количестве повышает маслостойкость каучука, в первую очередь по отношению к предельным углеводородам. Вулканизация указанных каучуков полихлорсоединениями (рецепт б) также повышает маслостойкость, как за счет увеличения степени поперечного сшивания, так и за счет изменения характера межмолекулярного взаимодействия каучук—растворитель (константа  $\mu$  увеличивается). С другой стороны, введение небольшого количества метилвинилпиридина не меняет резко энергию когезии самого каучука. Введение же карбоксильных групп в кау-

чук приводит к более заметному увеличению энергии когезии каучука, относительно мало сказываясь на взаимодействии каучук—растворитель.

Указанные различия в действии пиридиновых и карбоксильных групп приводят к различию в угле наклона прямых, характеризующих взаимодействие каучука с различными углеводородами (см. рисунок). При этом введение в карбоксилатные каучуки окислов металлов не влияет на их взаимодействие с растворителями.

### Выводы

1. Определены значения плотностей энергии когезии каучуков СКС-30 А, СКС-30ШХП, СКМВП-5 тр, СКМВП-15 А, СКД-1, СКС-30-1.

2. Показано, что пиридиновые и карбоксильные группы сообщают полимерам различные свойства. Карбоксильные группы в изученных дозировках повышают энергию когезии, но мало сказываются на взаимодействии каучук—растворитель, в то время как пиридиновые группы в изученных дозировках, не изменяя практически энергию когезии, резко изменяют характер взаимодействия каучук—растворитель.

Научно-исследовательский  
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию  
30 III 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Шварц, Ж. физ. химии, 32, 718, 1958.
2. R. Rivlin, Phil. Trans., A. 243, 251, 1951.
3. S. Quimbrell, Mullins L, R. Rivlin, Trans. Faraday Soc., 49, 1495, 1953.
4. P. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108, 1949.
5. А. Г. Шварц, Колloidн. ж., 18, 755, 1956.

### DETERMINATION OF COHESION ENERGY DENSITIES OF SOME SYNTHETIC RUBBERS

*V. E. Basin, A. G. Shvartz*

#### S u m m a r y

The cohesion energy densities of the rubbers—SKS-30A, SKS-30ShKhP, SKMVP-5tr, SKMVP-15A, SKD-1, SKS-30-1 have been determined. It has been shown that pyridine and carboxyl groups impart different properties to the polymers. In the amounts investigated carboxyl groups raise the cohesion energy, but have little effect on the rubber-solvent interaction, whereas pyridine groups practically leaving the cohesion energy unchanged, have a strong influence on the nature of interaction between the rubber and the solvent.