

УДК 678.01 : 53 + 678.76

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

***Л. В. Макарова, А. Г. Шварц, Н. Д. Захаров,
А. М. Приборец***

Плотность энергии когезии синтетических каучуков, будучи мерой межмолекулярного взаимодействия, является одной из основных физико-химических характеристик полимеров.

В настоящей работе определяли плотность энергии когезии ряда каучуков: метилметакрилатных (сополимеров метилметакрилата с дивинилом, с содержанием первого 30 и 50% (СКММА-30А, СКММА-50А)) [1], хлорсульфополиэтиленового (типа хайпен-20) и 2-метил-5-винилпиридинового (СКМВП-15АРП), полученного с тем же соотношением исходных мономеров (дивинила и 2-метил-5-винилпиридинина), но с другими эмульгаторами, в отличие от СКМВП-15А, для которого эта величина уже известна [2]. Состав ненаполненных смесей на основе изучаемых каучуков приведен в табл. 1. Режим вулканизации: температура 143°, время 50 мин.

Таблица 1

Состав смеси

Ингредиенты	Тип каучука			
	СКМВП-15 АРП	хайпен- лон-20 *	СКММА-30А	СКММА-50А
Каучук	100	100	100	100
Сера	1,5	—	3,0	3,0
Дифенилгуанидин	0,2	0,5	—	—
Каптакс	0,9	2,0	—	—
Окись цинка	3,0	—	5,0	5,0
Стеариновая кисло- та	1,0	—	1,0	1,0
Канифоль	—	2,5	—	—
Окись магния	—	20,0	—	—
Тиурам	—	—	1,0	1,0

* Содержание хлора 28,3%, серы 1,7%.

Рецептура смесей позволяла получить устойчивые трехмерные структуры.

Плотность энергии когезии определяли на основе последовательных измерений равновесного модуля для расчета густоты вулканизационной сетки ненаполненных вулканизатов и равновесной степени набухания тех же вулканизатов в серии растворителей [3].

Для определения равновесного модуля из пластин толщиной 1 мм вырубали прямоугольные полоски шириной ~8 мм и длиной рабочего участка 50 мм. После равновесного набухания в вазелиновом масле или дибутилфталате определяли зависимость удлинения от нагрузки при одноосном растяжении. Полученные данные позволили определить функцию Φ по формуле [4]: $\Phi = 0,5fA_0^{-1} \cdot v_2^{1/2} / (\lambda - \lambda^{-2})^{-1}$, где f —

нагрузка (в граммах), при которой образец растягивается до удлинения λ , A_0 — площадь поперечного сечения (в квадратных сантиметрах) исходного ненабухшего образца, v_2 — объемная доля каучука в набухшем вулканизате.

Как известно [2], функция Φ определяет концентрацию поперечных связей вулканизата: $\Phi = 0,5 \rho_k \cdot RT \cdot M_c^{-1}$, где ρ_k — плотность каучука, M_c — молекулярный вес отрезка цепи между узлами пространственной решетки, T — температура образца, $^{\circ}\text{K}$, R — газовая постоянная. Средние значения v_2 , Φ и M_c приведены в табл. 2.

Таблица 2

Равновесные характеристики вулканизаторов

Тип каучука	Среда предварительного набухания	Объемные доли каучука при набухании, v_2	Φ	Молекулярный вес отрезка между узлами, M_c
СКМВП-15АРП	Дибутилфталат	0,306—0,414	1,9	6550
СКММА-30А	Базелиновое масло	0,463—0,535	4,93	2520
СКММА-50А	Дибутилфталат	0,326—0,683	2,736	4550
Хайпалон-20	Базелиновое масло	0,448—0,61	4,5	2755

Исходя из полученных данных, по известному уравнению Флори [5] определяли характеристику взаимодействия каучука и растворителя:

$$\ln \left(1 + \frac{1}{Q} \right) - (1 + Q)^{-1} - \mu (1 + Q)^{-2} - \frac{M_c}{\rho_k \cdot v_p} [(1 + Q)^{-1} - 0,5 (1 + Q)^{-1}] = 0,$$

где μ — константа, характеризующая взаимодействие каучука и растворителя, v_p — молекулярный объем растворителя, Q — равновесная степень набухания.

В табл. 3 приведены полученные значения равновесной степени набухания и рассчитанные по формуле Флори значения μ для ряда растворителей.

Таблица 3

Характеристика взаимодействия каучуков с растворителями

Тип каучука	Обозначение параметров	Тип растворителя и параметр растворимости δ_p , (кал/см ³) ^{1/2}							
		бензол 9,15	толуол 8,9	<i>n</i> -кси- лол 8,8	<i>n</i> -декан 7,7	<i>n</i> -ионан 7,65	<i>n</i> -октан 7,55	<i>n</i> -гептан 7,45	<i>n</i> -гексан 7,30
СКМВП-15АРП	Q	4,20	4,79	3,95	1,64	1,7	1,73	1,61	1,0
	μ	0,4	0,30	0,353	0,55	0,56	0,575	0,585	0,718
СКММА-30А	Q	2,61	2,65	2,14	0,824	0,881	0,908	0,905	1,0
	μ	0,39	0,25	0,338	0,685	0,635	0,673	0,66	0,643
СКММА-50А	Q	4,04	3,84	3,88	—	0,551	—	0,676	0,729
	μ	0,323	0,30	0,22	—	0,985	—	0,925	0,82
Хайпалон-20	Q	3,59	—	—	0,628	0,538	0,726	0,787	0,598
	μ	0,259	—	—	0,67	0,71	0,735	0,715	0,8

Полученные значения μ позволяют построить зависимость параметра растворимости δ_p (кал/см³)^{1/2} от величины $V(\mu - \mu_s)/v_p$, где $\mu_s = 0,25$ — величина, постоянная для всех каучуков (рисунок). Эта зависимость является графическим решением уравнения [6]:

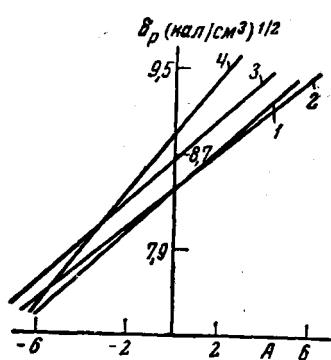
$$\delta_p = \delta_k \pm \sqrt{RT/K} \cdot \sqrt{(\mu - \mu_s)/v_p},$$

Таблица 4

Плотность энергии когезии каучуков

Тип каучука	Плотность энергии когезии, кал/см ³	Тип каучука	Плотность энергии когезии, кал/см ³
СКМВП-15АРП Хайлон-20	70,05 79,21	СКММА-30А СКММА-50А	70,56 74,25

где δ_k — параметр растворимости каучуков, K — величина, постоянная для систем с одинаковым характером сил межмолекулярного взаимодействия.



Зависимость параметра растворимости (δ_p) от величины $V(\mu - \mu_s) / v_p \cdot 10^2$ (A):

1 — вулканизат СКМВП-15АРП,
2 — вулканизат СКММА-30А, 3 — вулканизат СКММА-50А. 4 — вулканизат хайлона-20

метакрилата в его сополимере с дивинилом величина плотности энергии когезии растет, т. е. межмолекулярное взаимодействие увеличивается.

Выводы

Определены плотности энергии когезии хлорсульфополиэтилена и метилметакрилатных каучуков с различным содержанием метилметакрилата. Увеличение содержания звеньев метилметакрилата в каучуках увеличивает плотность энергии когезии.

Ярославский технологический институт
Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
23 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

- Н. М. Миронова, П. А. Виноградов, М. И. Фарберов, К. Е. Гавшино娃, Н. Д. Захаров, К. Ф. Федорова, Каучук и резина, 1963, № 10, 1.
- В. Е. Басин, А. Г. Шварц, Высокомолек. соед., 2, 1470, 1960.
- А. Г. Шварц, Ж. физ. химии, 32, 718, 1958.
- R. Rivilin, Philos. Trans. Roy. Soc. London, A243, 251, 1951.
- P. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108, 1949.
- А. Г. Шварц, Коллоидн. ж., 19, 376, 1957.
- А. О. Тобольский, Свойства и структура полимеров, Изд-во «Мир», 1964.

**DETERMINATION OF THE COHESION ENERGY DENSITY;
OF SOME SYNTHETIC RUBBERS WITH FUNCTIONAL GROUPS**

***L. V. Makarova, A. G. Shvarts, N. D. Zakharov,
A. M. Priborets***

Summary

The intermolecular interaction in chlorosulfopolyethylene and in the copolymers of methyl methacrylate with divinyl has been investigated by determining the cohesion energy density in swelling of the polymers in a number of solvents. Calculations were made according to the well known formulas of Flory and of Rivlin. A plot of the dependence of the solvent solubility parameter on the solvency polymer intermolecular interaction constant made it possible to determine the density of the cohesion energy of the polymers.
