

УДК 678.01:53

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД НАБЛЮДЕНИЯ
КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА МОЛЕКУЛЯРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ
В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ
ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина

В последнее время все большее внимание уделяется изучению структуры аморфных полимеров. Ранее структуру каучукоподобных полимеров представляли в виде системы хаотически переплетенных цепей, хотя в действительности эти полимеры представляют собой упорядоченные молекулярные системы. Изучению молекулярного упорядочения в каучуках методом электронной микроскопии посвящены работы Каргина и Берестневой с сотр. [1, 2]. При низких температурах ими обнаружены вторичные надмолекулярные образования, более грубые, чем пачки. Эти опыты свидетельствуют о том, что в каучуках при низких температурах в качестве первичных структурных элементов присутствуют пачки, на основе которых образуются более сложные — полосатые и фибрillярные структуры.

Поскольку ответственными за молекулярную упорядоченность в линейных полимерах являются ван-дер-ваальсовы силы, то надмолекулярные структуры в аморфных полимерах в высокогигантском состоянии должны быть непрочными, легко распадающимися под действием напряжений. Было показано [3—5], что снижение вязкости линейных полимеров на несколько порядков при небольшом увеличении напряжения сдвига (эффект, обеспечивающий процессы переработки каучуков) объясняется главным образом разрушением упорядоченной (надмолекулярной) структуры.

Степень молекулярной упорядоченности в линейном полимере зависит от температуры. Чем ниже температура, тем лучше проявляется надмолекулярная пачечная структура, понятие о которой введено в работе [6]. Однако вблизи температуры стеклования формирование пачечной структуры аморфного полимера практически заканчивается из-за сильного торможения молекулярной подвижности.

При высоких температурах (в вязко-текучем состоянии) «пачки» вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия между полимерными цепями и увеличения интенсивности теплового движения становятся неустойчивыми образованиями и распадаются. Однако некоторые процессы молекулярной упорядоченности остаются и при высоких температурах, и, вероятно, вместо надмолекулярных структур в виде пачек, которые намного длиннее макромолекул, возникают небольшие упорядоченные микрообласти «микропачки» или пачечные рои. Последние по своей природе напоминают области ближнего порядка в жидкостях, но отличаются большей устойчивостью, а также упорядоченностью в связи с тем, что отрезки цепей, входящие в микропачки, ориентированы преимущественно параллельно друг другу.

Микропачки представляют собой структуры, которые постоянно разрушаются в одних местах и образуются в других. Время их жизни при высоких температурах мало по сравнению со временем наблюдения, но значительно больше, чем время перехода свободных сегментов (не входящих в микропачки) из одного равновесного положения в другое. Поэтому за достаточно большое время наблюдения как структура расплавов кристаллических полимеров, так и структура аморфных полимеров при высоких температурах воспринимается в среднем как структура хаотически переплетенных цепей. Следовательно, при определенных условиях опыта, например при изучении термодинамических (равновесных) свойств аморфных полимеров, модель хаотически переплетенных цепей приблизительно верна.

В целом структуру каучукоподобных полимеров в первом приближении к реальной картине можно представить, как состоящую из двух частей, причем одна часть состоит из свободных сегментов, тепловое движение которых квазинезависимо, а другая представляет собой распределенную по всему объему молекулярно-упорядоченную структуру в виде «микропачек» или пачечных роев. При изменении температуры и напряжения происходит перераспределение числа сегментов между упорядоченной и неупорядоченной частями полимера. Вязкое течение линейного полимера под действием напряжения происходит путем непрерывного разрушения и перестройки надмолекулярной структуры, при этом последняя частично восстанавливается в процессе течения. Процесс разрушения идет тем быстрее и дальше, чем больше напряжение и скорость вязкого течения.

Эти представления о молекулярной модели каучукоподобных полимеров согласуются с данными Касаточкина и Лукина [7] по рентгеновскому анализу молекулярной структуры каучуков и резин. Эти авторы на основании опытов по рассеянию рентгеновских лучей предложили следующую модель строения каучуков. В каучуках имеются три структурные составляющие, резко различающиеся по степени молекулярной упорядоченности: газовая, жидкостная и кристаллическая. Газовая составляющая аморфного каучука характеризуется большой подвижностью свободных участков молекулярных цепей и поэтому не дает рентгеновской интерференции в виде аморфного кольца. Из «газовой» части происходит последующая кристаллизация каучука при растяжении. «Жидкостная» часть аморфного каучука связана с меньшей подвижностью молекулярных цепей и соответствует той части аморфного каучука, молекулярные цепи которого более прочно связаны между собой силами ван-дер-ваальса. На рентгенограмме эта составляющая структуры дает одно единственное аморфное дифракционное кольцо.

Структурная модель, предложенная [7], согласуется с представлениями о строении линейных полимеров в наших работах [4, 5]. Под «жидкостной» составляющей следует понимать ту часть сегментов макромолекул, которая входит в микропачки, под «газовой» — свободные сегменты, не входящие в микропачки. Отличие заключается лишь в том, что предложенная нами модель строения аморфного полимера является динамической. Между обеими структурными составляющими наблюдается подвижное равновесие, сдвиг которого происходит как при изменении температуры, так и напряжения; при снижении температуры упорядоченность в структуре полимера возрастает, и этот процесс протекает во времени.

Насколько нам известно, до сих пор не предложено методов, позволяющих проследить кинетику процесса молекулярного упорядочения в каучукоподобных полимерах во времени. В связи с этим нами предлагается один из косвенных методов, позволяющий отчетливо наблюдать процесс молекулярного упорядочения в аморфных полимерах.

В качестве объектов исследования использовали серийные некристаллизующиеся промышленные каучуки: натрийбутадиеновый — СКБ-35, бутадиенитрильный — СКН-26 и полизобутилен — 85. Образцы размерами

30×50 мм вырезали из предварительно подпрессованных пластинок каучука толщиной 1,5—2,0 мм. Особый режим подпрессовки обеспечивал отсутствие пор в пленках. Затем структуру образцов стабилизовали при 100° в течение 30 мин. За это время не происходило заметных химических изменений в каучуке, что контролировали измерением вязкости и молекулярного веса. После стабилизации высокотемпературной структуры образцы быстро охлаждали до комнатной температуры (25°). В процессе выдержки

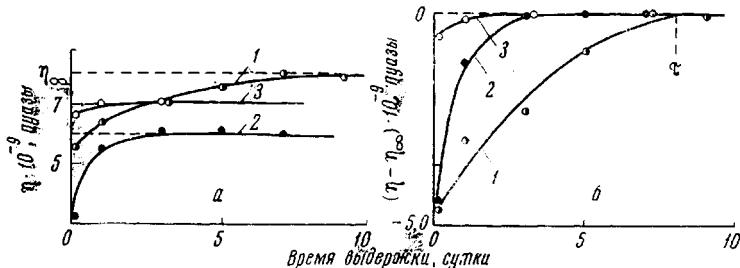


Рис. 1. Изменение вязкости каучуков, прогретых до 100° и быстро охлажденных, в зависимости от времени выдержки при 25° :

1 — бутадиенинтрильный каучук СКН-26, 2 — натрийбутадиеновый каучук СКБ-35,
3 — поливинил — 85

образцов при этой температуре через определенные интервалы времени проводили измерения вязкости на вискозиметре типа плоскость — плоскость [8—10].

Основная идея эксперимента заключалась в следующем. Выбранное напряжение сдвига должно быть настолько малым, чтобы практически не происходило разрушение сформированной надмолекулярной структуры, т. е. в процессе медленного течения надмолекулярная структура каучука должна успевать восстанавливаться. В связи с этим кинетика формирования надмолекулярной структуры наблюдалась при минимальном постоянном значении сдвигового напряжения, равном $0,003$ кГ/см². Результаты измерений приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1 с течением времени при 25° наблюдается возрастание вязкости. Это возрастание не беспредельно, и на кривых появляются участки, параллельные оси абсцисс, что свидетельствует о стабилизации происходящих в полимерах изменений. Низкая температура и малое напряжение дают основание предполагать, что мы наблюдаем протекающий во времени процесс молекулярного упорядочения. Однако возрастание вязкости можно было бы объяснить происходящим в каучуках структурированием. Чтобы убедиться в отсутствии этого процесса, был поставлен следующий эксперимент.

Образцы натрийбутадиенового каучука СКБ-35 прогревали при 100° и после быстрого охлаждения до 25° определяли их вязкость, затем выдерживали при этой температуре более 3-х суток, чтобы процесс молекулярного упорядочения прошел наиболее полно. Образцы снова прогревали до 100° , быстро охлаждали до 25° и измеряли их вязкость. Полученные значения вязкости совпали со значениями вязкости при первом охлаждении. Это свидетельствует об обратимости наблюдавшегося процесса, который не может быть объяснен химическими необратимыми изменениями.

Процесс молекулярного упорядочения (рис. 1) длится до тех пор, пока не образуется некоторая равновесная структура. Это соответствует выходу кривой на стационарный участок, параллельный оси абсцисс и характеризующийся некоторым предельным (для данной температуры) значением вязкости η_∞ .

Выход кривой на предельное значение соответствует некоторому времени t . Это время характеризует скорость образования равновесной надмолекулярной структуры, причем, чем выше полярность каучука, тем боль-

ше τ . В полиизобутилене равновесная структура при 25° образуется практически в течение 1,5 суток, а в бутадиеннитрильном каучуке для этого требуется ~ 7 суток.

Процесс молекулярного упорядочения наблюдали и при 50 и 70° . При этих же температурах были сняты кинетические кривые (рис. 2). Контроль вязкости растворов полимеров в бензоле свидетельствовал об отсутствии возможных при данных температурах химических процессов структурирования или деструкции.

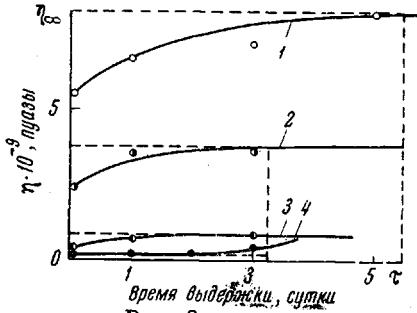


Рис. 2

Рис. 2. Влияние времени выдержки образцов на вязкость бутадиеннитрильного каучука СКН-26 при различных температурах:

1 — 30; 2 — 50; 3 — 70; 4 — 90°

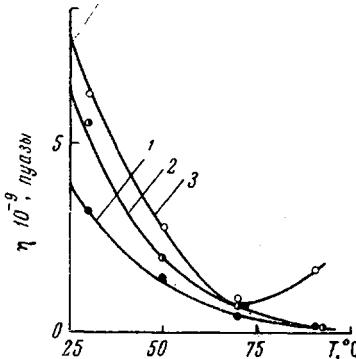


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость вязкости натрийбутадиенового каучука СКБ-35 от температуры для различных времен выдержки:

1 — 1; 2 — 24; 3 — 72 часа

Из рассмотрения температурных зависимостей вязкости каучуков от времени выдержки видно, что время образования равновесной структуры с возрастанием температуры уменьшается. Повышение интенсивности молекулярного движения обеспечивает более быстрое установление равновесной структуры.

Интересно было также выяснить влияние температуры на процессы молекулярного упорядочения. Изохронные кривые вязкости (рис. 3) свидетельствуют о том, что наблюдение процессов упорядочения структуры полимеров возможно только до 70° , при которой вязкость перестает зависеть от времени выдержки образцов. Повышение вязкости при 90° на кривой трехсуюточной выдержки объясняется начавшимся процессом структурирования.

Выводы

Наблюдение процесса молекулярного упорядочения в каучукоподобных полимерах возможно по изменению вязкости во времени при малой скорости течения. В связи с этим предложен вискозиметрический метод изучения кинетики образования надмолекулярных структур в аморфных полимерах.

Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
23 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каargin, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл АН СССР, 144, 1089, 1962; 146, 3361, 1962.
2. В. А. Каargin, З. Ф. Журикова, З. Я. Берестнева, Е. В. Резцова, Докл. АН СССР, 158, 697, 1964.

3. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 159, 1350, 1964.
 4. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая, Высокомолек. соед., 4, 751, 1964.
 5. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 335, 1964.
 6. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
 7. В. И. Касаточкин, Б. В. Лукин, Докл. АН СССР, 67, 683, 1949; Изв. АН СССР, серия физич., 15, 209, 1951.
 8. Д. М. Толстой, Коллоидн. ж., 10, 133, 1948.
 9. Н. В. Захаренко, Ф. С. Толстухина, Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж., 22, 168, 1960.
 10. Г. М. Бартенев, Н. В. Захаренко, Коллоидн. ж., 24, 121, 1962.
-

**VISCOSIMETRIC METHOD OF OBSERVATION OF MOLECULAR
ORDERING IN AMORPHOUS POLYMERS ABOVE GLASS
TEMPERATURE**

G. M. Bartenev, L. G. Glukhatkina

Summary

Method of observation of kinetics of molecular ordering in rubber-like polymers based on viscosity measurements has been proposed. The kinetic curves of supermolecular structures rising in amorphous polymers previously heated to 100°C and quickly cooled to 25°C are taken. Molecular ordering in rubbers proceeds in time and completes at attaining equilibrium supermolecular structure. The time is determined by the polymer nature and depends on temperature being higher the higher is polarity of the polymer and lower the temperature of structure rising. Alteration of structure for sodium butadiene (SKB-35) and butadienenitrile (SKN-26) rubbers is possible to observe only below 70°C. At higher temperatures increase of molecular motion enables fast formation of equilibrium structure.
