

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ БУТАДИЕНВИНИЛПИРИДИНОВОГО КАУЧУКА В НЕКОТОРЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

*И. Л. Шмурак*

Нахождение прямых доказательств диффузии макромолекул через поверхность раздела двух полимеров необходимо для установления закономерностей, определяющих адгезионную прочность в различных полимерных системах. В работах [1] было проведено электронно-микроскопическое наблюдение зоны контакта двух полимеров и обнаружено размытие границы раздела. Однако появление размытой зоны может быть связано с особенностями рассеивания электронов дублируемыми полимерами [2]. Диффузия полимеров через границу раздела может быть показана методом «меченых» атомов. До настоящего времени этим способом была установлена лишь самодиффузия некоторых каучуков [3, 4].

Нами была изучена диффузия бутадиенметилвинилпироридинового каучука СКМВП-15 в бутадиенстирольный (СКС) и изопреновый каучуки (СКИ-3), а также в хлоропреновый каучук наирит А (ПХ) и СКМВП-15. В работе использовали каучук СКМВП-15 среднего молекулярного веса 160 000 и 1600. Бутадиенметилвинилпироридиновый каучук, имеющий средний молекулярный вес порядка сотен тысяч, является основой латексных адгезивов для крепления шинного корда к резинам, каучуки молекулярного веса порядка нескольких тысяч — основой безводных адгезивов [5].

## Методика эксперимента

К растворам высоко- и низкомолекулярного СКМВП-15 в бензole концентрацией 3 и 5% соответственно добавляли раствор  $\text{HCl}^{36}$  в бензole концентрацией 0,2% из расчета 0,01 моля  $\text{HCl}$  на 1 пироридиновую группировку. Растворы кипятили в течение 1 часа. Анализ полимеров, выделенных из раствора, показал количественное присоединение  $\text{HCl}$ ; отщепления хлористого водорода при их длительном (до 50 час.) нагревании при  $140 \pm 2^\circ$  не наблюдалось.

Коэффициент диффузии меченого низкомолекулярного СКМВП-15 в СКС, СКИ-3, ПХ и высокомолекулярный СКМВП-15 удалось определить известным абсорбционным методом [2, 6]. На поверхность образцов СКС, СКИ-3, ПХ и СКМВП-15 наносили из раствора слой радиоактивного низкомолекулярного СКМВП-15 толщиной 10  $\mu\text{m}$ , образцы нагревали при  $140 \pm 2^\circ$ , периодически определяя отношение активности поверхности образца в данный момент времени к первоначальной ( $\frac{I}{I_0}$ ).

$$\frac{I}{I_0} = 2e^{z^2/2} \left[ \frac{1}{2} - \Phi(z) \right], \quad (1)$$

где

$$z = \mu \sqrt{2Dt}, \quad \Phi(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^z e^{-\frac{x}{2}} dx$$

Значение  $\Phi(z) = \frac{1}{2} \operatorname{erf}(z/\sqrt{2})$  содержит  $\operatorname{erf}(y)$  — интеграл ошибок Гаусса, который приведен в математических таблицах;  $D$  — коэффициент диффузии,  $t$  — продолжительность опыта. Линейный коэффициент поглощения ( $\mu$ )  $\beta$ -излучения  $\text{Cl}^{36}$  находили методом нанесения слоев. Для СКС  $\mu$  составил 105, СКИ-3 — 95, СКМВП-15 — 100, ПХ — 190. Решая графически уравнение (1), находили  $Dt$  и строили зависимость  $Dt = f(t)$ , после чего по тангенсу угла наклона прямой вычисляли  $D$ .

Для определения коэффициента диффузии высокомолекулярного СКМВП-15 в СКС, СКИ-3, ПХ и СКМВП-15 абсорбционный метод оказался непригодным. Даже после нагревания образцов в течение нескольких десятков часов не было отмечено заметного изменения поверхностной активности.

Ранее [7] было показано, что при дублировании активного слоя толщиной порядка 1 мк и неактивного толщиной порядка сотен микрон соблюдается зависимость

$$\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \ln k - \frac{\pi^2 D}{l^2} t, \quad (2)$$

где  $I_1$  — поверхностная активность активного слоя,  $I_2$  — неактивного слоя в момент времени  $t$ ,  $l$  — толщина неактивного слоя,  $k$  — константа.

Расчет, проведенный нами, показал возможность применения этой зависимости для случая, когда толщина активного слоя достигает 100 мк, а неактивного  $\sim 1$  мк.

На поверхности еще влажного желатинового студня отливали пленки из растворов толщиной 100 мк (активный слой) и 1 мк (неактивный слой). Высушенные образцы дублировали, после чего желатину отмывали горячей водой. Полученные образцы нагревали при  $140 \pm 2^\circ$ , периодически определяя  $I_1$  и  $I_2$ . Строили зависимость  $\lg[(I_1 - I_2)/(I_1 + I_2)] = f(t)$ , и по тангенсу угла наклона полученной прямой определяли коэффициент диффузии.

При выполнении работы поверхностную активность определяли при помощи счетчика ядерного излучения МСТ-17.

### Результаты и их обсуждение

Зависимости  $Dt = f(t)$  для низкомолекулярного СКМВП-15 и  $\lg[(I_1 - I_2)/(I_1 + I_2)] = f(t)$  для высокомолекулярного приведены на рис. 1 и 2, а найденные значения коэффициентов диффузии — в таблице.

Как известно [8], близость величин удельной энергии когезии является одним из признаков совместимости полимеров. Следовательно, первые две пары характеризуются достаточной совместимостью, составляющие третьей пары несовместимы. Из приведенных данных следует также, что

Коэффициенты диффузии при  $140 \pm 2^\circ$  и их связь с энергией когезии полимеров

Изучаемая система	Коэффициент диффузии СКМВП-15 в эластомерах, см <sup>2</sup> /сек		Удельная энергия когезии, кал/см <sup>3</sup> [8]	
	мол. вес 160 000	мол. вес 1600	СКМВП-15	Эластомер
СКМВП-15 — СКС	$2,9 \cdot 10^{-14}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	69—70	71—73
СКМВП-15 — СКИ-3	$3,4 \cdot 10^{-14}$	$3,1 \cdot 10^{-12}$	69—70	65—68
СКМВП-15 — ПХ	$8,6 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	69—70	81—84
СКМВП-15 — СКМВП-15	$8,9 \cdot 10^{-14}$	$4,1 \cdot 10^{-12}$	69—70	69—70

коэффициент диффузии высокомолекулярного СКМВП-15 в совместимые с ним эластомеры в 3—4 раза выше, чем в несовместимый ПХ. При этом коэффициент самодиффузии СКМВП-15 все же несколько превышает коэффициенты диффузии этого каучука в СКС и СКИ-3.

Уменьшение молекулярного веса диффундирующего полимера на два порядка приводит к увеличению коэффициента диффузии на два порядка, что хорошо согласуется с литературными данными по самодиффузии полимеров [3, 4]. В то же время коэффициент диффузии низкомолекулярного СКМВП-15 в различные эластомеры в меньшей степени зависит от соотношения между величинами удельной энергии когезии по сравнению с высокомолекулярным СКМВП-15. Для объяснения этого можно привлечь представления о «локальной» диффузии [1], которые, очевидно, в большей степени могут быть отнесены к низкомолекулярным полимерам, обладающим более подвижными макромолекулами. В соответствии с этим при контакте несовместимой пары полимеров зона контакта, очевидно, будет обогащаться низкомолекулярными фракциями, имеющими

меньшую механическую прочность. Это, по-видимому, является одной из причин низкой адгезионной прочности таких систем.

Знание величин коэффициента диффузии позволяет рассчитать толщину размытой зоны по известному уравнению  $D = \tilde{x}^2/2t$  [1]. В каркасных шинных резинах на основе СКС и СКИ-3 применяются вулканизу-

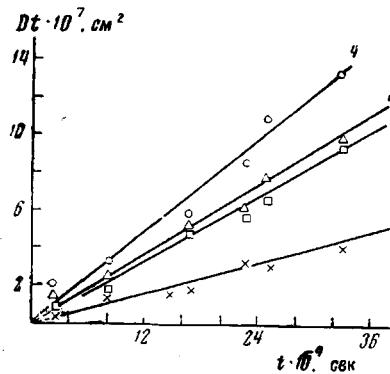


Рис. 1. Зависимость величины  $Dt$  от продолжительности нагревания  $t$  при  $140 \pm 2^\circ$  системы низкомолекулярный СКМВП-15 — эластомер:  
1 — ПХ; 2 — СКС; 3 — СКИ-3; 4 — высокомолекулярный СКМВП-15

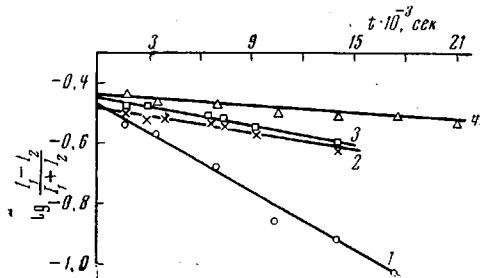


Рис. 2. Зависимость  $\lg [(I_1 - I_2)/(I_1 + I_2)] = f(t)$  в системе высокомолекулярный СКМВП-15 — эластомер:  
1 — высокомолекулярный СКМВП-15; 2 — СКС;

3 — СКИ-3; 4 — ПХ

ющие системы на основе сульфенамидных ускорителей. При этом при  $130—140^\circ$  система остается в вязко-текучем состоянии в течение 10—20 мин. [9]. Если допустить, что в этот период коэффициент диффузии меняется мало, толщина размытой зоны составит для высокомолекулярного СКМВП-15 величину порядка  $500—1000 \text{ \AA}$ , а для низкомолекулярного  $5000—8000 \text{ \AA}$ . Реальные адгезивы и резины являются многокомпонентными системами и некоторые содержащиеся в них ингредиенты, без сомнения, замедляют диффузионные процессы в области контакта. Так, по нашим данным, введение в пленку высокомолекулярного СКМВП-15 20 вес. ч. резорцин-формальдегидного полимера ФР-12 снижает коэффициент диффузии в СКС (с  $2,9 \cdot 10^{-14}$  до  $1,7 \cdot 10^{-15}$ ) и ширину размытой зоны до  $200—400 \text{ \AA}$ . Введение ФР-12 в низкомолекулярный СКМВП-15 в гораздо меньшей степени влияет на коэффициент диффузии ( $2,9 \times 10^{-12}$  и  $1,1 \cdot 10^{-12}$  соответственно), что можно объяснить подвижностью небольших макромолекул и большей трудностью их удержания в пространственной сетке резорцин-формальдегидного полимера.

Полученные данные позволяют считать, что формирование зоны контакта между двумя различными эластомерами в реальном изделии происходит в объеме, что должно учитываться при построении рецептуры адгезивов и резин.

Автор выражает признательность С. А. Рейтлингеру за просмотр рукописи и ценные замечания.

### Выходы

1. Измерены коэффициенты диффузии меченого высоко- и низкомолекулярного каучука СКМВП-15 в бутадиенстирольный, изопреновый и хлоропреновый каучуки с применением  $\text{Cl}^{36}$  в качестве радиоактивной «метки».

2. Установлена зависимость коэффициента диффузии от соотношения между величинами удельной энергии когезии дублируемых полимеров.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
11 VI 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. В о ю ц к и й, А. Н. К а м е н с к и й, Н. М. Ф о д и м а н, Механика полимеров, 1966, 446; А. Н. К а м е н с к и й, Н. М. Ф о д и м а н, С. С. В о ю ц к и й, Высокомолек. соед., 7, 696, 1965.
2. В. Е. Б а с и н, Механика полимеров, 1967, 850.
3. С. Е. Б р е с л е р, Г. М. З а х а р о в, С. В. К и р и л л о в, Высокомолек. соед., 3, 1072, 1961.
4. J. D. S k e w i s, Rubber Chem. Technol., 39, 217, 1966.
5. Р. В. У з и н а, Шинный корд, состояние и основные пути совершенствования технологии его обработки, ЦНИИТЭнефтехим, 1970.
6. Сб. Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, В. П. Шведова, Госхимиздат, 1960, стр. 736.
7. С. Н. К р ю к о в, А. А. Ж у х о в и ц к и й, Докл. АН ССР, 90, 379, 1953.
8. А. А. Б е р л и н, В. Е. Б а с и н, Основы адгезии полимеров, изд-во «Химия», 1969.
9. М. С. Ф е л ь д ш т е й н, Диссертация, 1964.

УДК 541.64 : 547(462.3+391.3) : 532.77

## ОБ ОСОБЕННОСТИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Д. А. Топчев, Р. З. Шакиров, И. К. Чудакова,  
Л. В. Штырлина, В. А. Кабанов*

При радикальной полимеризации и сополимеризации мономеров с ионогенными группами наряду с обычными факторами, определяющими реакционную способность, существенное влияние на кинетику реакции и состав полимеров могут оказывать дополнительные взаимодействия между реагирующими частицами, в первую очередь электростатические. Степень ионизации и состояние ионов в растворе весьма чувствительны к природе растворителя. Поэтому изменение свойств среды может приводить к значительным кинетическим эффектам, необъяснимым в рамках привычных представлений о радикальной реакционности [1—3].

Ниже приведены результаты изучения радикальной сополимеризации двух ионизующихся мономеров: метакриловой (МАК) и малеиновой (МК) кислот в водных растворах с целью выяснения влияния pH полимеризационных растворов на состав образующегося сополимера—полиэлектролита с высокой плотностью ионогенных групп. Инициатором служил динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Кинетику реакции измеряли дилатометрическим методом при 60°. Состав образующегося сополимера определяли с помощью элементарного анализа на С, Н, О.

Во всех опытах брали эквимолярное соотношение исходных сомономеров. Из рис. 1 видно, что скорость реакции с возрастанием pH падает подобно тому, как это происходит при гомополимеризации МАК в водных растворах (рис. 1, кривая 3). В случае МАК, как известно, падение скорости обусловлено затрудненностью присоединения ионизованной МАК ( $pK_a=4,32$ ) к неионизированному радикалу полиметакриловой кислоты (ПМАК) ( $pK_{a,ПМАК}=7,07$ ). Из рис. 1 следует также, что сополимеризация происходит в довольно узком и резко ограниченном интервале значений pH = 1,5—4,8. При других значениях pH происходит гомополимеризация МАК. Для сополимеров, полученных при pH = 3—4, ха-