

Выводы

Измерены теплоты растворения образцов поли-*m*-фениленизофталамида (П-*m*-ФИА) различной степени упорядоченности в амидных растворителях: диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид, N-метилпирролидон, содержащих различные количества хлористого лития. Показано, что теплоты растворения ароматических полiamидов в амидно-солевых системах могут характеризовать структуру подобных полимеров в области, где рентгеновский метод не является чувствительным.

Показано, что для оценки степени упорядоченности П-*m*-ФИА по теплотам растворения в качестве растворителя наиболее целесообразно применять ДМФА, содержащий 2—3% хлористого лития.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
4 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, Т. В. Кудим, Д. Ф. Соколова, А. Г. Ушакова, Г. А. Кузнецов, С. С. Медведь, Высокомолек. соед., A10, 1978, 1968.
2. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.

УДК 541.64 : 532.73 : 678.058

ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИНЫ ПАРАМЕТРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ЦИС-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА ОТ ТИПА И КОЛИЧЕСТВА ВУЛКАНИЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В. М. Гаврилов, А. Г. Шварц

При расчете структурных параметров вулканизационной сетки широко используется модифицированное уравнение Флори — Ренера [1, 2], которое связывает эффективную концентрацию цепей сетки с объемной долей набухшего полимера. Это уравнение включает характеристический параметр взаимодействия χ , который зависит от межмолекулярных сил, действующих между молекулами в растворе. χ изменяется в зависимости от температуры, природы растворителя, типа и состава полимера. В соответствии с теорией [1, 2] параметр χ не должен зависеть от степени поперечного сшивания. Экспериментальная проверка показала, что параметр взаимодействия перекисных вулканизаторов натурального каучука (НК), при применении в качестве растворителя бензола, действительно не зависит от молекулярного веса между сшивками [3]; параметр взаимодействия серных вулканизаторов системы НК — бензол зависит от степени вулканизации [4]. Зависимость χ от концентрации поперечных связей была также показана на вулканизатах других каучуков: этиленпропиленового [5], бутадиенстирольного [6], полибутиданового [7], силиконового [8].

Одним из перспективных направлений является вулканизация каучуков общего назначения алкилфенолформальдегидными олигомерами (АФФО). Как было показано, в зависимости от типа применяемого олигомера и наличия или отсутствия ускорителя образуются поперечные связи, различающиеся по химическому составу [9]. По своей природе образующиеся связи в основном представляют полярные группировки, поэтому можно было полагать, что параметр взаимодействия вулканизаторов, полученных с помощью АФФО, может отличаться от параметра взаимодействия резин, структурированных серой, особенно при большом содержании смолы.

В настоящей работе изучено влияние типа и количества поперечных связей на величину параметра взаимодействия полимер — растворитель вулканизаторов, полученных структурированием АФФО сравнительно с вулканизаторами, полученными при использовании серы и перекисей.

Экспериментальная часть

Для исследования был выбран каучук юропрен-*цис*, с содержанием конфигурации *цис*-1,4 — 97—98%. В качестве вулканизующих веществ применяли смолы (фенофор О и фенофор ОС-2 на основе *n*-октилфенола и *o*-дисульфида-*n*-октилфенола соответственно), перекись дикумила и серу. Состав исследованных вулканизаторов приведен в таблице. Образцы для испытаний толщиной 1 мм вулканизовали в прессе. В смеси, вулканизуемые серой, вводили продукт N-фенил-N-изопропил-*n*-фенилендиамина для снижения эффекта довулканизации.

Эффективную концентрацию поперечных связей определяли методом равновесного напряжения по уравнению Присса [10], которое устанавливает связь между напряжением и деформацией в случае одноосного растяжения

$$f = 2C_1 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + C_2 \left(-\frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \right), \quad (1)$$

где f — нагрузка, отнесенная к единице поверхности недеформированного образца; λ — степень растяжения; C_1 и C_2 — константы.

Методика определения констант C_1 и C_2 подробно описана в работе [10]. Зная величину C_1 и объемную долю набухшего полимера, вычисляли χ из уравнения Флори — Ренера

$$-\ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2 = 2V_0 C_1 / RT \left(v_r^{\frac{1}{2}} - \frac{v_r}{2} \right), \quad (2)$$

где v_r — объемная доля спиртого полимера в набухшем образце; V_0 — мольный объем растворителя; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

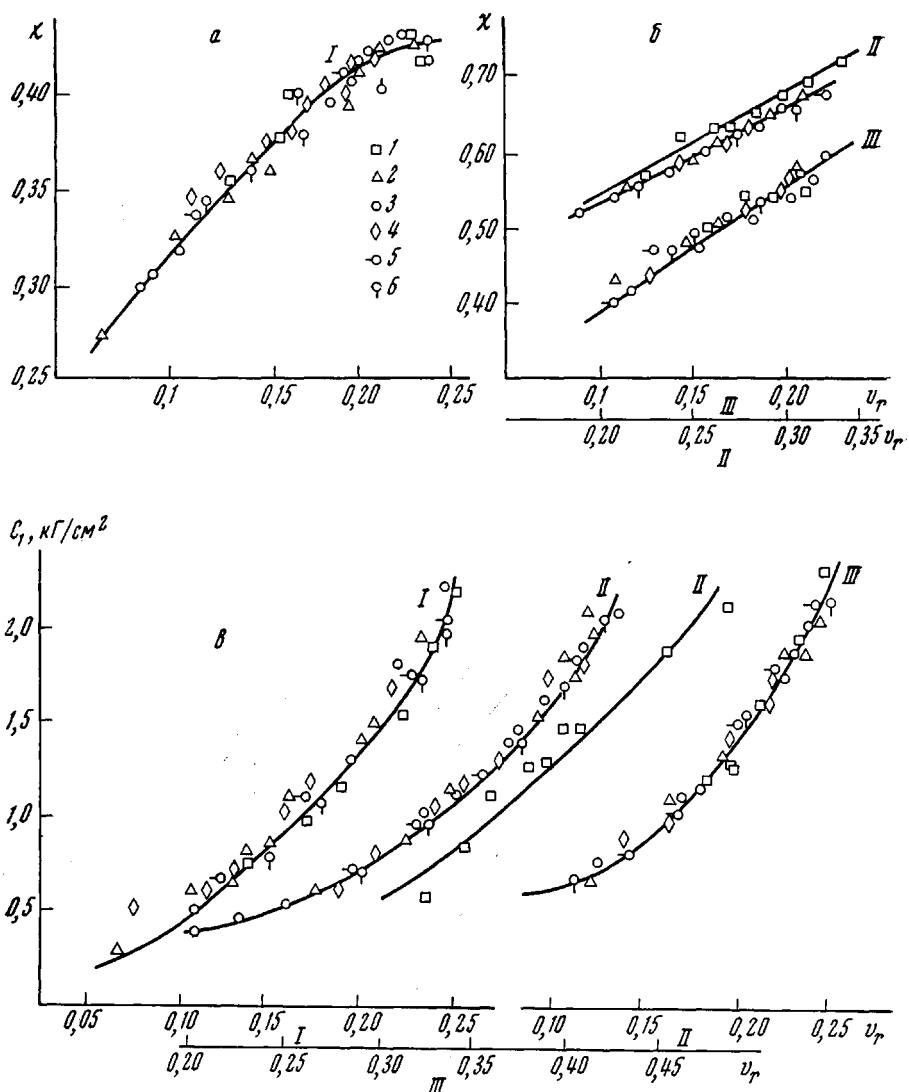
Равновесную степень набухания определяли гравиметрически при 20°, через 48 час. Для набухания использовали растворители, различающиеся величиной параметра растворимости δ и мольным объемом растворителей [11].

Растворитель	<i>n</i> -гептан	<i>m</i> -ксилол	бензол
δ , (кал/см ³) ^{1/2}	7,42	8,87	9,22
V_0 , см ³ /моль	146,5	123	89

Чем меньше разница в величинах параметров растворимости полимера (параметр растворимости полибутиданового каучука равен 8,44 (кал/см³)^{1/2} [12]) и растворителя, тем сильнее каучук набухает в данном растворителе. В нашем случае наиболее слабым растворителем является гептан.

Состав исследованных резиновых смесей (вес. ч.)

Ингредиенты	Шифр смесей					
	A	Б	В	Г	Д	Е
Каучук	100	100	100	100	100	100
Цинковая соль синтетической жирной кислоты	2	2	2	2	2	2
N-Фенил-N-изопропил- <i>n</i> -фенилендиамин	1	—	—	—	—	—
Сера	1—4	—	—	—	—	—
N-Циклогексил-2-бензтиазолисульфанид	0,5—2	—	—	—	—	—
АФФО на основе: октилфенола <i>o</i> -дисульфида- <i>n</i> -октилфенола	—	1—14	—	—	1—14	—
Перекись дикумила	—	—	—	0,1—1,2	—	—
Гексахлор- <i>n</i> -ксилол	—	—	—	—	0,1—1	0,1—1
Условия вулканизации: температура, °С	143	163	163	143	163	163
время, мин.	60	120	120	60	60	60



Зависимость χ от v_r в *m*-ксилоле (а), гептане и бензоле (б) и связь между эластической постоянной C_1 и объемной долей набухшего полимера (с)

Вулканизующие агенты: 1 — серная вулканизующая система; 2 — перекись; 3 — фенофор О; 4 — фенофор ОС-2; 5 — фенофор ОС-2 + хлоркил; 6 — фенофор О + хлоркил. I — *m*-ксилол; II — *n*-гептан; III — бензол

Обсуждение результатов

Данные $\chi — v_r$ в зависимости от типа применяемого растворителя приведены на рисунке, а, б. Зависимость χ от v_r в случае *n*-гептана при вулканизации с использованием серы имеет вид.

$$\chi = 0,428 + 0,535 v_r \quad (3)$$

для смоляных и перекисного вулканизаторов

$$\chi = 0,428 + 0,51 v_r \quad (4)$$

Для сравнения можно указать, что Краусом [7] на вулканизатах полибутадиена, содержащего 40% цис-конфигурации, 50% транс-формы и

10% винильных групп, было получено уравнение

$$\chi = 0,37 + 0,52 v_r$$

Зависимость $\chi - v_r$, при применении в качестве растворителя *m*-ксилола имеет линейный характер в пределах изменения v_r от 0,06 до 0,16, далее характер зависимости изменяется. Подобную зависимость отмечает Силяй [8] на вулканизатах силиконового каучука.

Влияние степени вулканизации на величину χ в случае бензола выражается уравнением

$$\chi = 0,33 + 0,638 v_r \quad (5)$$

В этом случае, так же как и при применении в качестве растворителя *m*-ксилола, тип вулканизационных связей не оказывает влияния на зависимость $\chi - v_r$. Из соотношений (3) — (5) были рассчитаны зависимости между C_1 и v_r по уравнению (2), которые изображены на рисунке, в сплошными линиями. Как видно, согласие между расчетными и экспериментальными данными удовлетворительное. Различие в величине параметра взаимодействия для серных и бессерных систем при применении в качестве растворителя *n*-гептана подтверждается зависимостью, представленной на рисунке, σ . В этом случае зависимость C_1 от v_r идет ниже по сравнению с зависимостью $C_1 - v_r$ для вулканизатов, полученных с помощью перекиси и смолы.

Выводы

1. Определены значения параметра взаимодействия полимер — растворитель вулканизатов на основе *чис-1,4*-дивинилового каучука, полученных с применением алкилфенолформальдегидных олигомеров, серной и перекисной систем при использовании в качестве растворителей гептана, бензола и *m*-ксилола. Показана зависимость параметра взаимодействия от степени поперечного сшивания.

2. Способ вулканизации не оказывает влияния на зависимость $\chi - v_r$ в случае сильного растворителя. Отмечена зависимость параметра взаимодействия от типа поперечных связей при применении в качестве растворителя *n*-гептана.

3. Показано, чем сильнее растворитель, тем резче зависимость параметра взаимодействия от степени поперечного сшивания.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
7 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Renniger, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
2. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108, 1950.
3. L. Mullins, J. Polymer Sci., 19, 225, 1956; G. M. Bristow, W. F. Watson, Trans. Faraday Soc., 54, 1567, 1957; G. M. Bristow, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1571, 1965.
4. C. G. Moore, B. R. Trego, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1957, 1964; H. Westlinning, S. Wolff, Rubber Chem. Technol., 41, 659, 1968.
5. U. Flizi, G. Grespi, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1947, 1968; G. Grespi, M. Brizzzone, Chem. Ind., 41, 741, 1959; T. J. Dudek, F. Bueche, Rubber Chem. Technol., 37, 894, 1964.
6. З. Свидерский, Д. Ярошинский, З. Спых, Международная конференция по каучуку и резине, Москва, 1969.
7. G. Kraus, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1257, 1963.
8. R. D. Sealey, Rubber Chem. Technol., 41, 608, 1968.
9. Л. В. Гинзбург, Диссертация, 1964.
10. Л. С. Присс, Диссертация, 1959.
11. G. Allen, G. Gee, J. P. Nicholson, Polymer, 1, 56, 1960.
12. F. W. Billmayer, Textbook of Polymer Sci., N. Y., 1962.