

ГХПК и 2% дифенилгуанидина уже к 30 мин. вулканизации появляются полосы поглощения при  $1500$  и  $1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 1).

Если циклизация макромолекул *цис*-1,4-полиизопрена происходит при прогреве с ГХПК, то связывание последнего в виде солей четвертичных оснований должно еще более увеличить интенсивность этого процесса. Полученная нами четвертичная соль пиперидина с ГХПК вообще не сшивает полизопрен: продукты прогрева полизопрена с 10 и 20 вес.ч четвертичной соли пиперидина полностью растворяются в четыреххлористом углероде. В ИК-спектрах наблюдается рост интенсивности полос поглощения при  $2853$  и  $2920\text{ см}^{-1}$ , соответствующий валентным колебаниям связей С—Н в  $-\text{CH}_2$ -группах (рис. 1). Бутадиен-стирольный каучук этой солью сшивается хорошо. Полученные результаты показывают, что причиной низкой сшивющей активности ГХПК или смеси ГХПК с амином по отношению к изопреновым каучукам является химическая модификация макромолекул *цис*-1,4-полиизопрена: циклизация и изомеризация.

При прогреве СКД с ГХПК химическая модификация СКД выражена значительно меньше (рис. 1). ИК-спектры пленок вулканизатов содержат новые очень слабые полосы поглощения при  $1500$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями ароматического кольца присоединенных к макромолекулам фрагментов молекул ГХПК, а полосы, характерные для циклизации и изомеризации макромолекул *цис*-1,4-полибутидана, в спектрах отсутствуют.

Разница в химической модификации *цис*-1,4-полиизопрена и *цис*-1,4-полибутидана под действием ГХПК объясняется разной реакционной способностью вторичного и первичного ионов карбония по отношению к соседней двойной связи. Эти ионы появляются при атаке протоном двойных связей в результате катализитического действия HCl, который образуется при реакции ГХПК с  $\alpha$ -метиленовыми группами каучука. Предложенное объяснение подтверждается циклизацией *цис*-1,4-полиизопрена при прогреве с четвертичной солью пиперидина с ГХПК, где вообще отсутствует сшивание.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
3 IX 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шершнев, В. А. Сиднев, В. В. Глушко, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., Б14, 8, 1972.
2. В. А. Шершнев, В. В. Глушко, Б. А. Догадкин, А. И. Курмееева, Каучук и резина, 1972, № 4, стр. 20.
3. Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, «Химия», 1965, стр. 98.
4. И. А. Тугорский, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А12, 590, 1970.

УДК 541.64:536.7:532.77

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-ХЛОРИСТИРОЛА

А. А. Тагер, Т. В. Иканина

В последние годы было показано существенное влияние термодинамического качества растворителя на время релаксации растворов полимеров [1–5], что объясняется различной подвижностью макромолекул, их отрезков [3], а также более крупных надмолекулярных структур [1–2].

Однако прямое сопоставление параметров термодинамического сродства растворителя к полимеру с временем релаксации отсутствует. В лучшем случае качество растворителя оценивают величиной характеристической вязкости  $[\eta]$ .

В данной работе впервые сделана попытка установления связи релаксационных свойств растворов полимеров с такими термодинамическими параметрами, как свободная энергия, энталпия, энтропия смешения и второй вириальный коэффициент  $A_2$ . В качестве объекта исследования были взяты растворы поли-*n*-хлорстиrolа (ППХС) в толуоле и изопропилбензоле (ИПБ), релаксационные свойства которых хорошо изучены [3, 4].

Образец ППХС, полученный радикальной полимеризацией *n*-хлорстиrolа, был предоставлен Институтом высокомолекулярных соединений. Образец подвергали фракционированию методом дробного осаждения из 3%-ных растворов в бензole добавлением *n*-тексана. Исследовали фракцию со средневесовой молекулярной массой  $M_w = 920\,000$ , определенной в толуольном растворе методом светорассеяния.

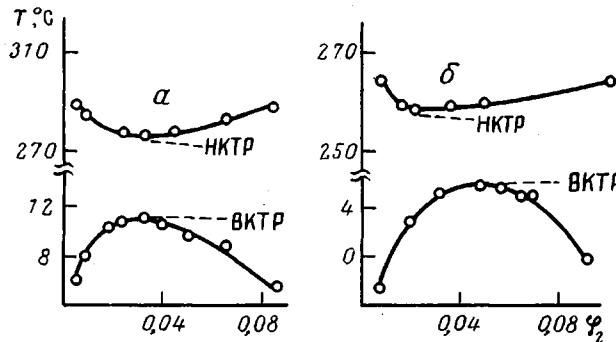


Рис. 1. Диаграммы состояния систем ППХС – ИПБ (а) и ППХС – толуол (б)

Растворители – толуол и ИПБ очищали по известным методикам.

Величины  $A_2$  определяли с помощью кругового цефелометра по методу Зимма. Обеспыливание растворителей и растворов производили по методике [6].

Давление пара растворителей над растворами в области концентраций от объемной доли полимера  $\varphi_2 = 1-0.5$  измеряли с помощью U-образных манометров с использованием сорбционной установки [7]. Измерения производили при нескольких температурах. На основании этих данных были рассчитаны разности химических потенциалов растворителей  $\Delta\mu_i$  по уравнению  $\Delta\mu_i = RT \ln p_i/p_1^0$ , по уравнению Гиббса – Дюгема –  $\Delta\mu_2$  и по уравнению  $\Delta g = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2$  – среднюю свободную энергию смешения, отнесенную к 1 г раствора ( $\omega_1$  и  $\omega_2$  – весовые доли растворителя и полимера соответственно). Среднюю энталпию смешения вычисляли по уравнению  $\partial\Delta G/T/\partial T = -\Delta H/T^2$  и среднюю энтропию смешения – по уравнению  $\Delta g = \Delta h - T\Delta S$ . Диаграммы состояния систем получали по методу точек помутнения. Скорость изменения температуры в области более низких температур составляла 6, в области высоких – 1 град/час.

Из рис. 1 следует, что обе исследованные системы обладают верхними и нижними критическими температурами растворения (ВКТР и НКТР). Последние лежат в области температур, значительно превышающих температуры кипения растворителей и, следовательно, относятся к НКТР особого типа, открытых Роуллинсоном [8], обязанных большой разнице в размерах смешиваемых компонентов. Между кривыми лежит широкая область гомогенных растворов, для которой были проведены термодинамические исследования.

Как следует из рис. 2 и таблицы, при 25° второй вириальный коэффициент  $A_2$  системы ППХС – толуол положителен, а системы ППХС – ИПБ отрицателен. С повышением температуры  $A_2$  обеих систем возрастает, т. е. качество обоих растворителей улучшается, что всегда наблюдается при температурах выше ВКТР. При 80° кривые сближаются, и можно предположить, что качество обоих растворителей станет одинаковым. В связи с

наличием НКТР с дальнейшим повышением температуры можно ожидать уменьшения  $A_2$  [9].

На основании температурной зависимости  $A_2$  были рассчитаны  $\theta$ -температуры, как температуры, отвечающие  $A_2=0$  (таблица). Они также свидетельствуют о том, что толуол является более хорошим растворителем ППХС, чем ИПБ. Это находится в хорошей корреляции со значениями  $[\eta]$ , взятыми из работы [3].

Приведенные результаты отличаются от данных, приведенных в работах [10, 11]. Так, из работы [10] следует, что ВКТР системы ППХС – ИПБ

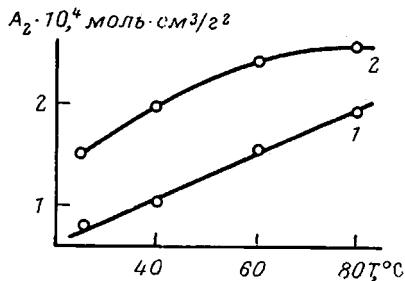


Рис. 2. Температурная зависимость величины  $A_2$  для систем ППХС – ИПБ (1) и ППХС – толуол (2)

отрицательная, чем для изопропилбензольных, т. е. толуол является более хорошим растворителем ППХС во всей области составов. Как и следовало ожидать, для системы, обладающей одновременно ВКТР и НКТР [13], температурная зависимость  $\Delta g$  выражается экстремальной кривой. При более

при близкой молекулярной массе полимера равна  $-40^{\circ}$ , что маловероятно, поскольку  $\theta$ -температура этой системы равна  $37^{\circ}$ ;  $\theta$ -температура системы ППХС – толуол, по данным работы [11], равна  $52^{\circ}$ , т. е. значительно выше значения, полученного нами. Это может быть следствием того, что она была определена по температурной зависимости  $[\eta]$ , т. е. неточным методом [12].

На рис. 3–6 приведены термодинамические параметры смешения для тех же систем в области высоких концентраций полимера. Видно, что величина  $\Delta g$  для толуольных растворов более отрицательная, чем для изопропилбензольных, т. е. толуол является более хорошим растворителем ППХС во всей области составов. Как и следовало ожидать, для системы, обладающей одновременно ВКТР и НКТР [13], температурная зависимость  $\Delta g$  выражается экстремальной кривой. При более

#### Термодинамические и релаксационные свойства растворов ППХС в толуоле и ИПБ

Параметр	Система	
	ППХС – ИПБ	ППХС – толуол
$\bar{M}_w$	1 050 000	920 000
ВКТР, $^{\circ}\text{C}$	11,2	5,6
НКТР, $^{\circ}\text{C}$	278	258
$A_2 \cdot 10^4$ , моль·см $^3$ /г $^2$ при $25^{\circ}$	-0,44	1,01
$dA_2/dT \cdot 10^4$ , моль·см $^3$ /г $^2\cdot$ град при $25-60^{\circ}$	0,04	0,06
$\theta$ , $^{\circ}\text{C}$	37	42
$[\eta]_{20^{\circ}}$ , дл/г	0,65	1,35
$\Delta g$ , кал/г:		
при $\varphi_2=0,65$ и $40^{\circ}$	-0,35	-1,75
$\varphi_2=0,65$ и $80^{\circ}$	-0,90	-1,40
$\tau$ , сек:		
разбавленные растворы при $20^{\circ}$	$20 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-9}$
при $\varphi_2 \sim 0,04$ и $-23^{\circ}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$

низких температурах  $\Delta h$  и  $\Delta S > 0$ , что характерно для систем с ВКТР. С повышением температуры оба параметра уменьшаются и принимают отрицательные значения ( $\Delta h < 0$ ;  $\Delta S < 0$ ), что является термодинамическим критерием НКТР [13]. Перемена знака  $\Delta h$  и  $\Delta S$  для концентрированных растворов наблюдается в области температур порядка  $40^{\circ}$ . Разбавленные растворы характеризуются положительным тепловым эффектом в более широкой области температур, что следует из знака температурного коэффициента  $A_2$  (таблица).

Положительный тепловой эффект не благоприятствует растворению [13], а способствует уменьшению отрицательного значения  $\Delta g$ . Следо-

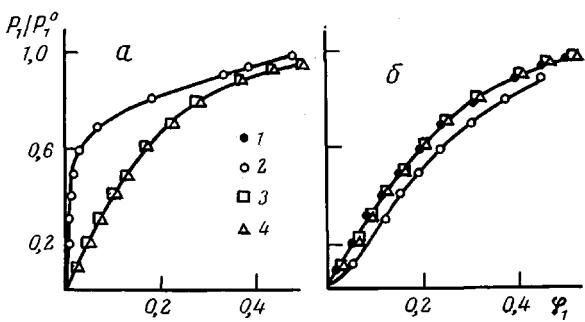


Рис. 3. Зависимость относительного давления пара растворителя  $p_1/p_1^0$  от объемной доли  $\varphi_1$  для растворов ППХС в ИПБ (а) и толуоле (б) при 25 (1), 40 (2), 60 (3) и 80° (4)

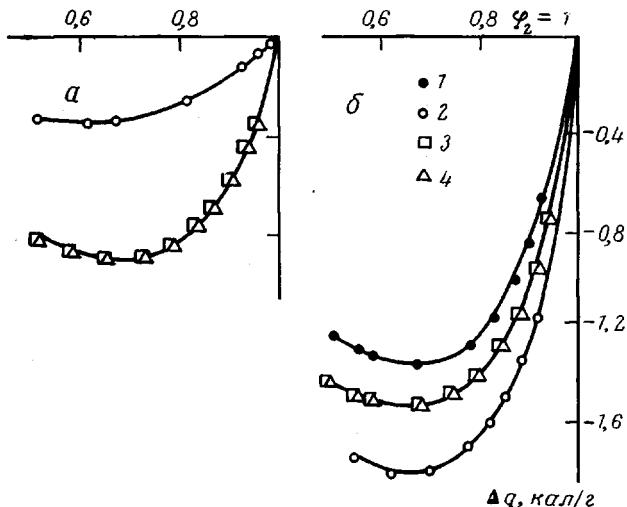


Рис. 4. Зависимость величины  $\Delta g$  от объемной доли полимера  $\varphi_2$  для систем ППХС – ИПБ (а) и ППХС – толуол (б) при 25 (1), 40 (2), 60 (3) и 80° (4)

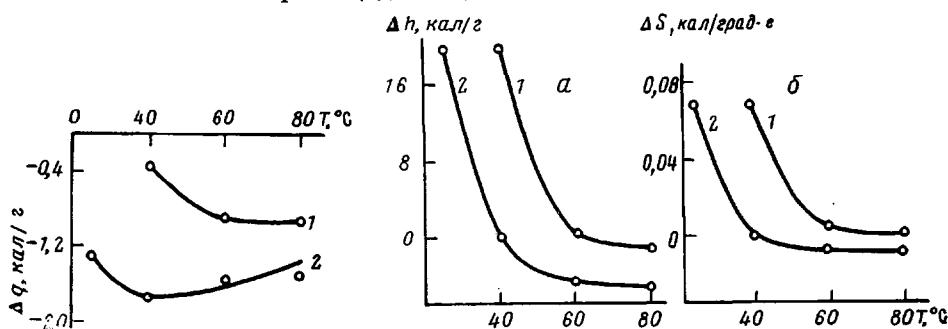


Рис. 5. Температурная зависимость  $\Delta g$  систем ППХС – ИПБ (1) и ППХС – толуол (2) при  $\varphi_2=0,65$

Рис. 6. Температурная зависимость средних удельных энталпий  $\Delta h$  (а) и энтропии смешения  $\Delta S$  (б) для растворов ППХС в ИПБ (1) и толуоле (2)

вательно, ППХС растворяется в обоих растворителях вследствие возрастания энтропии.

Из таблицы отчетливо видно, что имеется корреляция между величинами, характеризующими термодинамическое сродство, и временами релаксации  $\tau$ , значения которых взяты из работ [3, 4]. Для растворов ППХС

в хорошем растворителе τ меньше, чем для растворов в плохом растворителе, при высоких концентрациях полимера τ отличается на порядок. Это связано с влиянием растворителя на конформацию макромолекул и на степень их агрегирования.

В разбавленных растворах под влиянием растворителя изменяется размер макромолекулярного клубка. С ухудшением качества растворителя клубок сжимается, плотность звеньев становится больше и их подвижность уменьшается по сравнению с подвижностью в растворах в хороших растворителях.

В концентрированных растворах основную роль играет межцепное взаимодействие, которое по-разному нарушается хорошими и плохими растворителями [13]. В присутствии плохих растворителей часть межцепных связей остается ненарушенной, и в растворе присутствуют большие по размерам мало подвижные структурные образования, которых нет в растворах в хороших растворителях. Поэтому время релаксации растворов ППХС в хорошем растворителе меньше, чем в плохом. Это находится в полном согласии с данными по светорассеянию [6] и вязкости [13] концентрированных растворов полимеров в различных по качеству растворителях.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
12 IX 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Суворова, Т. И. Шолохович, В. А. Солодовник, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 2674, 1972.
2. А. А. Тагер, В. Д. Красюк, В. Е. Древаль, А. И. Суворова, Л. К. Сидорова, М. С. Котов, Высокомолек. соед., A15, 1747, 1973.
3. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973; Коллоидн. ж., 35, 957, 1973.
4. Л. П. Бубнова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Штаркман, Высокомолек. соед., A16, 2029, 1974.
5. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Т. А. Александрова, А. А. Тагер, Докл. АН СССР, 210, 1372, 1973.
6. А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., A10, 1661, 1968.
7. А. А. Тагер, Лекции 3-й школы «Первичные методы оценки свойств полимерных веществ», «Наука», 1969.
8. P. I. Freeman, I. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960.
9. G. Delmas, D. Patterson, Polymer, 7, 513, 1966.
10. Y. Izumi, Y. Miyake, Rep. Progr. Polymer Phys. Japan, 12, 13, 1969; Polymer J., 3, 647, 1972.
11. K. Kubo, K. Ogino, T. Nakagawa, Rep. Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 7, 1967.
12. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1915, 1951.
13. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ УЧАСТКОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОМ ВЫтягивании

Л. Е. Утевский, А. П. Верховец

В настоящее время можно считать доказанной определяющую роль строения аморфных участков в обеспечении прочности ориентированных полимеров [1–6]. Ранее было показано [6, 7], что информация о строении этих участков может быть получена путем расчетов, использующих величины акустического модуля ориентированных и изотропных образцов, измеренные при 20° и –180°. Поэтому представляет интерес провести