

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Л. Д. Дерюгина, Докл. АН СССР, 201, 850, 1971.
2. V. H. Derbig, M. Ploenky, M. Sander, Angew. Makromolek. Chem., 32, 131, 1973.
3. E. C. Taylor, S. Vromer, A. Mc. Killip, R. V. Ravindranathau, Angew. Chemie, 78, 332, 1968.
4. E. C. Taylor, A. Mc. Killip, Tetrahedron, 23, 885, 1967.
5. P. Friedlaender, Liebigs Ann. Chem., 351, 399, 1907.
6. В. О. Лукашевич, Промышленность органической химии, 7, 506, 1940.
7. H. R. Kricheldorf, Makromolek. Chem., 175, 3343, 1974.
8. A. Reissert, E. Manns, Ber., B61, 1308, 1928.
9. Mc. Coy, Ber., 30, 1688, 1897.
10. Дж. Л. Вуд, Органические реакции, т. 3, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 230.

УДК 541.64:542.61:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Шаболдин В. П., Крашенинников А. И.

В последние годы большое значение приобретают низкомолекулярные каучуки. При этом отмечен ряд особенностей в поведении их разбавленных и концентрированных растворов [1]. В частности, специфика молекулярной структуры находит отражение в реологических свойствах данных полимеров и их концентрированных растворов. Реологические свойства этих систем, в свою очередь, обусловливают технологические свойства композиций на основе низкомолекулярных каучуков.

Большое научное и практическое значение приобретает проблема отыскания количественной взаимосвязи между параметрами, характеризующими молекулярную структуру растворов, и их вязкостью. Нахождению этой взаимосвязи и посвящена данная работа.

Исследовали растворы с концентрацией 20–60 об. % жидких каучуков СКН-18, СКН-10 и СКН-10 с концевыми карбоксильными группами, бутилкаучука в растворителях разной природы – трансформаторном масле, толуоле и нитриле олеиновой кислоты (НОК) [2, 3] при различном соотношении компонентов ($M_w/M_n < 1,2$). Изучаемые растворы на приборе «Reotest» не проявляли аномалий вязкости и вели себя как типичные ньютоновские жидкости. Результаты, полученные при изучении вязкости концентрированных растворов указанных каучуков, представлены в таблице. Там же даны значения экспоненты α в уравнении Марка – Куна – Хаувиника, полученные при исследовании разбавленных растворов [2, 3].

В работе [5] показано, что на основе сравнения данных реологических исследований концентрированных и разбавленных растворов можно судить о структуре растворов повышенной концентрации. Согласно [5], установлена следующая зависимость между молекулярной массой полимера M и концентрацией раствора c (об. доли):

$$\eta = Ac^\alpha M^\beta, \quad (1)$$

где A – константа; β – параметр, значения которого колеблются от 1 до 3,4; η – вязкость концентрированного раствора.

$$(\beta/\alpha) = a, \quad (2)$$

где a — параметр в уравнении Марка — Куна — Хаувинка [4].

$$[\eta] = KM^a \quad (3)$$

Поэтому с помощью уравнения Оноги (1) свойства концентрированных растворов могут быть определены индивидуальными параметрами макромолекулярных клубков. Кроме того, для такого ряда систем нехарактерно взаимопроникновение макромолекул, их «перепутывание». Для различных полибутадиенов, согласно [6], $\beta=1,67$. Используя данные, приведенные в таблице, и принимая, что изучаемые каучуки находятся в докритической области молекулярных весов, на основании формулы (1) было рассчитано отношение β/a для исследованных полимеров.

Параметры уравнений $[\eta] = KM^a$ [4] и $\eta = Ac^a M^\beta$ [5] (20°)

Полимер	Растворитель	α	β	β/α	a	M_w
СКН-18	НОК (70°)	5,1	3,40	0,67	0,63	$2,7 \cdot 10^4$
	НОК (42°)	5,6	3,40	0,61	0,58	
	НОК (23°)	6,7	3,40	0,52	0,52	
Бутилкаучук	Трансформаторное масло	6,3	3,40	0,54	0,54	$4 \cdot 10^5$
	Толуол	2,4	1,67	0,70	0,62	
СКН-10 с концевыми карбоксильными группами	НОК	3,3	1,67	0,51	0,51	$5,1 \cdot 10^3$
	Толуол	2,1	1,67	0,80	0,82	
СКН-10	НОК	3,4	1,67	0,49	0,54	$3,4 \cdot 10^3$

Результаты таблицы указывают на то, что значения отношения β/α , рассчитанные на основании изучения реологических свойств концентрированных растворов каучуков до 60 об. %, близки к значениям параметра a , полученным при исследовании характеристической вязкости их разбавленных растворов [2, 3]. Это свидетельствует о применимости уравнения Оноги (1) к данным системам, свойства которых определяются свойствами отдельных макромолекул. Для них характерно наличие свернутых макромолекулярных клубков, конформации которых зависят от качества растворителя, концентрации, температуры и химического строения полимера [1].

Из данных таблицы видно также повышение значений β/α при увеличении температуры для СКН-18 в НОК, что свидетельствует о разворачивании клубка. Следует отметить, что и природа растворителя влияет на конформационные свойства макромолекул, вязкость растворов каучуков, а, следовательно, на время релаксации напряжения в данных системах. Так, в хорошем растворителе (толуол) [2, 3] значения β/α для каучука СКН-10 выше, чем в плохом растворителе (НОК).

Всесоюзный заочный машиностроительный институт

Поступила в редакцию
23 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шаболдин, В. Г. Червин, А. И. Крашенинников, В. Н. Демишин, Успехи химии, 45, 160, 1976.
2. В. П. Шаболдин, А. Г. Сухомудренко, А. И. Крашенинников, Высокомолек. соед., 7, 1462, 1965.
3. В. П. Шаболдин, А. И. Крашенинников, В. Н. Демишин, Высокомолек. соед., Б12, 887, 1970.
4. W. Kuhn, Kolloid-Z., 68, 2, 1934.
5. Оноги, Сб. Физическая химия полимеров за рубежом, «Мир», 1970, стр. 322.
6. А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, В. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., А10, 2522, 1968.