

это качественно согласуется с экспериментальными данными, приведенными, например, в [8].

На рис. 3 представлены расчетные кривые изменения объема ЭХД+ +ТЭАТ с момента гелеобразования при изменении температуры отверждения со скоростью 5 град/час при различных начальных температурах  $T_{\text{нач}}$ . Видно, что с увеличением начальной температуры отверждения усадочная деформация преобладает над деформацией теплового расширения. Это и должно быть, ибо с ростом начальной температуры возрастает и скорость протекания реакции, и химическая усадка.

Таким образом, полученные аналитические зависимости качественно хорошо описывают кинетику изменения объема в процессе неизотермического отверждения и могут быть использованы, например, при расчете начальных напряжений в гетерогенных материалах.

Охтинское  
научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
5 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Поляков, Ю. А. Горбаткина, Физ.-химич. мех. материалов, 5, 94, 1969.
2. А. А. Абубов, Г. А. Молодцов, Механика полимеров, 1965, № 4, 76.
3. Н. А. Юречко, В. А. Линская, И. М. Шологон, В. П. Сорокин, Л. М. Богданова, Г. С. Заспинок, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A19, 357, 1977.
4. А. Я. Гольдман, О. Е. Ольховик, Механика полимеров, 1972, 236.
5. О. Е. Ольховик, А. Я. Гольдман, Механика полимеров, 1973, 763.
6. Л. Н. Седов, Л. И. Зотов, Пласт. массы, 1967, № 7, 59.
7. О. Е. Ольховик, Л. В. Петрова, Э. С. Григорян, В. Е. Бахарева, Технология судостроения, 1975, № 2, 102.
8. А. Я. Гольдман, О. Е. Ольховик, Е. Н. Прокофьев, Пласт. массы, 1970, № 11, 65.

УДК 541.64:539.199:543.422.23

#### ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В СМЕСЯХ ЭЛАСТОМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР

**Новиков Н. А., Козлова В. И., Гамил-Оглы Ф. А.,  
Зайцева В. Д.**

Для некоторых смесей полимеров физические характеристики индивидуальных компонентов (температура стеклования, удельный объем, вязкость разбавленных растворов и др.) обнаруживают отличные от аддитивных значения, указывающие на возможность взаимодействия их на сегментальном уровне [1-3].

Данные, полученные методом ЯМР, свидетельствуют о микрогетерогенности таких систем, но при этом отмечается неполное разделение фаз, т. е. существование промежуточных областей со взаимным проникновением полимерных сегментов [2]. Поэтому задача изучения свойств смесей полимеров включает исследование структуры таких переходных слоев и взаимосвязь ее с молекуллярной подвижностью полимеров в смеси. С этой точки зрения представляет интерес изучить характер взаимодействия в смесях эластомеров, отличающихся по химическому строению и молекуллярной подвижности.

В качестве объектов исследования выбраны смеси серийных неполярных и полярных эластомеров: 1) стереорегулярного полизопренового каучука СКИ-3 с полизобутиленом (ПИБ); 2) полихлоропренового каучука марки Неопрен М-40 с бутадиен-нитрильным СКН-40.

Смеси готовили на вальцах.

Спектры ЯМР-широких линий получали на радиоспектрометре JNM-3 с автодинным датчиком на частоте 30 МГц. О наличии взаимодействия в смесях каучука судили по разности значений экспериментального и рассчитанного из условий аддитивности вторых моментов

$$(\Delta H_2^2)_{\text{вз}} = (\Delta H_2^2)_{\text{эксп}} - (\Delta H_2^2)_{1,2} \quad (1)$$

Для расчета  $(\Delta H_2^2)_{1,2}$  использовали формулу [4]

$$(\Delta H_2^2)_{1,2} = \frac{n_1 M_2 \varphi_1}{n_1 M_2 \varphi_1 + n_2 M_1 \varphi_2} (\Delta H_2^2)_1 + \frac{n_2 M_1 \varphi_2}{n_1 M_2 \varphi_1 + n_2 M_1 \varphi_2} (\Delta H_2^2)_2, \quad (2)$$

где  $M_i$ ,  $n_i$  и  $\varphi_i$  — молекулярная масса, количество резонирующих ядер и весовая доля повторяющейся единицы макромолекулы каждого из компонентов. В отсутствие взаимодействия на сегментальном уровне в системе  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}} = 0$ , положительные или отрицательные значения  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$  свидетельствуют о наличии такого взаимодействия [4].

На рис. 1 приведена зависимость  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$  от содержания компонентов в смеси, выраженного в доле резонирующих ядер (протонов)  $N_1/(N_1+N_2)$  и  $N_2/(N_1+N_2)$ , а на рис. 2 — температурная зависимость  $\Delta H_2^2$  для смесей и индивидуальных полимеров.

Как следует из рис. 1, для изучаемых пар эластомеров сегменты молекулярных цепей способны к взаимному проникновению, однако характер взаимодействия в переходном слое неодинаков.

Для пары эластомеров СКИ-40 и Неопрен М-40 положительные значения  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$  в области малых концентраций каждого из компонентов связаны с возможностью комплексообразования в системе [4, 5]. Сильное дипольное взаимодействие полярных атомов и групп вызывает повышение плотности протонной упаковки в системе при малом содержании одного из компонентов. С увеличением содержания эластомеров в системе влияние комплексообразования на спин-спиновое взаимодействие ослабевает [4]. По-видимому, комплексообразование играет основную роль в образовании переходного слоя.

Из рис. 2, б следует, что повышенная жесткость переходного слоя для этой пары эластомеров тормозит процессы молекулярной реориентации. Реориентация  $\text{CH}_2$ -групп для смеси этих эластомеров (при соотношении компонентов 50 : 50) выражена слабее, чем у индивидуальных каучуков: в области температур  $-175$  —  $-110^\circ$  наблюдается плато на кривой 1. При температурах выше  $-110^\circ$  кривая 1 расположена выше кривых 2 и 3 и ее спад в области реориентации  $\text{CH}_2$ -групп и перехода стеклования имеет также менее выраженный характер.

Отрицательные значения  $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ , полученные для системы СКИ-3+ПИБ во всей области концентраций свидетельствуют о снижении плотности протонной упаковки в промежуточной области по сравнению с индивидуальными эластомерами.

Как видно из рис. 2, а, рыхлая структура переходного слоя в данной системе оказывает влияние на молекулярную подвижность эластомеров. Спад кривой в области температур  $-130$  —  $-80^\circ$  обусловлен реориентацией  $\text{CH}_2$ -групп в цепи полимера, причем кривая выходит на плато в области температур, соответствующих переходу стеклования для ПИБ. Переход выше  $-50^\circ$  связан с вращательными движениями  $\text{CH}_3$ -групп [6].

Как видно из кривой 2, наличие в смеси СКИ-3 приводит к уменьшению значений  $\Delta H_2^2$  в области температур  $-185$  —  $-100^\circ$ . Наличие подвижных  $\text{CH}_3$ -групп в СКИ-3, по-видимому, вследствие процесса спиновой диффузии ускоряет реориентацию  $\text{CH}_2$ -групп в ПИБ. В области температур выше  $-100^\circ$  кривые 1 и 2 совпадают. Как видно из рис. 2, а, переход стеклования в СКИ-3 ( $-50^\circ$ ) коррелирует с началом вращения  $\text{CH}_3$ -групп в ПИБ ( $-40^\circ$ ).

Наличие рыхлой упаковки в переходном слое системы СКИ-3+ПИБ должно проявиться в изменении динамических характеристик системы в сторону улучшения.

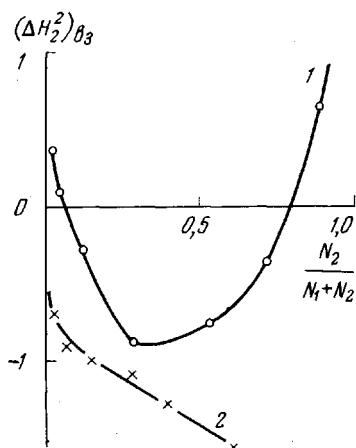


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $(\Delta H_2^2)_{\beta_3}$  от содержания компонентов в смеси: 1 — СКН-40 с неопреном М-40; 2 — СКИ-3 с ПИБ.  
 $\frac{N_2}{N_1+N_2}$  — доля протонов неопрена М-40 и ПИБ в системах 1 и 2

Рис. 2. Температурная зависимость второго момента: а — для ПИБ (1), ПИБ с СКИ-3 (2), СКИ-3 (3), б — для неопрена М-40 с СКН-40 (1), СКН-40 (2), неопрена М-40 (3)

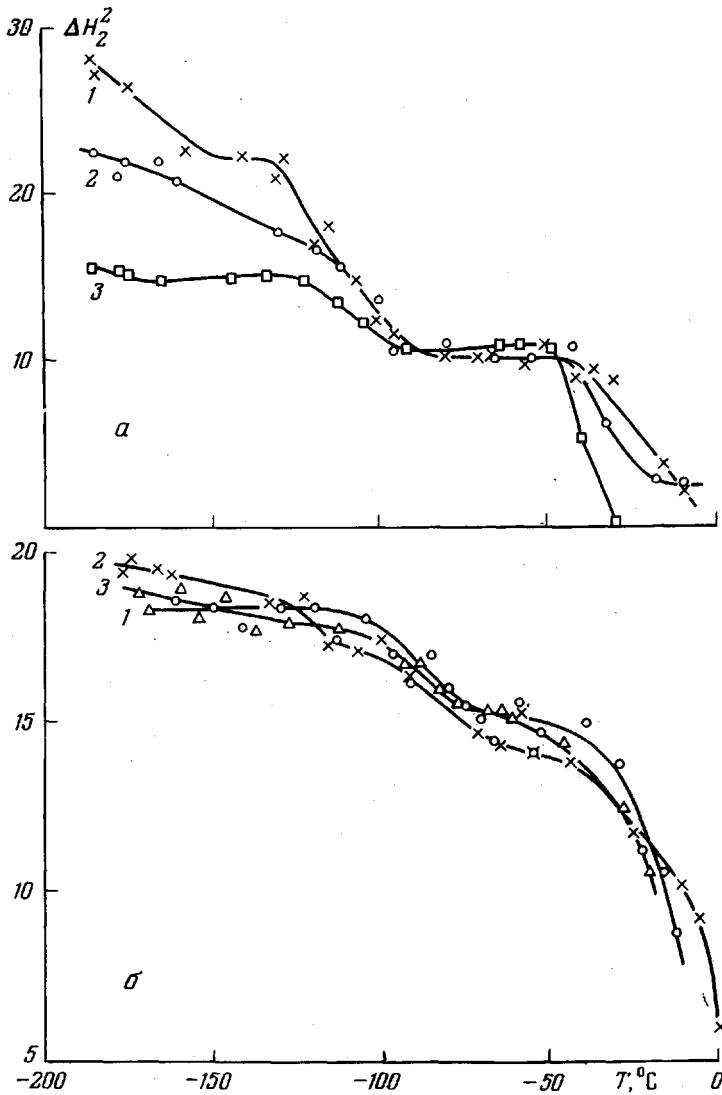


Рис. 2

Таким образом, данные, полученные методом ЯМР — широкие линии, могут служить качественной характеристикой плотности упаковки макромолекул в переходном слое.

Научно-исследовательский  
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
8 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, Rubber Chem. and Technol., 46, 1210, 1973.
2. H. Shnecko, R. Caspary, Kautschuk und Gummi, 25, 309, 1972.
3. T. K. Kwei, T. Nishi, R. S. Roberts, Rubber Chem. and Technol., 48, 218, 1975.
4. Н. А. Новиков, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1974.
5. М. З. Рахман, Каучук и резина, 1966, № 9, 7.
6. B. Laumel, R. Kosfeld, Colloid. Polymer Sci., 253, 881, 1975.

УДК 541.64 : 532.72

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДИФФУЗИЮ В ПОЛИЭТИЛЕН

Гомиков Б. И., Кривошей В. Н., Крейтус А. Э.,  
Чалых А. Е.

Применение полиолефинов в качестве защитных покрытий, оболочек, разделительных мембран [1—3] требует детального знания закономерностей переноса в них низкомолекулярных веществ. Однако исследования в этой области немногочисленны, а полученные результаты противоречивы [4—6]. В данной работе на примере гомологических рядов алканов, спиртов и ацетатов изучено влияние природы низкомолекулярных веществ на диффузию в ПЭ различной степени кристалличности ниже и выше температуры плавления.

В качестве объектов исследования использовали ПЭ высокой (ПЭВП) и низкой плотности (ПЭНП), их смеси и композиции с  $TiO_2$ . Характеристики объектов исследования представлены в табл. 1. Измерения проводили на образцах толщиной 0,3—1 мм, которые получали прессованием при 160—165°, давлении 35—40 кг/см<sup>2</sup> и времени 5—10 мин. Смешение ПЭ осуществляли на червячном экструдере при температуре в зоне экструзии 125—160°, а введение порошка  $TiO_2$  в ПЭНП проводили на вальцах при 135° в течение 7 мин. Плотность образцов определяли на градиентной колонне (этанол — вода) при 20°. Степень кристалличности гомополимеров и их смесей рассчитывали по уравнению  $\Phi_{kp} = 1 - \frac{d_k - d}{d_k - d_{am}}$ , где  $d_k = 0,999$  и  $d_{am} = 0,854$  г/см<sup>3</sup> [7] — плотности кристаллического и аморфного ПЭ соответственно. В качестве диффузантов использовали гомологические ряды: алканов — гексан, гептан, октан, nonан, декан, undекан, додекан, тетрадекан, гексадекан, октадекан, тетракозан; нормальных спиртов — метанол, этанол, пропанол, бутанол; эфиров — метилацетат, этилацетат, бутилацетат, амилацетат (все марки ч.д.а.)

Таблица 1

#### Характеристики объектов исследования

Полиэтилен	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$T_{пл}, ^\circ C$	$d^{20}, g/cm^3$	$\Phi_{kp}, \%$
ПЭНП	4,7	5,2	110	0,920	45
ПЭВП	7,5	3,9	134	0,955	72
Смесь ПЭНП/ПЭВП (10%)	—	—	110/134	0,925	48
Смесь ПЭНП/ $TiO_2$ (0,5%)	—	—	110	—	—