

лимеров ВА – ВП в том же ряду. Однако экспериментальные данные (рис. 1) и вычисленные значения предэкспоненциального множителя свидетельствуют о понижении скорости реакции. Это можно объяснить, с одной стороны, уменьшением длины последовательностей ВА-блоков при увеличении содержания ВП в сополимере, а с другой – возможным блокированием гидроксильных групп, образующихся при алкоголизе, вследствие образования водородной связи между ними и кислородом карбонильной группы звена ВП.

Таким образом, на примере сополимера ВА – ВП показано, что при алкоголизе сополимеров, содержащих негидролизуемые полярные звенья, необходимо учитывать не только стерический фактор, но и полярность последних.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
9 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платз, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 58.
2. К. В. Белогородская, Н. И. Селиверстова, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., B16, 619, 1974.
3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Селиверстова, Высокомолек. соед., A15, 602, 1973.
4. Л. Л. Еженкова, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1971.
5. H. P. Frank, J. Polymer Sci., 13, 187, 1954.
6. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, В. А. Никитина, А. П. Николаева, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1965.
7. Б. Чубар, Механизмы органических реакций, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Е. К. Подвальная, Н. В. Мейя, Пластмассы, 1974, № 3, 16.
9. З. Р. Успенская, А. Ф. Николаев, Ж. прикл. химии, 45, 2035, 1972.
10. I. Sakurada, J. Cakaguti, S. Isiguro, Kobunsi Kagaku, 17, 115, 1960.

УДК 541(64+24)

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ПЕРОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Гриненко Н. М., Чуйко Л. С.

Такие молекулярные параметры, как ММР и функциональность, синтезированных нами пероксидатных олигомеров (ПО) [1] оказывают существенное влияние на структуру пространственной сетки и свойства каучук-олигомерных резин. Поэтому в настоящем сообщении была изучена зависимость ММР и функциональности ПО от природы, концентрации перекисных мономеров (ПМ) и условий синтеза олигомеров.

Синтез пероксидатных олигомеров [1] осуществляли сополимеризацией ПМ с бутадиеном (БД) в эмульсиях при 15° с применением окислительно-восстановительной системы гидроперекись изопропилбензола – комплексон I. Регулирование ММ олигомера осуществляли трет. додецилмеркаптаном. Для исследований были синтезированы олигомеры на основе двух типов ПМ: метилдиметиливинилэтинилметилперекись (ПМ-1) и диметилвинилэтинилметил-трет.бутилперекись (ПМ-2) при концентрации трет.додецилмеркаптана 10%. ПО дважды переосаждали из бензола этиловым спиртом и сушили при 80–90°/300 тор.

ММР олигомеров изучали методом осадительной хроматографии [2] на колонке с кварцевой насадкой в системе растворитель – осадитель (бензол – этиловый спирт) и методом турбидиметрического титрования [3] в системе диоксан – вода на нефе-

лометре ЛМФ-69 в режиме светопропускания. Калибровку данных турбидиметрии проводили по известной методике [4]. ММ олигомеров и их фракций определяли криоскопией в бензole при различных разбавлениях с экстраполяцией значений ММ на нулевую концентрацию [5]. Характеристика исходных олигомеров приведена в таблице.

Среднюю функциональность f_n олигомеров рассчитывали из значений среднечисленной \bar{M}_n и эквивалентной $M_{экв}$ молекулярной массы по известному методу [6]. $M_{экв}$ рассчитывали по формуле

$$M_{экв} = M_{вф} \cdot 100 / c_{рф},$$

где $M_{вф}$ и $c_{рф}$ — молекулярная масса и концентрация (вес.%) РФГ в олигомере соответственно.

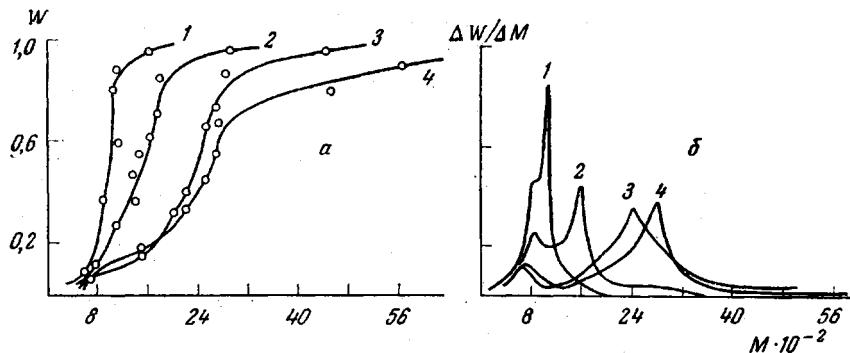


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ММР олигомеров на основе БД+ПМ-1 (1) и БД+ПМ-2 (2-4). Весовое соотношение БД : ПМ: 1, 3 — 90 : 10, 2 — 70:3, 4 — 95:5

Природа и концентрация перекисных мономеров (рис. 1) оказывают существенное влияние на ММР образующихся олигомеров. Так, с увеличением реакционной способности и концентрации перекисных мономеров в олигомере (c_{pm}) начало высаждения и максимумы на дифференциальных кривых смещаются в сторону более низких значений ММ, что связано с различным участием исследуемых ПМ в реакции обрыва растущих цепей и возрастанием ее доли с c_{pm} .

Характеристика полидисперсности и функциональности пероксидатных олигомеров

Олигомер * на основе	Содержание ПМ, вес. %	Конверсия, %	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$M_{экв}$	f_n
БД+ПМ-1	10	58,0	905	950	1,05	1402	0,667
БД+ПМ-2	5	81,0	2046	3250	1,58	3649	0,661
»	10	75,2	1613	2357	1,45	1822	0,884
»	30	68,0	1268	1462	1,12	608	2,080

* ПО синтезированы при 10%-ном количестве трет.додецилмеркаптана.

Дифференциальные кривые ММР имеют ярко выраженный бимодальный характер (рис. 1, б). Наличие максимума в низкомолекулярной области, по-видимому, связано со значительными концентрациями агентов передачи цепи (меркаптан и ПМ) в начальный период олигомеризации. По мере протекания процесса концентрация их понижается [1], что приводит к появлению более высокомолекулярной фракции. Кроме того, при этом необходимо учитывать и разветвление цепей по месту боковых активных центров, образующихся при некотором распаде перекисных групп, а также передачу цепи на олигомер за счет отрыва перекисными свобод-

ными радикалами подвижных Н-атомов у α -CH₂-групп олигомера. Однако процесс разветвления в значительной мере подавляется наличием больших концентраций агентов обрыва цепи (меркаптан и ПМ), особенно в начальной стадии реакции.

В результате коэффициент полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n ПО, синтезированных при 10%-ном содержании меркаптана, с ростом $c_{\text{ПМ}}$ уменьшается с 1,58 до 1,12 (таблица), причем первично-третичный ПМ-1, при сравнимых условиях понижает \bar{M}_w/\bar{M}_n в большей степени, чем дитретичный ПМ-2. Следовательно, синтезированные пероксидатные олигомеры имеют сравнительно узкое ММР, что связано с присутствием в олигомеризуемых системах значительной концентрации трет.додецилмеркаптана и ПМ [7].

Значение $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,65$ для олигомера БД+ПМ-2 (90:10), найденное по данным турбидиметрического титрования, несколько выше, чем методом осадительной хроматографии ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,45$), свидетельствует о потере незначительной части низкомолекулярных фракций ($M < 600$) вследствие их плохого осаждения, особенно в системе БД+ПМ-1.

Рефрактометрическое определение содержания фрагментов перекисного мономера в фракциях олигомера БД+ПМ-2 (рис. 2), показало, что концентрация перекисных групп понижается с возрастанием ММ фракций. Исходя из известного факта, что более низкомолекулярные сополимеры образуются в начальный период сополимеризации, можно сказать, что полученные результаты коррелируются с данными по составу бинарного сополимера, определенного нами ранее [8], т. е. ПМ-2 входит в соолигомер на начальной стадии сополимеризации в большем количестве, чем в исходной олигомеризуемой смеси, и постепенно концентрация перекисных групп в олигомере понижается по ходу процесса, а на глубоких стадиях олигомеризации возможно образование олигомеров, не содержащих перекисных функциональных групп («дефектные» молекулы).

Вследствие этого пероксидатные олигомеры значительно отличаются по своей функциональности, которая зависит также и от природы и концентрации ПМ (таблица). Так, при сравнимых исходных $c_{\text{ПМ}}$ средняя функциональность олигомеров с ПМ-1 ниже, чем с ПМ-2, что согласуется с константами сополимеризации данных ПМ с бутадиеном-1,3 [8]. С увеличением $c_{\text{ПМ}}$ от 5 до 30% f_n возрастает с 0,66 до 2,08 соответственно. Следовательно, в одной молекуле олигомера БД+ПМ-2 (70:30) содержатся две статистически расположенные перекисные функциональные группы, а в олигомере с 5% ПМ-2 на две молекулы ПО приходится только одна перекисная группа, т. е. в таких пероксидатных олигомерах имеется значительная часть «дефектных» молекул. Естественно, что наряду с бесфункциональными олигомерными молекулами, образуются моно-, би- и, возможно, полифункциональные, особенно при больших концентрациях перекисных мономеров.

Таким образом, синтезированные пероксидатные олигомеры являются узкодисперсными по молекулярным массам и полидисперсными по перекисным функциональным группам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Чуйко, Н. М. Гриненко, Т. И. Юрженко, Авт. свид. 353556, 1970; Бюлл. изобретений, 1973, № 178; Высокомолек. соед., А17, 91, 1975.
2. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Анухтина, Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.
3. А. Е. Таирин, А. А. Гурылева, М. П. Дианов, Б. Я. Тейтельбаум, Докл. АН СССР, 174, 107, 1967.
4. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Александров, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и МВР полимеров, «Химия», 1964, стр. 110.
5. В. А. Филатова, В. Я. Кузьмина, И. Б. Белов, Вестник ЛГУ, 1968, № 22, 146.
6. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., А14, 2291, 1972.
7. S. F. Reed, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2029, 2147, 1971; 11, A-1, 1435, 1973.
8. Л. С. Чуйко, Н. М. Гриненко, Б. Л. Рублев, Высокомолек. соед., Б18, 635, 1976.

УДК 541.64:539.3

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ ВЯЗКОУПРУГОСТИ В ЭЛАСТОМЕРАХ И ИХ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ РАЗРЕЗАНИИ

Синичкина Ю. А., Зуев Ю. С.

Изучение кинетики процесса разрушения полимеров, определяемой главным образом межмолекулярными связями [1, 2], позволило установить соотношение между прочностными и вязкоупругими свойствами полимеров и дать количественную интерпретацию этому явлению [3–5]. Об общности природы процессов вязкоупругости и разрушения свидетельствуют совпадение энергий активации этих процессов и независимость ее от напряжения [6, 7] (для процесса разрушения постоянство энергии активации наблюдается только в некоторой области напряжений [8, 9]), приме-

**Энергия активации процессов вязкоупругости и разрушения
для каучука СКС-30, СКМС-10 и их вулканизатов**

Процесс	СКМС-10		СКС-30	
	нагрузка, $\kappa\Gamma$	U , ккал/моль	нагрузка, $\kappa\Gamma$	U , ккал/моль
Вязкое течение	0,55–1,0 *	12,5	0,4–1,2 *	13,2
Разрушение каучука	0,2–0,3	12,0	0,1–0,4	13,0
	0,3–1,4	12–30	0,4–1,45	13–33
Разрушение вулканизата	0,4–0,7	12,0	0,7–1,1	—
	0,7–1,4	12–30	1,1–1,45	13–33

* Напряжение выражено в $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.

нимость в обоих случаях температурно-временной суперпозиции, используемой для описания релаксационных и прочностных свойств резин [10], корреляция между вязкоупругими и прочностными характеристиками каучуков, смесей [11] и вулканизатов [5, 6, 12].

Для практики существенно, имеется ли связь между прочностными и вязкоупругими свойствами, когда разрушение резин происходит в сложнонапряженном состоянии при небольших номинальных деформациях.

Для выяснения этого вопроса вязкоупругие свойства каучуков исследовали на ротационном вискозиметре в области малых скоростей деформации, а разрушение — методом разрезания [13]. Для разрезания использовали в отличие от принятой методики нож с углом заточки 90° , сопротивление разрушению характеризовали временем до разрезания $\tau_{\text{рз}}$. Для исследования выбрали каучуки и вулканизаты СКС-30 и СКМС-10, которые изучали в широком диапазоне температур и напряжений.