

5. I. D. Hoffman, SPE Trans., 4, 315, 1964.
 6. B. Wunderlich, Kolloid-Z., und Z. für Polymere, 231, 605, 1969.
 7. S. I. Hobbs, G. I. Mankin, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1907, 1971.
 8. M. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., А11, 1195, 1969.
 9. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
 10. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, «Мир», 1976.
 11. Ch. Ruscher, Faserforsch. und Textiltechn., 15, 11, 1964.
 12. S. Kavesh, J. M. Schultz, Polymer Engng Sci., 9, 331, 1969; 9, 452, 1969.
 13. V. A. Kargin, J. Polymer Sci., 30, 247, 1958.
 14. М. Ш. Ягфаров, Авт. свид., 190624, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 2, 103.
 15. Г. Пахман, Химия и технология полимеров, 1966, № 5, 3.
 16. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
-

**TOWARD THE PROBLEM OF THE DETERMINATION
OF THE CRYSTALLINITY OF POLYMERS ON THE BASIS
OF THE MEASUREMENT OF THERMAL VALUES**

Yagpharov M. Sh.

Summary

Some shortcomings of the modern methods for the determination of the degree of polymeric crystallinity are considered. A necessity to consider the defectness degree of crystalline phase in the methods based on the comparison of properties of the specimens compared is shown. This problem can be solved by means of the simultaneous measurement of the parameters of both the crystalline and amorphous parts of a polymer. Such an approach allows to control the proportionality between the parameters considered and phase state. The methodical features of the thermal method based on the use of the given principle are given.

УДК 541.64:535.4

**О ПРИМЕНЕНИИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ТЕРМОСТАРЕНИЯ НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА**

Афанасьев С. В., Бабаян В. Г., Алексюк Г. В.

Для исследования процесса структурирования бутадиен-нитрильного каучука при повышенных температурах применен метод светорассеяния. Определено изменение мутности из волнового экспонента n в уравнении Ангстрема в ходе старения СКН-26. Показано, что строение фенольного стабилизатора сильно сказывается на вышеупомянутых параметрах. Это позволяет использовать спектротурбидиметрию для изучения термоокисления диеновых эластомеров.

Для решения исследовательских и технологических задач в производстве полимерных материалов широкое применение находит спектротурбидиметрия, оказавшаяся весьма полезной при изучении надмолекулярных частиц поливинилового спирта, теплостойкого поливинилхлорида, акетата и ксантофената целлюлозы и ряда других высокомолекулярных систем [1].

Мы применили метод светорассеяния для исследования термостарения бутадиен-нитрильного каучука, которое сопровождается, как известно, спивкой полимерных цепей и потерей растворимости эластомеров. В отличие от распространенных методов, базирующихся на определении содержания геля, спектротурбидиметрия позволяет проследить изменение структуры каучука в начальный период термостарения и задолго до гелеобразования выявить направление протекания процесса.

С помощью спектрофотометра СФ-4А проводили определение параметров светорассеяния растворов каучуков: мутности τ и волнового экспонента n в уравнении Ангстрема: $\tau \sim \lambda^{-n}$, где $\tau = 2,3 D/l$ (l — толщина рассеивающего слоя, D — оптическая плотность раствора полимера).

В качестве объектов исследования нами выбраны образцы эластомера со стабилизаторами фенольного типа, которые вводили в бензольный раствор каучука, полученного очисткой СКН-26 от неизона Д, в количестве $3,57 \cdot 10^{-4}$ моля на 100 г полимера (таблица).

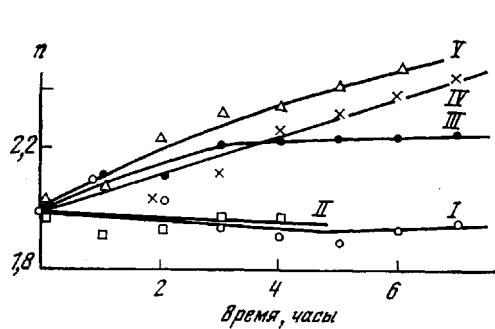


Рис. 1

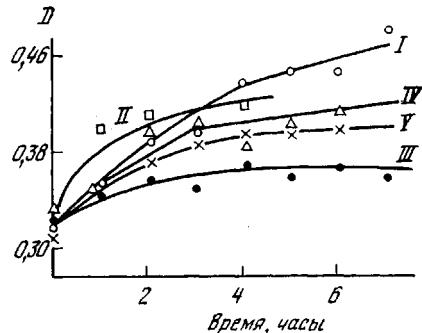


Рис. 2

Рис. 1. Влияние времени старения СКН-26 на величину волнового экспонента n в уравнении Ангстрема. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют стабилизаторам, указанным в таблице; температура термостарения 130°

Рис. 2. Изменение оптической плотности растворов бутадиен-нитрильного каучука в ацетоне в процессе старения при 130° ; толщина кюветы 20 м.м., $\lambda=560$ мк

Термостарение проводили в воздушном термостате при 130° . Пленку каучука массой 0,1 г растворяли в 20 мл ацетона и снимали зависимость $D=f(\lambda)$, из которой определяли τ и n .

Результаты исследования представлены на рис. 1 и 2. Из них следует, что 2,2'-бис-(4-метил-6-трет.бутил)фенол (I) и N,N'-бис-(2-окси-3-трет.бутил-5-метилбензил)пиперазин (II), оказывая незначительное влияние на изменение n в процессе старения, вызывают увеличение мутности системы.

В присутствии остальных исследованных стабилизаторов растут τ и n .

Ввиду того, что волновой экспонент n связан со средним размером надмолекулярных частиц и его увеличение свидетельствует об уменьшении их размеров, то из полученных данных следует, что в присутствии стабилизаторов первого типа протекает главным образом структурирование, тогда как с остальными – как структурирование, так и деструкция эластомера.

Действительно, рост τ указывает на увеличение количества надмолекулярных частиц, причем в первом случае их размер остается почти постоянным, а во втором – уменьшается.

Мы попытались связать изменение величины волнового экспонента с характеристической вязкостью $[\eta]$ каучуков в процессе старения. Оказалось, что величина $[\eta]$ линейно связана с волновым экспонентом n , т. е. с размером надмолекулярных частиц, причем на одну корреляционную прямую укладываются данные как для I, так и III (рис. 3).

Эта зависимость выражается следующим соотношением:

$$n = 4,04 - 0,846 [\eta].$$

Из рис. 3 следует, что увеличение n соответствует уменьшению вязкости растворов каучука. Проведенные исследования позволили сделать заключение о сравнительной эффективности изученных соединений. Рост числа крупных надмолекулярных частиц может привести к ухудшению эксплуатационных характеристик резин на основе СКН. В связи с этим стабилизаторы III–V представляют определенный интерес, так как каучук в процессе старения лучше сохраняет свою структуру.

Из полученных данных следует, что стабилизатор III является более эффективным стабилизатором, чем I.

Таким образом, волновой экспонент n может служить характеристикой эффективности стабилизаторов диеновых каучуков в дополнение к физико-химическим

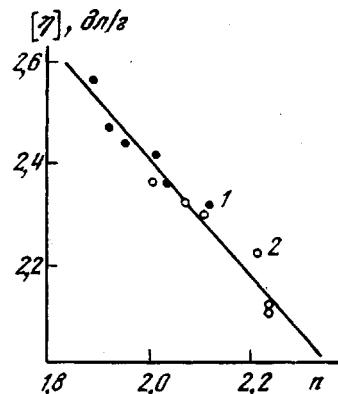


Рис. 3. Корреляция характеристической вязкости образцов каучука с волновым экспонентом n : 1 – стабилизатор I; 2 – III; коэффициент корреляции 0,95

Характеристика соединений, исследованных в качестве стабилизаторов СКН-26

| Образец, № | Структурная формула | R | T _{пл.} , °C |
|------------|---------------------|---|-----------------------|
| I | | -CH ₂ - | 133 |
| II | | -CH ₂ -N_C(CH₃)₂-CH₂- | 247 - 248 |
| III | | -CH ₂ -N(CH₃)-CH₂- | 173 - 175 |
| IV | | -CH₂-N(CH₃)-_C(CH₃)₂ | 149 - 150 |
| V | | -CH ₂ -N_C(CH₃)₂-CH₂- | 212 - 213 |

показателям, предусмотренным стандартами. Изучение термостарения диеновых эластомеров с помощью спектротурбидиметрии дает возможность получать дополнительную информацию о протекающих при этом процессах.

Научно-исследовательский институт
химиков для полимерных материалов

Поступила в редакцию
30 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин, Характеристические функции свето-рассеяния дисперсных систем, Саратовский госуниверситет, 1977.

ON USE OF LIGHT-SCATTERING METHOD FOR THE EXAMINATION

OF HEAT AGEING OF NITRILE RUBBER

Afanas'ev S. V., Babayan V. G., Aleksyuk G. V.

Summary

The light-scattering method has been used for the examination of the structurization of butadiene-nitrile rubber under higher temperatures. The variation of turbidity and wave exponent n in the Angström's equation have been determined during ageing process. It was shown that the structure of phenol stabilizer strongly affects on the parameters above mentioned. This allows use the spectral turbidimetry method for the study of the heat oxydation of diene elastomers.