

4. Владимирос С. В., Маклаков Л. И., Синийский А. Г., Грасинская С. Б. Химия и химич. технол., 1978, т. 21, № 12, с. 1799.
5. Тейтельбаум Б. Я., Палихов Н. А., Маклаков Л. И., Аношина Н. П., Мургизина И. О., Коваленко В. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 8, с. 1672.

Казанский инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию
25.VII.1980

УДК 541.64:536.7

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ КАУЧУКОВ

Шуткин Ю. Ф.

Изучение свойств растворов высокомолекулярных соединений имеет важное практическое и теоретическое значение, поскольку структура многих полимеров начинает формироваться в растворе [1, 2]. Для оценки механического поведения многокомпонентных систем на основе высокомолекулярных соединений широко применяются динамические механические методы, обладающие, как известно [3, 4], высокой чувствительностью и разрешающей способностью ко всем видам молекулярной подвижности. Однако в литературе отсутствуют сведения о температурной релаксации (переходах) в растворах полимеров, полученные с использованием методов механической спектроскопии.

В работе исследовали температурные переходы в растворах стереорегулярных каучуков СКИ-3 (ГОСТ 14925-69), СКД (ГОСТ 14924-69) и некристаллизующегося СКН-26 (ГОСТ 7738-65) в бензоле и толуоле (концентрации от 2 до 20 г на 100 мл растворителя). Исследования вели в диапазоне температур 100–310К с помощью обратного крутильного маятника, характеристика которого подробно приведена в работе [4], в режиме свободнозатухающих колебаний при частотах от 2 до 15 Гц. Растворы эластомеров заливали в специальную измерительную ячейку, представляющую собой цилиндр, в котором одним концом жестко закреплена алюминиевая пластина, являющаяся рабочим элементом ячейки. К другому (свободному) концу пластины прикрепляли инерционно-регистрирующую систему крутильного маятника, которая фиксировала сопротивление, оказываемое раствором крутильным колебаниям. Механические потери $\text{tg } \delta$ в растворе определяли с точностью 5% и рассчитывали по общепринятым методикам [4]. Кроме того, по квадрату частоты f^2 свободнозатухающих колебаний пластины, замеряемой с точностью 3%, оценивали жесткость (твердость) раствора. Считали, что чем выше жесткость раствора, тем больше квадрат частоты колебаний. Положение температурных переходов фиксировали с точностью до 0,5° по максимумам механических потерь. Ячейку с раствором охлаждали до 100К со скоростью ~10 град/мин, а затем в ходе нагревания со скоростью 1 град/мин замеряли механические потери и частоту колебаний.

Эффективную вязкость растворов определяли при 293К с помощью наклонного вискозиметра с падающим шариком по методике, описанной в работе [5]. Точность определения времени падения стального шарика в стеклянной трубке составляла 5%.

На рис. 1 приведены наиболее типичные зависимости механических потерь и квадрата частоты колебаний от температуры, а в таблице представлены обобщенные сведения о переходах для всех изученных растворов каучуков. Данные таблицы показывают, что у толуола, бензола и низкоконцентрированных (до 6 г/дл) растворов имеется один температурный переход, проявляющийся в виде максимума $\text{tg } \delta$ и резкого спада f^2 при температурах ~190К для растворов в толуоле и ~280К для растворов полимеров в бензоле. Лит. данные [6], а также факт резкого снижения жесткости растворителей указывают на то, что переход обусловлен плавлением толуола и бензола соответственно. Аналогичные переходы, обозначенные как $T_{\text{п.}}$ растворителей, отмечены во всех исследованных растворах. С изменением концентрации полимеров $T_{\text{п.}}$ несколько меняется, например снижается для бензольных растворов СКН-26, но четких закономерностей в этих изменениях не установлено (таблица).

Выше некоторой пороговой концентрации, равной 6 г/дл для растворов полимеров в толуоле и 4–6 г/дл для растворов в бензоле, наблюдается

явление, названное «размягчением» раствора; это необычное явление проявляется для растворов в толуоле (рис. 1, кривые 1 и 2) при температурах $T_{разм} \sim 130-150\text{K}$ в виде взаимосвязанных максимума $\operatorname{tg} \delta$ и резкого спада f^2 с последующим резким подъемом, а для растворов полимеров

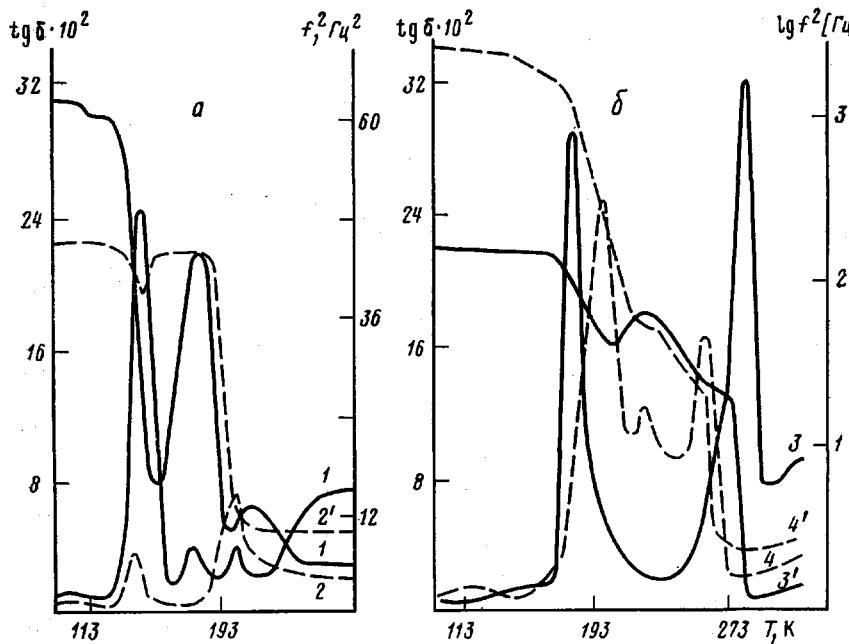


Рис. 1. Температурная зависимость механических потерь (1-4) и квадрата частоты колебаний ($1'-4'$) для растворов СКИ-3 (12 г/дл) (1, $1'$ – нижняя кривая), СКН-26 (6 г/дл) (2, $2'$) в толуоле (а) и для растворов СКД (12 г/дл) (3, $3'$), СКН-26 (14 г/дл) (4, $4'$) в бензole (б)

в бензоле (рис. 1, кривые 3 и 4) при $\sim 170-210\text{K}$ в форме максимума механических потерь и спада квадрата частоты колебаний для растворов СКН-26 или спада и плавного подъема f^2 с последующим ее плавным снижением для растворов СКД и СКИ-3.

Особенностью перехода является то, что он наблюдается при температуре ниже $T_{пл}$ растворителя. Максимум механических потерь указывает на протекание механической релаксации, сопровождающейся размягчением всей массы раствора. Визуальные наблюдения показали, что раствор

Температуры переходов в растворах каучуков

Каучук	Раство-	Темпера-	Температура перехода (К) в растворе каучука концентрации,								
				2	4	6	8	10	12	14	16
СКД	Толуол	$T_{пл}$	190	195	194	–	188	195	–	185	181
	»	$T_{разм}$	–	–	133	–	142	143	–	143	145
СКИ-3	Толуол	$T_{пл}$	192	192	194	197	–	195	–	191	154
	»	$T_{разм}$	–	–	125	128	–	141	–	146	–
СКН-26	Толуол	$T_{пл}$	190	190	198	197	196	197	–	199	161
	»	$T_{разм}$	–	–	139	147	159	162	–	158	–
СКД	Бензол	$T_{пл}$	279	281	283	285	283	285	293	–	284
	»	$T_{разм}$	–	184	177	174	173	178	183	–	173
СКИ-3	Бензол	$T_{пл}$	281	285	293	283	283	–	287	–	284
	»	$T_{разм}$	–	209	207	203	214	–	210	–	207
СКН-26	Бензол	$T_{пл}$	279	273	264	256	263	–	260	–	262
	»	$T_{разм}$	–	–	192	188	209	–	197	–	215

при этом из стеклообразного состояния переходит в пастообразное. С ростом концентрации полимера $T_{размгч}$ растворов полимеров в толуоле смещается к более высоким температурам, и для растворов СКИ-3 и СКН-26, содержащих 20 г/дл полимера, наблюдается слияние переходов при $T_{пл}$ толуола и $T_{размгч}$ раствора в один переход, форма проявления которого (спад f^2 до постоянного уровня и максимум $\text{tg } \delta$) типична для процесса стеклования пластифицированного полимера.

Кроме отмеченных переходов в растворах СКД и СКИ-3 в толуоле наблюдали также переход при 100–110°C, фиксируемый по ступенчатому спаду f^2 для растворов с концентрацией 4–10 г/дл или по максимуму $\text{tg } \delta$ для более концентрированных (12–20 г/дл) растворов (рис. 1, кривая 1'). Для растворов этих же каучуков в бензоле примерно в тех же температурных границах наблюдается подобный процесс, который, как отмечено выше, описывается плавным подъемом и спадом f^2 (рис. 1, кривая 3').

Исследования стереорегулярного СКД [7] показали, что подобного рода явление обусловлено кристаллизацией и плавлению каучука, рост f^2 (и жесткости раствора) связан с кристаллизацией, а спад f^2 – с плавлением стереорегулярных каучуков. При этом кристаллизационные процессы протекают как в частично застеклованных растворах в бензоле, так и в жидких растворах полимеров в толуоле. Для растворов некристаллизующегося СКН-26 такой переход не отмечен.

Кристаллизация студней НК и отсутствие ее в случае студней СКБ было четко показано в работе [8]. В более поздней публикации [9] отмечено студнеобразование в растворах аморфного ПВХ, связываемое [9] с ассоциацией участков макромолекул, которое начиналось примерно при тех же концентрациях (4–6%), при которых в предлагаемой работе установлено «размягчение» стеклообразного раствора. Учитывая выводы авторов работы [9], была определена эффективная вязкость изученных нами растворов каучуков. Результаты, приведенные на рис. 2, указывают на резкое увеличение эффективной вязкости при концентрации растворов более 4–6 г/дл, что свидетельствует о взаимосвязи процесса ассоциации макромолекул каучуков в растворах, приводящего к росту вязкости [2, 10], с явлением «размягчения» растворов и кристаллизацией в них каучуков. Поскольку резкое возрастание эффективной вязкости связывают [2, 10] с формированием в растворе флюктуационной макромолекулярной пространственной сетки, описанное явление «размягчения» обусловлено механической релаксацией участков или самих макромолекул каучука, пронизывающих при достаточно больших (более 4–6 г/дл) концентрациях весь объем раствора и разрыхляющих при релаксации упаковку молекул по всему объему застеклованного растворителя, вследствие чего в растворах наблюдается максимум потерь и спад жесткости.

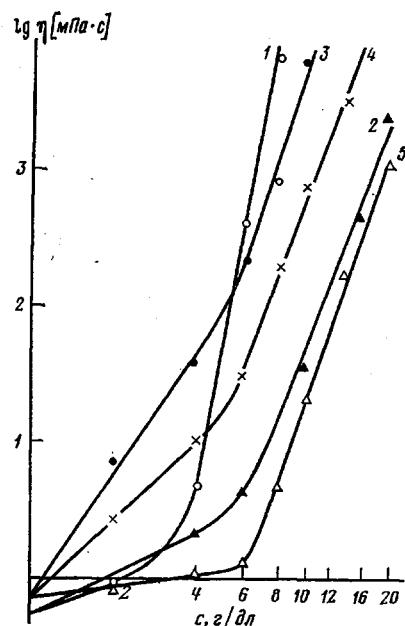


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от концентраций растворов каучуков СКИ-3 (1), СКН-26 (2) в толуоле и СКИ-3 (3), СКД (4), СКН-26 (5) в бензоле

локальные центры релаксации и не способны «разрыхлять» растворитель по всему объему, а потому переход при $T_{размгч}$ в них не проявляется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. 2-е изд. М.: Химия, 1967, с. 232.
2. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1978, с. 544.
3. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. М.: Мир, 1968, с. 384.
4. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 296.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 317.
6. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. Коллектив авторов. М.: Химия, 1971, с. 606.
7. Дзюра Е. А., Яновский Ю. Г. Заводск. лаб., 1969, т. 35, № 12, с. 1485.
8. Зубов П. И., Журкина З. Н., Каргин В. А. Коллоидн. ж., 1954, т. 16, № 5, с. 345.
9. Штаркман Б. П., Яцынина Т. П., Балакирская В. Л. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 13, № 9, с. 660.
10. Малкин А. Я., Бережная Г. В., Виноградов Г. В. Механика полимеров, 1972, с. 896.

Воронежский технологический институт

Поступила в редакцию
28.VII.1980

УДК 541.64:547.39

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ И СТРУКТУРА ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С ОКСИЭТИЛЕНМЕТАКРИЛАТОМ

Артемьев В. Н., Кукаркина Н. В., Андреева И. В.,
Котон М. М.

В последнее время установлено, что при получении сополимеров акрилонитрила (АН) и дальнейшей их термической обработке на свойствах акрилонитрильного волокна благоприятно оказывается наличие гидроксильной группы во втором сомономере [1].

Сополимеризация АН с гидроксилсодержащими мономерами посвящено небольшое количество работ [2-7]. Сополимеризация АН с оксиэтиленметакрилатом (ОЭМА) описана только в одном патенте [7].

В связи с этим было интересно исследовать некоторые теоретические аспекты сополимеризации АН со сравнительно легкодоступным ОЭМА.

АН сушили над гидридом кальция и перегоняли, т. кип. 77,5°, d_4^{20} 0,811. Чистый ОЭМА был получен из Института макромолекулярной химии Чехословацкой Академии наук (Прага), d_4^{20} 1,0733 (определенено нами). ДМФ сушили над гидридом кальция и перегоняли при 42,5°/1,07·10³ Па.

Константы сополимеризации АН и ОЭМА определяли двумя методами: 1) из уравнения состава сополимера [8] при глубине конверсии до 8% (сополимеризацию проводили при 70±0,05° ампульным методом в растворе ДМФ (5 моль/л) в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора (0,5 мол.% по сумме мономеров) при мольном соотношении сомономеров АН:ОЭМА от 9:1 до 1:9); 2) интегральным методом Майо и Льюиса [9] при глубине конверсии 20–25% и при мольном соотношении сомономеров АН:ОЭМА 96:4 и 60:40. Остальные вышеуказанные условия сохранялись.

Полученные растворы сополимеров в ДМФ охлаждали и высаждали в воду, отфильтровывали и промывали водой. Сополимеры с небольшим содержанием ОЭМА дополнительно промывали этанолем и серным эфиром. Сополимеры с высоким содержанием ОЭМА, растворимые в этаноле, сразу же помещали в вакуумный шкаф. Вследствие того что сополимеры с содержанием ОЭМА больше 20% не удалось пересадить, все сополимеры сушили до постоянного веса и экстрагировали серным эфиром в аппарате Сокслетта. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа на углерод [10].