

**ТЕРМОДИНАМИКА И РЕОЛОГИЯ СМЕСЕЙ ИЗОПРЕНОВОГО
КАУЧУКА С ЕГО ОЛИГОМЕРОМ С КОНЦЕВЫМИ
ГИДРАЗИДНЫМИ ГРУППАМИ**

Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Шумский В. Ф.

Для повышения физико-механических характеристик резин часто применяют добавки синтетических смол, причем модифицирующая активность таких смол существенным образом зависит от эффективности процесса их совмещения с каучуком [1, 2]. В последнее время было обнаружено, что в качестве модификатора резин, получаемых на основе изопренового каучука, может быть использован его олигомер с концевыми гидразидными группами [3]. Поэтому представлялось необходимым изучить термодинамическую устойчивость композиций на основе полизопрена и олигополизопрена с концевыми гидразидными группами в широком диапазоне составов. Кроме того, вязкость системы является функцией ее термодинамической устойчивости [4, 5]. В этом плане интересно было сопоставить концентрационную зависимость вязкости с параметрами, характеризующими термодинамическую устойчивость смесей.

В качестве объектов исследования была выбрана смесь *cis*-1, 4-изопренового каучука СКИ-3 ($M=3 \cdot 10^5$) и олигополизопрена с концевыми гидразидными группами (СКИ-ГД, $M=3 \cdot 10^3$). Методом обращенной газовой хроматографии в широком диапазоне составов и температур определяли параметры термодинамического взаимодействия каучука с его олигомером, а также изучали концентрационную зависимость вязкости их смесей. Образцы для газохроматографических исследований готовили по методике [6], где также описана методика проведения экспериментов. Исследования проводили на хроматографе «Хром-41» (ЧССР). Параметры термодинамического взаимодействия $\frac{V_1}{V_2} \chi_{23}$ рассчитывали по измеренным удерживаемым объемам по уравнению [6]

$$\frac{V_1}{V_2} \cdot \chi_{23} = [\ln V_g - \sum \varphi_i \ln V_{gi} + \sum \varphi_i \ln v_i - \ln (w_2 v_2 + w_3 v_3)] / \varphi_2 \varphi_3,$$

где V_{gi} — удельный удерживаемый объем сорбата индивидуальными компонентами смеси, V_g — то же смесью, V_1 — мольный объем сорбата, V_2 — мольный объем компонента с меньшей ММ v_i , φ_i и w_i — удельные объемы, объемные и весовые доли компонентов смеси соответственно.

Для реологических исследований смеси СКИ-3 с СКИ-ГД готовили перемешиванием на магнитной мешалке их растворов (концентрация 5 г/мл) в общем растворителе — метиленхлориде с последующим его выпариванием. Образцы окончательно высушивали при 333 К в вакуумном шкафу до постоянного веса. Измерения вязкости η проводили на эластовискозиметре с рабочим узлом конус — плоскость, работающим в режиме постоянного напряжения сдвига τ при изменении последнего от $2,34 \cdot 10^4$ до $2,34 \cdot 10^6$ Па.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости параметров термодинамического взаимодействия для изученных смесей (кривая 1) и наибольшей ньютоновской вязкости¹ (кривая 2). Видно, что для исследованных смесей наблюдается сложная по характеру зависимость параметров χ_{23} от концентрации c . Так, в области малых концентраций СКИ-ГД в смеси параметр χ_{23} отрицателен, что свидетельствует о термодинамической устойчивости системы в этом диапазоне составов. Начиная с 10%-ного содержания СКИ-ГД в смеси термодинамическая устойчивость системы

¹ Наибольшую ньютоновскую вязкость СКИ-3 и его смесей с СКИ-ГД в том случае, когда ее нельзя было определить экспериментально, получали экстраполяцией значений $\lg \eta$ к $\tau=0$.

уменьшается, а затем увеличивается до $\approx 80\%$. При дальнейшем повышении содержания СКИ-ГД она снова уменьшается. Аналогичная картина термодинамического поведения в зависимости от концентрации наблюдалась ранее для смесей полимергомологов этиленгликоля и бутадиена [5, 7], существенно различающихся по ММ. Вероятно, это типично для любых смесей полимергомологов, даже если они отличаются наличием концевых групп иной химической природы. Единственным условием для проявления такого рода термодинамического поведения (бимодальность концентрационной зависимости параметра χ_{23}) должно быть существенное различие смешируемых компонентов по ММ [5, 7].

На рис. 1 (кривая 2) представлена зависимость $\eta(c)$ для изученных смесей при той же температуре, при которой оценивали значения параметров χ_{23} . Видно, что она четко коррелирует с концентрационной зависи-

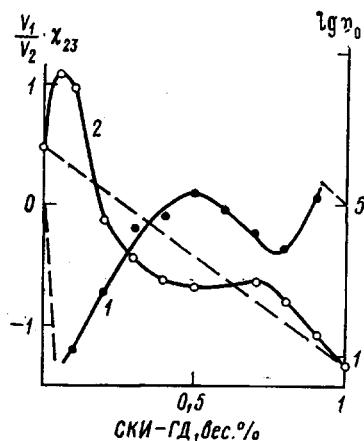


Рис. 1

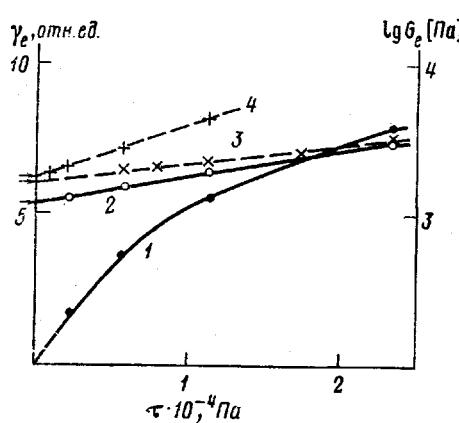


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость параметра термодинамического взаимодействия (1) и наибольшей ньютоновской вязкости (2) от содержания СКИ-ГД в смеси СКИ-3 с СКИ-ГД при 333 К. Штриховая линия – аддитивное изменение $\lg \eta_0$.

Рис. 2. Зависимость высокоэластической деформации для СКИ-3 (1) и модуля высокоэластичности для СКИ-3 (2) и смесей СКИ-3:СКИ-ГД 9:1 (3) и 8:2 (4) от напряжения сдвига при 333 К

мостьюю параметров термодинамического взаимодействия, как это было обнаружено ранее для смесей разнородных полимеров и смесей полимергомологов бутадиена, существенно различающихся по ММ [5]. В частности, в области термодинамической совместимости вязкость смеси больше аддитивных значений, и наоборот, при уменьшении термодинамической совместимости она понижается и в области неустойчивых состояний оказывается меньше аддитивной. Возможные причины такого изменения вязкости в условиях термодинамической совместимости и несовместимости компонентов обсуждены в работе [5].

Обращает на себя внимание интенсивный аномальный рост вязкости системы в области добавок низкомолекулярного полизопрена в высокомолекулярный (левая часть рис. 1). Для выяснения причины аномального и значительного увеличения вязкости полизопрена при введении в него малых количеств олигоизопрена полезно рассмотреть упругие характеристики выбранной системы. Экспериментальные данные по зависимости высокоэластических деформаций γ_e от напряжения сдвига τ для СКИ-3 представлены на рис. 2. Естественно, что с увеличением τ наблюдается возрастание γ_e и рост эффективного модуля высокоэластичности $G_e = \tau / \gamma_e$, т. е. жесткости системы. Экстраполяция значений G_e к $\tau=0$, проведенная

по зависимости $G_e(\tau)$, дает значения «наименьшего» (начального) модуля высокоэластичности G_0 . Для полизопрена при всех изученных температурах $G_0 = (0,83 - 1,50) \cdot 10^3$ Па. Значения G_0 на рис. 2 обозначены стрелками. На этом же рисунке представлены зависимости $G_e(\tau)$ для смесей СКИ-3 с СКИ-ГД. Видно, что значения G_0 для этих смесей выше, чем для исходного каучука. Известно, что $G_0 \sim 1/M_e$, где M_e — молекулярная масса цепи между узлами зацеплений. Следовательно, введение небольших количеств олигоизопрена с концевыми гидразидными группами в каучук приводит к уменьшению M_e или (что то же самое) к увеличению плотности флюктуационной сетки зацеплений. Это может быть причиной наблюдавшегося увеличения вязкости системы.

Проведенное исследование выявило существенное отличие реологического поведения системы полизопрен — олигоизопрен от смесей термопластов различной химической природы [8]. Для последних введение незначительных количеств одного из компонентов приводило к резкому снижению вязкости в узкой области концентраций, где система, по данным термодинамических исследований, переходила в особое критическое состояние с избыточным запасом свободной энергии, соответствующее максимальной термодинамической неустойчивости [9]. В случае же смеси высокомолекулярного изопренового каучука и олигоизопрена с концевыми гидразидными группами наблюдается аномальное увеличение вязкости и жесткости системы, связанное с уплотнением флюктуационной сетки зацеплений каучука, что сдвигает фазовое расслоение системы в область более высоких концентраций. Снижение вязкости в этом случае происходит уже в области более высоких концентраций, что обусловлено иным механизмом фазового расслоения, нежели для смесей расплавов термопластов различной природы. Следовательно, наличие или отсутствие для исследованной здесь смеси резкого падения вязкости в узкой области малых концентраций может быть связано с механизмом фазового разделения [5]. Если оно протекает по нуклеационному механизму, следует ожидать резкого уменьшения вязкости в области неустойчивости системы. Если же разделение происходит по спинодальному механизму, то образование взаимосвязанных и взаимопроникающих структур, типичных для спинодального распада, не приводит к резким изменениям вязкости. Поэтому та или иная ситуация зависит от формы фазовой диаграммы и температурной области измерения вязкости, т. е. от того, где находится система при измерении — в области между бинодалью и спинодалью, или ниже спинодали. Последний случай, вероятно, реализован для исследованной смеси.

Необходим учет еще одного обстоятельства. В настоящее время установлено, что в полимер-полимерных системах на основе двух термодинамически несовместимых компонентов полное фазовое разделение, как правило, затруднено в силу ряда причин, и система остается длительное время в состоянии незавершенного микрофазового разделения в широком диапазоне составов и температур [10]. В случае систем, для которых температурная область измерения вязкости находится ниже спинодали [9], фазовое разделение происходит по спинодальному механизму. В зависимости от вязкости системы, температуры стеклования или кристаллизации компонентов и т. п. процесс разделения прекращается на той или иной стадии и система остается при этом стабильной в течение длительного времени. Возникновение типичных спинодальных структур, отличающихся по степени фазового разделения или по длине волны спинодального разложения — наиболее очевидная причина особого характера изменения вязкости в области промежуточных составов, что и наблюдалось при исследовании данной смеси.

Таким образом, не только термодинамика взаимодействия между полимерными компонентами определяет характер реологического поведения бинарных полимерных смесей. В значительной степени на него влияют также и структурные особенности таких систем, в частности изменение

плотности сетки зацеплений в области устойчивого состояния и взаимосвязанные и взаимопроникающие спинодальные структуры в области нестабильного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Онищенко З. В., Рыбалка Н. В., Куприй Е. И., Лобус Г. Я. Производство шин, РТИ и АТИ, 1979, № 2, с. 21.
2. Свирина Т. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: НИИРП, 1979, 23 с.
3. Зюзин А. П., Лановская Л. М., Мануйлова Г. Л., Кофман Л. С. Каучук и резина, 1982, № 10, с. 13.
4. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д., Шумский В. Ф., Горбатенко А. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 549.
5. Lipatov Yu. S., Nesterov A. E., Shumsky V. F., Ignatova T. D., Gorbatenko A. N. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 6, p. 981.
6. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д., Лашук А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2665.
7. Lipatov Yu. S., Nesterov A. E., Ignatova T. D. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, N 8, p. 775.
8. Lipatov Yu. S., Shumsky V. F., Getmanchuk I. P., Gorbatenko A. N. Rheol. Acta, 1982, v. 21, N 2, p. 270.
9. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Шумский В. Ф. Докл. АН УССР, 1983, т. 267, № 8, с. 34.
10. Липатов Ю. С., Шилов В. В. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1981, вып. 11, с. 55.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
12.IX.1983

УДК 541.64:543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИБЛОЧНОГО ПОЛИСУЛЬФОН-ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ МЕТОДОМ ЯМР

*Гринберг Ф. А., Маклаков А. И., Роговина Л. З.,
Сторожук И. П.*

Растворы блок-сополимеров в селективных растворителях являются, как правило, гетерогенными системами, физические свойства которых зависят от их состава, степени совместимости компонентов и термодинамического качества растворителя [1].

Цель данной работы — исследование кинетического состояния молекул селективного растворителя в растворе полисульфон-полиэтиленоксида импульсным методом ЯМР.

Исследуемый образец является полиблочным блок-сополимером, полученным методом поликонденсации [2] с $M=5 \cdot 10^4$. Его структурная формула

