

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ ФТОРОЛИГОМЕРОВ В БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКАХ

Макарова М. Ю., Уральский М. Л., Крылова С. Н.,
Буканов А. М., Горелик Р. А., Корнев А. Е.

Фтороганические соединения, в том числе олигомеры, получили широкое распространение в различных областях химии и технологии полимерных материалов [1–3].

Ранее было показано [2, 3], что введение малых добавок фторолигомеров в состав эластомерной композиции на основе СКН позволяет существенно улучшить комплекс ее технологических и технических свойств.

В этой связи представляло интерес изучить диффузию и растворимость подобных соединений в бутадиен-нитрильных эластомерах различной полярности, а также оценить влияние температуры на протекание данных процессов.

Объектами исследования служили фторированный спирт – теломер формулы $\text{H}-(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2-\text{OH}$ с плотностью 1,79 г/см³ и $M=623$; $T_{\text{пл}}=338$ К; бутадиен-нитрильные каучуки СКН-18, СКН-26 и СКН-40, различавшиеся содержанием полярного компонента – связанного нитрила акриловой кислоты (НАК), составляющего 17,8; 28,1 и 39,4% соответственно.

Значения коэффициентов диффузии D и равновесной растворимости c_0 определяли построением концентрационных зависимостей скоростей растворения сферических частиц твердых низкомолекулярных веществ в полимерах [4, 5]. Полагали, что этот метод пригоден к исследуемым твердоплавким олигомерным соединениям, поскольку они способны формироваться в однородные гранулы из расплава.

Значения энергии активации диффузии E и теплоты растворения H рассчитывали из температурных зависимостей D и c_0 по уравнению Аррениуса.

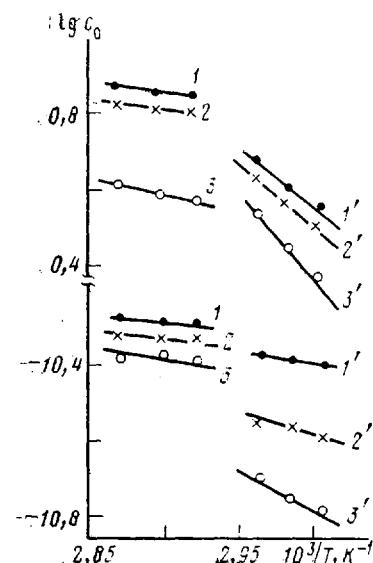
Как видно из рисунка, изменения D и c_0 в зависимости от температуры носят немонотонный характер. В области 338–343 К наблюдается скачкообразный переход, которому соответствует резкое увеличение указанных характеристик.

Из приведенных в таблице данных следует, что отмеченный переход характеризуется также скачкообразным уменьшением значений E в 2 раза для СКН-18 и СКН-26 и в 1,5 раза для СКН-40.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что основные закономерности диффузии и растворения фторированного спирта связаны со структурными свойствами эластомерной матрицы и характером теплового движения макромолекул. Наличие переходной области 338–342 К можно отнести к проявлению релаксационного

температурного перехода типа T_2 , обусловленного перегруппировкой различного рода физических связей между группами НАК и атомами водорода бутадиеновых звеньев. Подобный релаксационный переход был установлен при изучении диффузии низкомолекулярных твердых веществ в СКН [6].

Релаксационный характер процесса диффузии качественно не зависит от содержания НАК, т. е. от полярности СКН интенсивность же процесса



Температурные зависимости c_0 и D для СКН-18 (1, 1'), СКН-26 (2, 2') и СКН-40 (3, 3') – чистых (1–3) и содержащих 0,1% фторированного спирта (1'–3')

температурного перехода типа T_2 , обусловленного перегруппировкой различного рода физических связей между группами НАК и атомами водорода бутадиеновых звеньев. Подобный релаксационный переход был установлен при изучении диффузии низкомолекулярных твердых веществ в СКН [6].

Релаксационный характер процесса диффузии качественно не зависит от содержания НАК, т. е. от полярности СКН интенсивность же процесса

диффузии спирта в значительной степени определяется полярностью каучука: с увеличением содержания НАК значения D заметно уменьшаются.

Равновесная растворимость изменяется аналогично коэффициенту диффузии: с увеличением полярности каучука c_0 уменьшается. Значения c_0 , полученные экстраполяцией температурной зависимости равновесной растворимости в область обычных температур (298 К), для всех каучуков оказываются крайне малыми (таблица). Величина D в аналогичных условиях изменяется менее резко.

Параметры диффузии и растворения фторированного спирта в бутадиен-нитрильных каучуках при разных значениях температуры (К)

Каучук	c_0 , кг/м ³					$D \cdot 10^4$, м ² /с					E		H			
	298 *	333	338	243	248	298 *	333	338	343	348	кДж/моль		333—338	343—348	333—338	343—348
		333	338	343	348		333—338	343—348	333—338	343—348						
СКН-18	0,5	3,55	4,8	7,2	7,6	2,1	4,3	4,5	5,3	5,5	9,6	4,8	62,2	14,2		
СКН-26	0,3	3,4	4,4	6,3	6,9	0,8	2,6	2,9	4,5	4,8	19,2	9,6	62,2	19,2		
СКН-40	0,1	2,2	3,6	3,6	4,2	0,4	1,7	1,9	4,0	4,3	28,7	19,2	86,2	33,5		

* Получено экстраполяцией температурных зависимостей c_0 и D к 298 К.

Следовательно, в широком температурном диапазоне роль фторированного спирта в СКН определяется его крайне низкой растворимостью и диффузией к границам раздела фаз. Можно полагать, что при обычных температурах спирт в эластомерах локализуется в отдельных микрообластиах на границах раздела фаз крупных надмолекулярных образований. Подобная локализация веществ в эластомерной матрице характерна для межструктурных пластификаторов [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Новое в технологии соединений фтора/Под ред. Исиакавы Н. М.: Мир, 1984. 589 с.
2. Буканов А. М., Корнев А. Е., Коложевари А. А., Горелик Р. А., Уральский М. Л., Крылова С. Н. В кн.: Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984. С-47.
3. Крылова С. Н., Уральский М. Л., Горелик Р. А., Мейлахс Л. А., Корнев А. Е., Буканов А. М. Промышленность СК, шин, РТИ, 1985, № 6, с. 12.
4. Гришин Б. С., Тутогорский И. А., Потапов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.
5. Соколова Л. В., Чеснокова В. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 314.
6. Соколова Л. В., Данченко А. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2713.
7. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982, с. 224.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Московское производственное объединение «Каучук»

Поступила в редакцию
24.III.1986

УДК 541.64:547.315.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{HgO} \cdot \text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Матнишян А. А., Давтян М. М.

С появлением органических пленочных полупроводниковых материалов на основе полимеров с системой сопряжения интерес к процессам полимеризации ацетилена сильно возрос. В настоящее время ведется широкий поиск новых катализитических систем для синтеза полимеров регулярной структуры на основе мономеров ацетиленового ряда.