

При большом содержании пластификатора ограниченное набухание пленок переходит в неограниченное растворение. Растворимость ДОФ в вальцовых пленках ПВХ — ДОФ оказалась выше, чем у пленок, изготовленных с помощью растворителя.

Наблюдаемые закономерности набухания можно объяснить влиянием предыстории получения композиции на густоту пространственной сетки студнеобразных систем. Увеличение содержания пластификатора в пленке приводит к образованию более редкой сетки, что вызывает рост растворимости пластификатора в студнеобразной системе. При большом содержании ДОФ (95%) система ПВХ — ДОФ переходит из студнеобразного состояния в обычный раствор, способный к неограниченному разбавлению избытком пластификатора.

Таким образом, при построении диаграмм фазового состояния студнеобразных систем необходимо специально оговаривать предысторию композиции, а в идеальном случае определять параметры пространственной сетки студня, так как это делается при работе с химически спищими полимерами. Очевидно также, что результаты исследований термодинамической устойчивости, в том числе фазовых диаграмм, полученные с использованием методов, которые основаны на определении предела набухания непластифицированного ПВХ в избытке пластификатора, нельзя переносить на пластифицированные полимерные материалы, полученные в условиях, приводящих к изменению параметров пространственной сетки полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суворова А. И., Андреева В. М., Иканина Т. В., Зырянова Л. К., Соркина И. И., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 12. С. 910.
2. Рабинович И. Б., Шейман М. С., Цветкова Л. Я. // Тр. по химии и химической технологии. Термодинамика органических соединений. Горький, 1974, вып. 1(36), с. 123.
3. Чалых А. Е., Белокурова А. П., Комарова Т. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1071.
4. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
26.V.1986

УДК 541.64 : 539.2

СТРУКТУРИРОВАНИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ДИ- И ТЕТРАВИНИЛОВЫХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Говорков А. Т., Мурышкин Д. Л.

Поиск новых отверждающих систем для полимеров, содержащих в качестве заместителей карбоксильные группы, позволяет не только глубже изучить некоторые особенности реакций, приводящих к структурообразованию, но и получить системы, обладающие новыми полезными свойствами (умеренная температура вулканизации, отсутствие побочных продуктов и катализаторов отверждения и другие).

Большой интерес к применению в качестве структурирующих агентов дивиниловых простых эфиров вызван тем, что они позволяют получать спищие полимеры при умеренных температурах [1].

В настоящей работе использовали жидкий карбоксилатный бутадиеновый каучук СКД, представляющий собой сополимер бутадиена и акриловой кислоты. Динамическая вязкость при 25° составляет 500 Па·с. Содержание карбоксильных групп 3,7 вес.%. Структурирующими агентами служили дивиниловый эфир диэтилengлико-

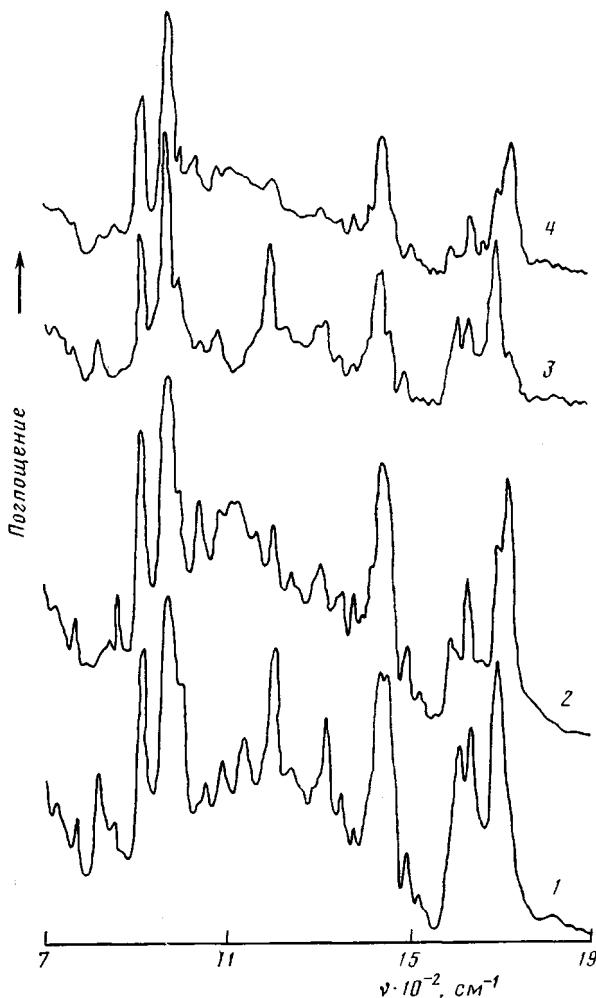
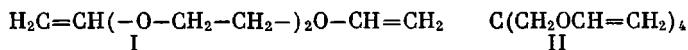


Рис. 1. ИК-спектры смесей каучука СКД с 10% соединения I (1, 2) и с 5% соединения II (3, 4). 1, 3 — исходные смеси, 2, 4 — смеси после вулканизации в течение 20 ч при 80° (2) и 2 ч при 140° (4)

ля (I) с т. кип. 190° и плотностью 0,97 г/см³, а также тетравиниловый эфир пентагидроптеритра (II) с т. пл. 49°.

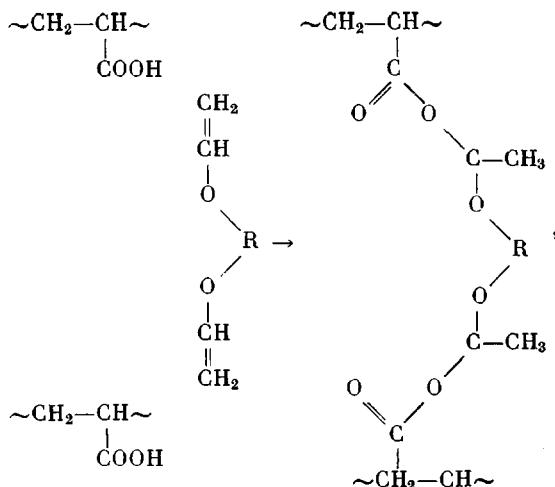


Кинетику равновесного набухания образцов исследовали в CCl₄ при 40°, параметры сетки рассчитывали по методике [2]. ИК-спектры регистрировали в капиллярной кювете спектрофотометром UR-20 в диапазоне 700–2000 см⁻¹.

Известно, что двойная связь в простых виниловых эфирах подвержена электрофильной атаке, а присутствие атома кислорода вблизи двойной связи заметно влияет на скорость и региоселективность реакции [3] вследствие специфического распределения электронной плотности в винилоксигруппе. Способность карбоновых кислот присоединяться к винилоксигруппе показана в примере бутилвинилового эфира.

В высоковязкой и слабополярной матрице карбоксилатного каучука подобный процесс также происходит, однако механизм его должен существенно отличаться. Во-первых, весьма проблематичен процесс диссоциации карбоксильных групп; во-вторых, морфологические особенности строения самой полимерной матрицы должны повлиять на процесс обра-

зования межмолекулярных связей



где $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$.

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения каучука СКД до и во время взаимодействия с соединениями I и II. В ходе реакции значительно уменьшается интенсивность полос поглощения 1620^{-1} (валентные колебания $-\text{C}=\text{C}-$) и 1205 см^{-1} (валентные асимметрические колебания $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$). Также наблюдается уменьшение интенсивности полосы, относящейся к колебаниям карбонильной группы в карбоксильной группе каучука (1700 см^{-1}). Одновременно с этим появляется интенсивная полоса в области 1720 см^{-1} , отнесенная к колебаниям сложноэфирной карбонильной группы.

Сопоставление результатов ИК-спектроскопии и параметров вулканизационной сетки, полученных методом равновесного набухания, позволяет сделать ряд заключений относительно протекания реакции (рис. 2). Отсутствие единой корреляции между оптической плотностью полосы 1720 см^{-1} и числом активных цепей сетки свидетельствует о том, что не все бифункциональные молекулы соединения II образовали поперечные связи. В то же время при увеличении содержания соединения I наблюдается рост оптической плотности полосы 1720 см^{-1} при одинаковой степени сшивания. Отсюда следует вывод о замедлении структурирования, обусловленного уменьшением молекулярной подвижности подшитого структурирующего агента в матрице полимера. При эквимольном соотношении реагентов на первой стадии расходуется ровно половина всех карбоксильных групп; соответственно увеличивается вероятность образования максимально возможного количества сшивок. При увеличении концентрации эфира наблюдается уменьшение концентрации активных цепей сетки (рис. 2).

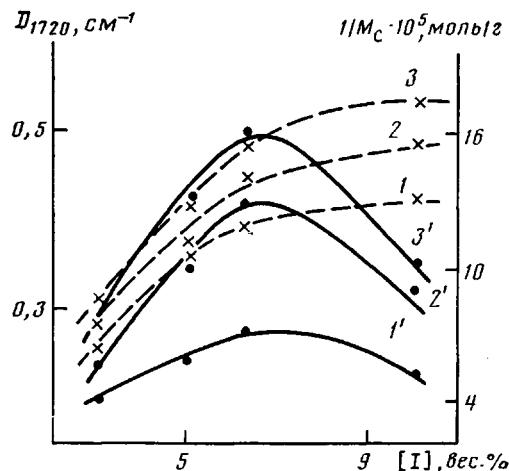


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полосы 1720 см^{-1} (1–3) и числа активных цепей сетки (1'–3') от концентрации соединения I. Время структурирования при 80° : 5 (1, 1'), 10 (2, 2') и 20 ч (3, 3')

На глубину превращения влияют и стерические факторы; например, в случае соединения I при 80° образуется лишь 40%, а в случае II — не более 15% сшивок от максимально возможного их количества.

Важной особенностью описанной вулканизационной системы является полное отсутствие побочных продуктов, а также высокая скорость структурирования при умеренных температурах (50—90°).

ЛИТЕРАТУРА

1. Говорков А. Т., Мурышкин Д. Л. А. с. 1235879 СССР // Б. И. 1986. № 21. С. 85.
2. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершинев В. А. Химия эластомеров. М., 1981.
3. Общая органическая химия: Пер. с англ. под ред. Кочеткова Н. К. М., 1982. Т. 2. С. 351.
4. Трофимов Б. А. Гетероатомные производные ацетилена. М., 1981.

Кемеровский государственный
университет

Поступила в редакцию
28.V.1986

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛЫ В ПОРЕ С АДСОРБИРУЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Поляков М. Л.

Хорошо известно, что одна из наиболее важных задач — изучение влияния внешнего воздействия на физические свойства высокомолекулярных веществ. В некоторых случаях это воздействие, например размещение макромолекулы в порах (замкнутом или ограниченном не по всем направлениям объемах), контактное взаимодействие мономеров (здесь и далее мономером называется мономерное звено) с поверхностью (адсорбция) и т. д., можно описать при помощи внешнего поля. Интерес к этим задачам обусловлен прежде всего развитием методов гель-проникающей и адсорбционной хроматографии полимеров.

Так как макромолекула состоит из большого количества мономеров, для теоретического описания ее поведения во внешнем поле можно использовать традиционные для статистической физики и термодинамики методы канонического и большого канонического ансамблей. В большинстве работ применяют метод канонического ансамбля. С его помощью в рамках простых моделей (модель «бусинок на нити» [1, 2], персистентная цепь [3], решеточная модель [4]) удается найти общие для всей макромолекулы характеристики — свободную энергию и распределение плотности мономеров в ней. В некоторых случаях результаты удается обобщить, применяя идеи скейлинга [5] и используя макроскопические параметры (размер клубка, размеры поры, персистентную длину и ширину адсорбированного слоя). Метод большого канонического ансамбля реже используют. В то же время он очень удобен, например, для подробного анализа адсорбции макромолекулы [6—9]. Его применение дает возможность выделить и найти функции распределения разных состояний макромолекулы — адсорбированного участка, кольца и моста. Правда, из-за математических сложностей до настоящего времени найдена в явном виде только функция распределения адсорбированного участка.

Цель настоящей работы — изучение поведения макромолекулы в щелевидной поре с адсорбирующей поверхностью. С помощью двух методов анализируется зависимость равновесных свойств всей макромолекулы и разных ее участков от макроскопических параметров.