

Таблица 2

Зависимость поверхностного натяжения латексов от концентрации полимера ($c_{II}=90$ мг/л водной фазы)

Весовое соотношение фаз MMA : вода	c_{II} , мг/л MMA	σ , мДж/м ²
10 : 90	810	67,8
12 : 88	675	70,8
14 : 86	578	70,1
15 : 85	540	70,1
16 : 84 *	506	70,8

Таблица 3

Зависимость поверхностного натяжения латексов от концентрации полимера при постоянной c_{II} , рассчитанной на мономер

Весовое соотношение фаз MMA : вода	c_{II} , мг/л H ₂ O	c_{II} , мг/л MMA	σ , мДж/м ²
10 : 90	90	810	67,8
18 : 82	200	910	70,8
29 : 80	222	888	70,1
25 : 75	277	831	70,1

* При дальнейшем увеличении соотношения органической и водной фаз латекс коагулирует.

персных частицах, число и размер которых также зависит от скорости инициирования. Помимо характерной для рассматриваемого случая полимеризации «самостабилизации» частиц ионизирующимися концевыми группами макромолекул определенный вклад в стабилизацию вносят олигомерные ПАВ, образовавшиеся в водной фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matsumoto T., Okubo M. // Kobunshi Ronbunshu. 1975. V. 32. № 4. P. 257.
2. Gerrens H. // J. Polymer Sci. C. 1966. № 27. P. 177.
3. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. М.-Л., 1966. Т. 1. С. 233.
4. Smith W. V., Ewart R. H. // J. Chem. Phys. 1948. № 16. P. 592.
5. J. Van den Hul, Vanderhoff J. W. // Brit. Polymer J. 1970. № 2. P. 121.
6. Богданова С. В., Соловьев Ю. В., Елисеева В. И., Зуйков А. В. // Коллоид. журн. 1985. № 4. С. 781.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
12.VIII.1986

УДК 541.64:539.2:546.72

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЖИДКИХ ПОЛИБУТАДИЕНАХ С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ И НИТРИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА

Шаболдин В. П., Белов И. Б., Фролков Г. Ф.,
Ворон Н. С.

Ранее [1, 2] отмечалось, что жидкие каучуки, содержащие функциональные группы —CN, —COOH, —OH, —Cl, —SH и др., могут подвергаться структурированию растворами солей переходных металлов, что связано с образованием металл-полимерных комплексов. На эти процессы существенное влияние оказывают прочность образующегося комплекса, растворимость, диссоциация вводимой соли, расположение функциональных групп. Действие последнего фактора для жидких каучуков изучено значительно меньше остальных [3], хотя он очень важен при получении полимерных композиций, защитных покрытий, клеев и т. д. и оказывает влияние на свойства изделий.

Цель настоящей работы — изучение структурообразования жидких каучуков с различным расположением полярных групп в макромолекуле под действием соли переходного металла.

Исследовали следующие образцы: I — нитрильный каучук со статистическим распределением CN-групп вдоль цепи ($[CN]=5,0\%$; $M_n=3,2 \cdot 10^3$); этот полимер ранее исследовали в работе [4]; II — гидроксиленитрильный каучук, содержащий концевые OH-группы ($[OH]=3,2\%$), со статистическим расположением CN-групп вдоль цепи ($[CN]=3,2\%$; $M_n=3,05 \cdot 10^3$); III — гидроксильный каучук с концевыми OH-группами ($[OH]=1,1\%$; $M_n=3,10 \cdot 10^3$); IV — нитрильный каучук с концевыми CN-группами ($[CN]=3,10\%$; $M_n=2,78 \cdot 10^3$); V — гидроксиленитрильный каучук с концевыми OH- и CN-группами ($[CN]=2,9$, $[OH]=1,2\%$; $M_n=2,86 \cdot 10^3$).

В качестве добавки выбрана соль $FeCl_3$, хорошо растворимая в воде, ее катионы образуют координационные связи со многими полярными группами, в том числе с группами $-CN$ и $-OH$, вызывая структурирование каучуков [5].

Реологические и другие свойства полимеров изучали по методике, описанной в работе [6]. Соль $FeCl_3$ вводили в каучуки в виде концентрированных водных растворов, причем количество добавляемой воды каждый раз было одним и тем же. После тщательного перемешивания смеси термостатировали при 70° .

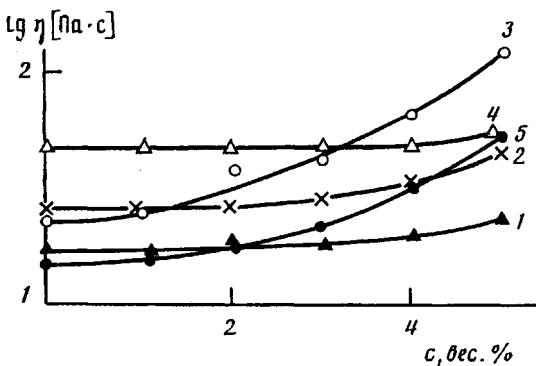


Рис. 1. Зависимость вязкости η каучуков III (1), IV (2), I (3), V (4), II (5) от количества введенной соли $FeCl_3$

На рис. 1 представлены результаты изучения влияния количества вводимой соли на вязкость каучуков с различным расположением и сочетанием гидроксильных и нитрильных групп в макромолекулах. Полученные данные свидетельствуют о том, что структурирующее действие $FeCl_3$ проявляется в большей степени на каучуках, содержащих только группы $-CN$, особенно если они распределены по цепи статистически. При наличии в каучуке групп $-OH$ и $-CN$ одновременно структурообразование также несколько эффективнее протекает при расположении групп $-CN$ вдоль цепи, а не на ее концах.

Группы $-OH$ и $-CN$ характеризуются различной способностью образовывать комплексы с катионами Fe^{3+} ($pK_{Fe(OH)^{2+}} = 11,83$; $pK_{Fe(CN)_6^{3-}} = 31,0$) [5], что является причиной различия эффективности структурирования гидроксилсодержащих и нитрилсодержащих каучуков. Если функциональные группы располагаются на концах цепи, это способствует более свернутой форме макромолекул [6], что проявляется в их меньшей реакционной способности по отношению к ионам Fe^{3+} , а следовательно, и незначительном структурировании. Об этом свидетельствует также различие кинетики структурирования каучуков (рис. 2). Видно, что для каучуков, содержащих более активные к комплексообразованию группы $-GN$, структурирование солью заканчивается быстрее, чем для гидроксилсодержащих полимеров. Этот процесс протекает активнее, если функциональные группы расположены вдоль цепи.

Исследование водных вытяжек образцов каучуков, структурированных водным раствором $FeCl_3$, показало, что концентрация извлеченных

катионов больше у гидроксилсодержащих каучуков, особенно при расположении групп $-OH$ на концах цепи.

Местоположение функциональных групп в макромолекуле играет важную роль и при образовании пленок. Эксплуатационные свойства покрытий, приготовленных из изученных образцов при концентрации соли 10 вес. %, характеризуются следующими показателями. Для каучуков I и II соответственно предел прочности при растяжении 1,5 и 1,0 МПа, относительное удлинение при разрыве 6,0 и 7,0%, адгезия к стали-3 0,2 и 0,15 МПа. Каучуки III, IV и V в указанных условиях не вулканизуются.

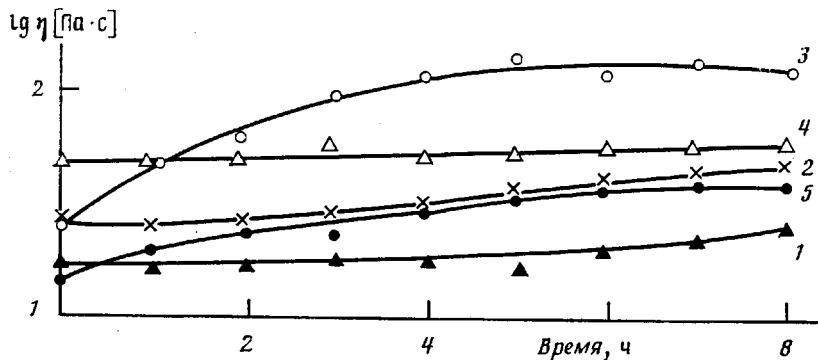


Рис. 2. Изменение вязкости η при структурировании каучуков III (1), IV (2), I (3), V (4) и II (5). $[\text{FeCl}_3]=5$ вес. %

Значения энергии активации E вязкого течения исследованных каучуков приведены ниже.

Каучук	I	II	III	IV	V
E , кДж/моль	44,2	42,1	30,5	36,1	38,5

Как видно, физико-механические свойства покрытий и адгезия еще существеннее, чем реологические свойства каучуков, зависят от строения каучука, природы функциональных групп и их расположения в цепи.

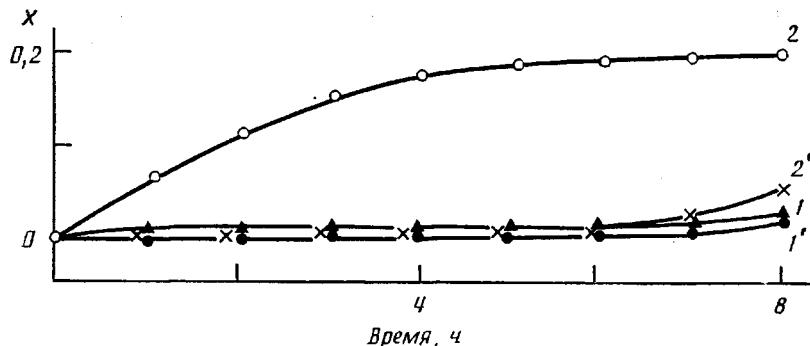


Рис. 3. Изменение X во времени при структурировании каучуков V (1, 1') и II (2, 2'). Значения X : $D_{\text{CN}-\text{Fe}}/D_{\text{CN}}$ (1, 2) или $D_{\text{OH}-\text{Fe}}/D_{\text{OH}}$ (1', 2')

Различие характера структурирования каучуков хорошо иллюстрирует рис. 3, на котором представлены данные анализа ИК-спектров образцов V. Как видно из отношения оптической плотности связанных в процессе структурирования групп $-CN$ и $-OH$ к оптическим плотностям обеих групп в свободном состоянии X , у каучука I в первые шесть часов наблюдается повышение интенсивности полосы связанный группы $-CN$. Это свидетельствует об образовании координационных связей между

ионами Fe^{3+} и группами $-\text{CN}$ [4]. В дальнейшем происходит увеличение интенсивности связанной группы $-\text{OH}$, что подтверждает взаимодействие гидроксильных групп с катионами металла. Группы $-\text{OH}$, как менее активно образующие координационные связи с катионами Fe^{3+} , начинают вступать в реакцию образования комплекса позднее. В свою очередь для каучуков III и IV процесс структурирования протекает значительно медленнее. На это влияют, по-видимому, не только свернутая форма макромолекул, но и взаимодействие концевых гидроксильных и нитрильных групп друг с другом.

ЛИТЕРАТУРА

- Шаболдин В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 410.
- Шаболдин В. П., Деминов В. Н., Ионов Ю. А., Акакова С. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1099.
- Шаболдин В. П., Крашенинников А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 17.
- Крашенинников А. И., Морозов В. А., Шаболдин В. П., Галишникова Л. Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 2. С. 274.
- Краткий справочник химика. 4-е изд. испр. и доп. Киев, 1974. С. 337.
- Крашенинников А. И., Шаболдин В. П., Грузинов Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 7. С. 529.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по защите металлов
от коррозии

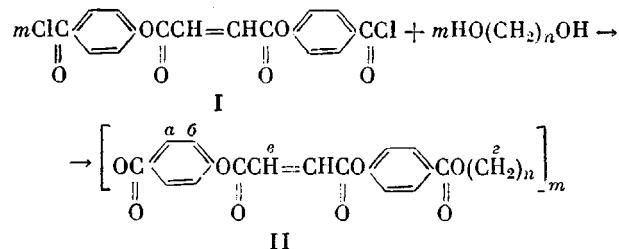
Поступила в редакцию
12.VIII.1986

УДК 541.64:542.954:539.2

СИНТЕЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИАЛКИЛЕНФУМАРОИЛ-бис-4-ОКСИБЕНЗОАТОВ

Зуев В. В., Скороходов С. С.

В последние годы интенсивно развиваются исследования ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи. Широкий набор ЖК-полиэфиров был получен высокотемпературной безакцепторной поликонденсацией с применением сложных мономеров [1]. Ранее был описан синтез и свойства ЖК-полиалкиленфумароил-бис-4-оксибензоатов II с $n=4-6, 10$ [2].



Полимеры типа II получены на основе немезогенных мономеров и имеют относительно низкие температуры фазовых переходов. Это позволяет предпринять синтез полиэфиров с более короткими, чем обычно у ЖК-полиэфиров, связями. Полимеры II интересны тем, что они могут быть подвергнуты химической модификации реакциями по двойной связи. Уменьшение длины связки должно повысить жесткость полимеров типа II, приблизить их по свойствам к жесткоцепным ЖК-полиэфирам. В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы полимеры II с $n=2$