

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. ВОЮЦКИЙ и Б. В. ШТАРХ

**ВЛИЯНИЕ НА АУТОГЕЗИЮ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ
МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА, ФОРМЫ МОЛЕКУЛЫ И НАЛИЧИЯ
В НЕЙ ПОЛЯРНЫХ ГРУПП**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 IV 1953)

Целью данной работы являлось выяснение влияния на аутогезию высокополимеров размеров и формы молекулы, а также и природы высокополимера.

Аутогезия характеризовалась нами усилием, необходимым для расслаивания двух дублированных полос из гладкой ткани, на которые перед дублированием был нанесен полимер из раствора в летучем растворителе. Дублирование производилось в одинаковых условиях, установленных ранее (1). Количество полимера на ткани составляло всегда не меньше $0,03 \text{ г/см}^2$, давление при дублировании 40 Г/см^2 . В зависимости от цели опыта изменялось либо время, в течение которого слои каучука находились в контакте, либо температура контакта. При этом в первом случае температура контакта составляла всегда 20° , а во втором длительность контакта всегда равнялась 5 мин. Характер расслаивания склейки тщательно контролировался. За работу аутогезии принимались только те ее значения, которые отвечали совершенно гладкой поверхности слоев полимера на обеих полосках ткани после расслаивания.

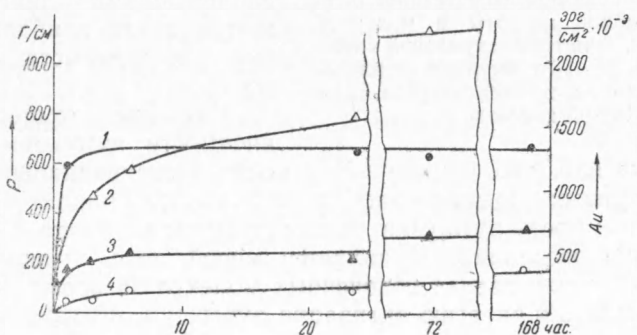


Рис. 1. Влияние времени контакта на сопротивление расслаиванию P и работу аутогезии Au полиизобутиленов различного молекулярного веса. 1 — полиизобутилен, мол. вес 20 000; 2 — то же, мол. вес 100 000; 3 — то же, мол. вес 150 000; 4 — то же, мол. вес 200 000

Влияние молекулярного веса на аутогезию высокополимеров. На рис. 1 представлены данные, характеризующие изменение сопротивления расслаиванию и соответствующей работы аутогезии в зависимости от длительности контакта приведенных в сопоставление слоев полиизобутилена различного молекулярного веса. Сле-

дует оговориться, что в случае полиизобутилена с молекулярным весом 20 000 расслаивание по месту первоначального контакта наблюдалось только при сравнительно малых временах контакта. Когда время контакта превышало 1 час, поверхность полимера на тканевых полосках после расслаивания была шероховатой. Последнее указывало на то, что в этом случае определялась когезионная прочность полимера.

Как показывает форма кинетических кривых, сопротивление расслаиванию и работа аутогезии во всех случаях возрастают с увеличением времени контакта, стремясь к определенному пределу. При этом скорость возрастания значений аутогезии тем больше, чем меньше молекулярный вес полимера, т. е. чем меньше длина молекулы. Поскольку, как известно, подвижность звеньев изолированных длинноцепочечных молекул в степенях полимеризации свыше 15—20 не зависит от молекулярного веса, полученные результаты указывают на то, что аутогезия высокополимеров достаточно большого молекулярного веса обуславливается, главным образом, диффузией концов цепочек.

Что касается предела аутогезии различных полимеров, отвечающего когезионной, т. е. обычной прочности материала, то полученные данные не позволяют сделать в этом направлении окончательных выводов. Однако вид кривых не противоречит тому общему положению, что прочность полимера тем больше, чем больше его молекулярный вес.

В частности, исходя из правильной формы кривой для полимера с молекулярным весом 200 000, можно полагать, что наибольшее значение аутогезии, которого кривая, очевидно, достигает далеко за пределами диаграммы, окажется выше наибольшей аутогезии для всех остальных полимеров.

Изучение температурной зависимости аутогезии полиизобутиленов показало, что кривые P, t носят экспоненциальный характер. Такой вид кривых подтверждает диффузионную природу аутогезии (2).

Зная зависимость аутогезии от температуры контакта и полагая, что сопротивление расслаиванию является мерой того, насколько глубоко продиффундировали звенья цепочечных молекул за время контакта, нетрудно вычислить и энергию активации аутогезии, пользуясь уравнением, аналогичным уравнению Аррениуса. На рис. 2 приведены графики $\ln P, 1/T$ для всех испытывавшихся полиизобутиленов. Как видно, все экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на прямые линии. Интересно, что все линии практически параллельны друг другу и, таким образом, соответствующее значение энергии активации, независимо от молекулярного веса полимера, равно 2390 кал. Очевидно, во всех случаях энергия активации одинакова потому, что кинетические отделности, принимающие участие в процессе диффузии, имеют одну и ту же природу. Возникает вопрос, как примирить одинаковую энергию активации аутогезии полиизобутиленов различного молекулярного веса с увеличением скорости диффузии, наблюдающимся при уменьшении степени их

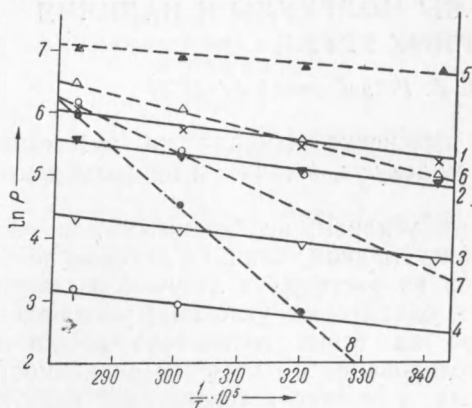


Рис. 2. Зависимость $\ln P$ от $1/T$ для полиизобутиленов различного молекулярного веса (кривые 1—4) и для бутадиенитрильных сополимеров (кривые 5—8). 1 — полиизобутилен, мол. вес 20 000; 2 — то же, мол. вес 100 000; 3 — то же, мол. вес 150 000; 4 — то же, мол. вес 200 000; 5 — бутадиенитрильный сополимер, содержащий 11,7% нитрила акриловой кислоты в молекуле; 6 — то же, с 19,6% нитрила акриловой кислоты; 7 — то же, с 28% нитрила акриловой кислоты; 8 — то же, с 36,9% нитрила акриловой кислоты

полимеризации. Объяснение этого, надо думать, кроется в том, что концы молекул, которых больше в низкомолекулярных полиизобутиленах, диффундируют в слой полимера быстрее, чем серединные участки молекул. Это вполне понятно, так как вероятность попадания концов молекулы в щель между молекулами слоя, в который происходит диффузия, должна быть из-за стерических причин безусловно больше, чем вероятность попадания в ту же щель серединного участка молекулы. При таком допущении надо принять, что различная аутогезия полиизобутиленов неодинаковой степени полимеризации обуславливается неодинаковым значением предэкспоненциального члена в уравнении Аррениуса. Этот член, как известно, в случае применения уравнения Аррениуса к диффузии отражает вероятность попадания молекулы в пору.

Влияние формы молекулы полимера на его аутогезию. Для выяснения зависимости аутогезии полимеров от наличия боковых ответвлений нами были поставлены опыты по определению самослипания полимеров бутадиена с различным содержанием структур 1,4 и 1,2 при температуре контакта 20 и 60°. Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сопротивление расслаиванию P и работа аутогезии Au полибутадиенов с различным содержанием в главной цепи структурных единиц 1,4 и 1,2

Условн. обознач. полимера	Содерж. (в %) в главн. цепи структурн. единиц		Мол. вес	P (Г/см) при т-ре контакта		Au (эрг/см ² ·10 ⁻³) при т-ре контакта	
	1,4	1,2		20°	60°	20°	60°
А	30	57	101 000	34	284	66	560
Б	65	31,5	72 000	54	123	106	241

По результатам опытов, в которых дублирование проводилось при 20°, видно, что большему числу двойных связей в главной цепи отвечает больше значения сопротивления расслаиванию и работа аутогезии за одно и то же время контакта. Эти данные подтверждают высказанное нами предположение⁽³⁾, что наличие боковых групп в молекулах полимера должно затруднять диффузию молекул или их участков из одного объема полимера в другой. При повышении температуры контакта до 60° положение меняется на обратное. Причина этого явления остается пока неясной. Возможно, что в случае полимера с большим содержанием структуры 1,2 при повышении температуры диффундируют уже не участки молекулярной цепочки, а молекулы в целом.

Влияние числа полярных групп в молекуле высокополимера на его аутогезию. Эта серия опытов проводилась с бутадиенитрильными сополимерами, содержащими 11,7; 19,6; 28,0 и 36,9% нитрила акриловой кислоты. Время контакта покрытых полимером полосок ткани при дублировании равнялось 5 мин.

Как и в случае полиизобутиленов, кривые температурной зависимости аутогезии всех бутадиенитрильных сополимеров носят экспоненциальный характер. Чем больше содержание в сополимере полярных групп, тем ниже сопротивление расслаиванию смесей при обычной температуре, но одновременно тем круче подъем кривой при повышении температуры. Объяснение этого явления, очевидно, кроется в том, что полярные группы, в результате возникновения между ними межмолекулярных связей, сильно затрудняют тепловое движение при низких температурах. С повышением же температуры и увеличением теплового движения полярные связи разрушаются и способность к диффузии резко возрастает.

На рис. 2 даны графики $\ln P, 1/T$ для испытанных высокополимеров. Чем больше в сополимере содержится полярных групп, тем больше наклон

прямой. Энергия активации, вычисленная по этим графикам, оказалась следующей:

Содерж. нитрила акриловой к-ты в %	11,7	19,6	28,0	36,9
E в кал	1,530	4,760	8,670	16,590

Увеличение значений энергии активации аутогезии с увеличением содержания в сополимере нитрила акриловой кислоты мы объясняем тем, что с увеличением полярности полимера увеличивается количество энергии, необходимое для того, чтобы могло произойти проникновение участка молекулы в щель между молекулами полимера, в который эта молекула диффундирует.

Влияние на аутогезию полимера образования в нем пространственных структур. В этой серии опытов было

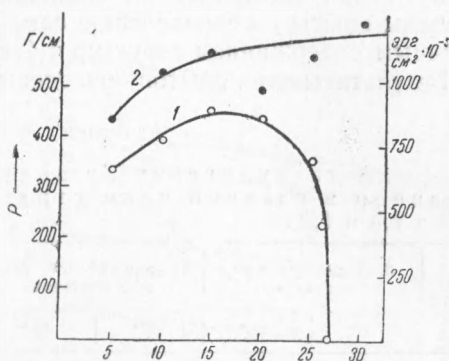


Рис. 3. Влияние длительности вулканизации (в мин.) на сопротивление расслаиванию P и работу аутогезии A_i натурального каучука: 1 — смесь, в которую вводились сера, тиурам и окись цинка; 2 — смесь, в которую сера, тиурам и окись цинка не вводились

исследовано влияние на аутогезию натурального каучука «сшивания» его молекул серными мостиками при вулканизации. Для этого на тканевые полоски наносился из бензольных растворов смекедшит, в который предварительно на вальцах были введены 5% серы, 1% тиурама и 2% окиси цинка в расчете на каучук. Перед дублированием полоски подвергались прогреву при температуре 100° в течение различного времени, что обеспечивало каучуковому слою разную степень вулканизации. В остальном изготовление и расслаивание склеек велось как обычно.

Помимо описанных опытов, была поставлена специальная контрольная серия опытов, отличавшаяся от основных только тем, что сера, тиурам и окись цинка в каучук не вводились. Результаты расслаивания склеек приведены на рис. 3.

Возрастание аутогезии в начале вулканизации объясняется либо тем, что нагрев способствует разрушению межмолекулярных связей в полимере, либо окислительной деструкцией каучука. В этот период частичное образование мостиков между отдельными молекулами не влияет еще сколько-нибудь заметно на аутогезию. Резкое падение аутогезии при увеличении времени нагрева до 25 мин. обусловлено, очевидно, тем, что в этот момент серные связи начинают возникать уже между отдельными агрегатами, образовавшимися в первый период вулканизации. Понятно, что образование пространственной структуры, как мы указывали ранее ⁽³⁾, должно повести к полному исчезновению аутогезии у полимера.

Что касается контрольных опытов, то здесь аутогезия с увеличением времени термической обработки образца непрерывно возрастает, стремясь к определенному пределу. То обстоятельство, что аутогезия в контрольной серии опытов всегда выше, чем в основной, объясняется, очевидно, невозможностью образования в первом случае серных мостиков.

Центральный научно-исследовательский институт
кожзаменителей

Поступило
25 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Воюцкий, В. М. Замазий, ДАН, 81, 63 (1951). ² Р. Беррер, Диффузия в твердых телах, 1948, стр. 148. ³ С. С. Воюцкий, Ю. Л. Марголина, Усп. хим., 18, 499 (1949).