Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик В. А. КАРГИН и Т. В. ГАТОВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СОРБЦИЮ УГЛЕВОДОРОДОВ НАТУРАЛЬНЫМ КАУЧУКОМ И ГУТТАПЕРЧЕЙ

Известно, что механические свойства и структура аморфных и кристаллических полимеров резко отличаются друг от друга. Неясным остается влияние фазового состояния полимеров на их термодинамические свойства. Поэтому интересно было оценить влияние кристаллизации полимера на его сорбционные свойства. Для этой цели существенно было сопоставить сорбционные свойства полимера, который при одной и той же температуре может находиться либо в аморфном либо в кристаллическом состоянии.

Наиболее подходящим объектом является натуральный каучук (НК), который обладает способностью кристаллизоваться либо при длительном хранении, либо при растяжении и, следовательно, может быть получен при одной температуре как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях.

При помощи весов Макбена в высоком вакууме в изотермических условиях ([1]) были получены изотермы сорбции *н*-гексана на аморфном и кристаллическом образцах НК при 0 и 25°. В опыте при 0° сорбентом служили пленки НК, из которых часть хранилась в течение 8 мес. при 0° (кристаллический образец), а другая часть — тот же промежуток времени при комнатной температуре (аморфный образец)*.

В опыте при 25° в качестве аморфного образца взят НК (смокед шит), а кристаллический образец был получен большим растяжением нагретого до 80—90° НК с последующей закалкой при 0°. Содержание кристаллической фазы в подобных образцах оценивается в 30—35% ([2]).

Опытные данные, представленные на рис. 1, показывают, что в обоих случаях, при 0 и 25°, изотермы сорбции аморфного и кристаллического НК практически совпадают, т. е. наличие кристаллической фазы не меняет сорбционной способности каучука. (Кривая, полученная при 25°, лежит выше кривой при 0° вследствие увеличения подвижности молекул с повышением температуры.)

На рис. 2 приведены изотермы сорбции при 25° на кристаллическом образце ненаполненного слабо вулканизованного НК, хранившегося в течение 7 лет при комнатной температуре и на аморфных образцах, полученных из предыдущего тремя способами: прогреванием на воздухе при 98° в течение 7 мин., прогреванием в вакууме при 70° в течение 6 час. и многократным растяжением.

* Фазовое состояние каучука во всех случаях было проверено термомеханическими испытаниями.

Из рисунка видно, что сорбционная способность всех этих образцов НК также описывается одной и той же изотермой, т. е. сорбционные свойства каучука не зависят от его фазового состояния.

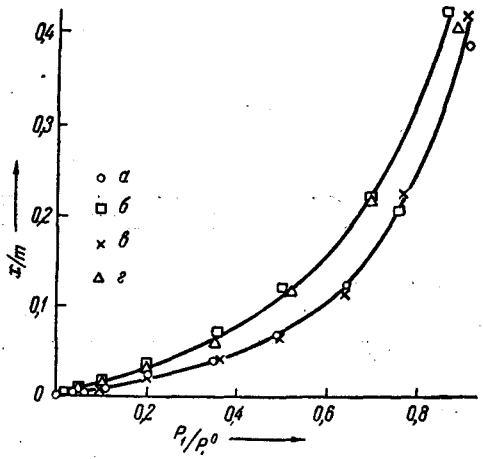


Рис. 1. Сорбция *н*-гексана на НК аморфном и кристаллическом при разных температурах. *а* — НК аморфный, 0°; *б* — НК аморфный, 25°; *в* — НК кристаллический, 0°; *г* — НК кристаллический, 25°

На том же рисунке приведена изотерма сорбции *н*-гексана на гуттаперче (*д*), которая сильно отличается от изотермы для НК и свидетельствует о значительно меньшей сорбционной способности гуттаперчи. Исходя из обнаруженной независимости сорбционных свойств НК от фазового состояния, мы предположили, что различие изотерм сорбции НК и гуттаперчи, являющихся цис- и трансизомерами, обусловлено не фазовым состоянием, а различием строения и гибкости цепей. Чтобы проверить правильность этого предположения, был поставлен опыт сорбции на гуттаперче при 60° *, т. е. при температуре, лежащей выше температуры плавления кристаллов гуттаперчи ([3]), при которой она является аморфной. Параллельно при 60° была получена изотерма сорбции на аморфном НК (см. рис. 3). Из рисунка следует, что расхождение между сорбционными свойствами НК и гуттаперчи, наблюденное при 25° (кристаллические образцы), сохранилось и при 60° (аморфные образцы), не только по знаку эффекта, но и по величине его. Следовательно, сорбционная способность гуттаперчи также не зависит от фазового состояния и ниже, чем у НК.

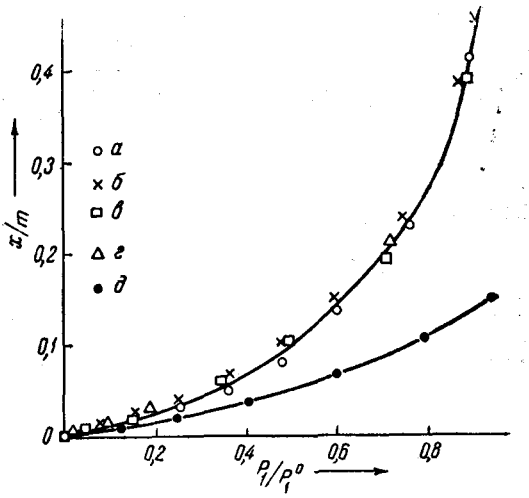


Рис. 2. Сорбция *н*-гексана на аморфном и кристаллическом НК и на гуттаперче. *а* — кристаллический НК; *б* — прогретый на воздухе при 98° в течение 7 мин.; *в* — прогретый в вакууме при 70° в течение 6 час.; *г* — многократно растянутый; *д* — гуттаперча

Таким образом, показано, что различие сорбционных свойств НК и гуттаперчи, имеющих одинаковый химический состав, обусловлено не их фазовым состоянием, а различием в строении цепных молекул.

Полученные результаты весьма неожиданны. Казалось бы, что возникновение кристаллов, объем которых недоступен для проникновения растворителя, должно уменьшить сорбцию пропорционально количеству образовавшейся кристалличес-

* В случае гуттаперчи нельзя было сопоставить сорбцию на аморфном и кристаллическом образцах при одной и той же температуре. Поэтому интересно было сравнить сорбцию на гуттаперче и НК, находящихся в одинаковом фазовом состоянии.

кой фазы, особенно учитывая то обстоятельство, что кристаллы полимеров лишены способности к пермутоидному набуханию. В действительности мы видим, что сорбционная способность при кристаллизации полимера не изменяется, что свидетельствует об отсутствии объемных кристаллических образований. Этот же вывод был сделан ранее из чисто структурных наблюдений ([4]).

В предыдущих работах было показано, что термодинамическая активность, а следовательно, и сорбционная способность аморфных полимеров определяются гибкостью молекулярных цепей ([5,1]).

Поскольку сорбция *н*-гексана на каучуке не изменяется при его кристаллизации или плавлении кристаллов, мы вправе сделать и второй вывод, а именно, что кристаллизация каучука практически не изменяет гибкости, а следовательно, и конфигурационного набора его цепных молекул. Это обстоятельство также совершенно несовместимо с образованием объемных кристаллов, в которых молекулы должны обладать одной определенной конфигурацией.

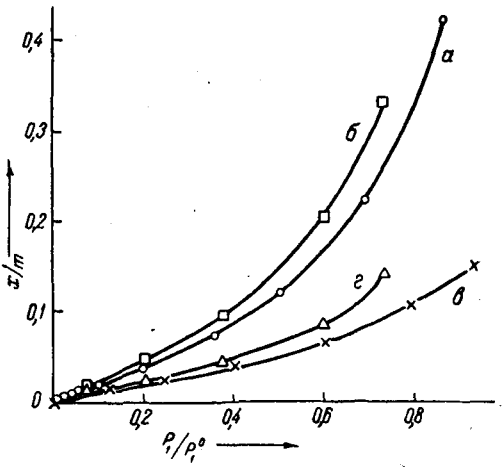


Рис. 3. Сорбция *н*-гексана на кристаллическом НК и на гуттаперче при 25 и 60°. *а* — НК, 25°; *б* — НК, 60°; *в* — гуттаперча, 25°; *г* — гуттаперча, 60°

Итак, образование новой фазы, столь отчетливо заметное при структурных и механических исследованиях ([6,7]), практически не отражается на сорбционных свойствах полимеров. Это указывает не только на особенности строения самих кристаллов, но и на необходимость более внимательного рассмотрения самого понятия фазовых превращений в полимерах, к чему мы перейдем в дальнейших сообщениях.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
22 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Тагер, В. А. Каргин, Колл. журн., **10**, 455 (1948). [2] J. J. Arlman, Rub. Chem. Techn., **23**, 306 (1950). [3] Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, 1947. [4] В. А. Каргин, Г. С. Маркова, ЖФХ, **27**, 1236 (1953). [5] K. H. Meyer, R. H. Lühdemann, Helv., **18**, 307 (1935). [6] В. А. Каргин, Г. С. Маркова, ЖФХ, **27**, 1525 (1953). [7] В. А. Каргин, Т. И. Соколова, ЖФХ, **27**, 1325 (1953).