

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.71+678.762.3+678.042

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОВЯЗКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ—
ПЛАСТИФИКАТОРАХ

А. Ш. САФАРОВ, А. В. ГЕВОРКЯН, М. Е. ОВСЕПЯН и С. С. ОГАНЕСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 31 V 1972

Изучены термодинамические свойства хлорированного стереорегулярного полиизопренового каучука (~96%) *цис*-1,4 конфигурации (ХСКИ) и поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ) в различных пластификаторах.

Для всех исследованных систем полимер—растворитель установлены соотношения типа Марка—Куна—Хаувинка.

Показано, что термодинамическое сродство пластификаторов в отношении молекул ХСКИ несколько больше, что, по-видимому, обуславливается сильными межмолекулярными взаимодействиями дипольного характера.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 7.

При исследовании механизма пластификации высокомолекулярных соединений, их совместимости и регулирования вязкости системы в разбавленных и концентрированных растворах полимеров существенное значение имеет характер межмолекулярного взаимодействия полимер—растворитель (или термодинамическое качество пластификатора) [1]. С этой точки зрения предлагаемая работа, в которой рассматриваются термодинамические свойства растворов хлорированного стереорегулярного полиизопренового каучука (~96%) *цис*-1,4 конфигурации и поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 в различных пластификаторах, представляет определенный научный и практический интерес.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез исходных образцов полимеров был осуществлен ранее описанным способом [2,3]. Полимеры были очищены переосаждением из толуольных растворов метиловым спиртом и высушены в вакууме до постоянного веса; их фракционирование проведено метанолом при 20° методом дробного осаждения из 1% бензольных растворов. Молекулярные веса фракций определены на основании уравнений, установленных ранее [3,4]:

для ПТХБ в тетрагидрометане

$$[\eta] = 3,06 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,66}, \quad (1)$$

для ХСКИ в толуоле

$$[\eta] = 0,66 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,75}. \quad (2)$$

Характеристическая вязкость растворов фракций в пластификаторах: дибutil- и диоктилсебацанатах, дибutil- и диоктилфталатах определена в капиллярных вискозиметрах типа Оствальда и Уббелодде при 20°. Очистка растворов (растворителей) и их приготовление для измерения производились согласно ранее описанной методике [2].

Удельный парциальный объем полимеров в растворах определен пикнометрически с использованием соотношения [5]:

$$\bar{V} = \frac{1}{\rho_0} \left(1 - \frac{m - m_0}{m\omega} \right), \quad (3)$$

где ρ_0 — плотность растворителя; m и m_0 — массы раствора и растворителя в данном пикнометре; ω — весовая доля полимера в растворе.

Результаты измерения молекулярных характеристик фракций ПТХБ и ХСКИ представлены в табл. 1 и на рисунке.

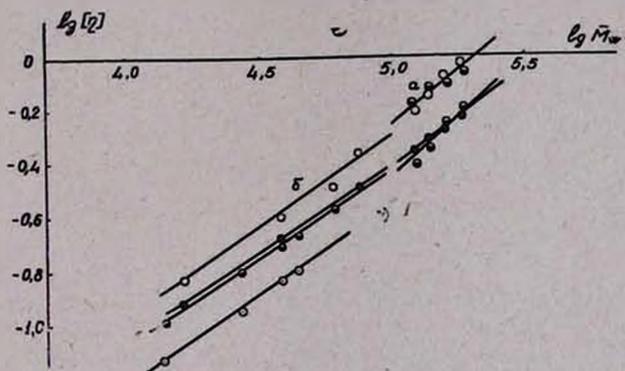


Рис. а, б. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для ряда фракций ПТХБ (а) и ХСКИ (б) в пластификаторах.

а. о — ДОФ; Δ — ДБС; \blacktriangle — ДБФ; \bullet — ДОС.

б. о — ЛОС; Δ — ДБС; \blacktriangle — ДБС; \bullet — ДОФ.

Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов были установлены уравнения типа Марка—Куна—Хаувинка для всех исследованных систем полимер—пластификатор. Значение параметров K и a в уравнении Марка—Куна—Хаувинка, а также результаты определения термодинамических параметров межмолекулярного взаимодействия полимер—пластификатор V и X_1 приведены в табл. 2.

То обстоятельство, что бинарные системы полимер—пластификатор с термодинамической точки зрения представляют собой истинные растворы, свидетельствует о совместимости исследованных систем на моле-

кулярном уровне и, следовательно, пластификация в данном случае происходит по внутривязочному механизму [6]. Напротив, пластификацию этих же полимеров хлорированными парафинами, в которых ХСКИ и ПТХБ ограниченно набухают, следует рассматривать как протекающую по межвязочному механизму.

Таблица 1

Молекулярные характеристики фракций хлорсодержащих полимеров в пластификаторах

№ фракции ПТХБ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	[η], 100 см ³ /г			№ фракции ПТХБ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	[η], 100 см ³ /г		
		ССl ₄	ДБС	ДОС			ССl ₄	ДБХ	ДОФ
II'	7,6	0,52	0,32	0,43	II''	4,26	0,35	0,21	0,16
III'	6,0	0,44	0,26	0,32	III''	3,67	0,32	0,20	0,14
IV'	3,7	0,32	0,21	0,25	IV''	2,58	0,25	0,16	0,11
V'	1,6	0,18	0,12	0,15	V''	1,38	0,17	0,10	0,08

№ фракции ХСКИ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	[η], 100 см ³ /г				
		толуол	ДБС	ДОС	ДБФ	ДОФ
II	18,5	0,58	0,93	0,60	0,63	1,05
III	16,0	0,52	0,80	0,54	0,52	0,80
IV	14,1	0,45	0,71	0,48	0,49	0,75
V	12,5	0,39	0,63	0,44	0,39	0,64

Таблица 2

Термодинамические свойства хлорсодержащих полимеров в пластификаторах

Пластификаторы	V		B · 10 ²⁷		X ₂		K · 10 ⁻⁴		a	
	ПТХБ	ХСКИ	ПТХБ	ХСКИ	ПТХБ	ХСКИ	ПТХБ	ХСКИ	ПТХБ	ХСКИ
ДБС	0,6038	0,54	0,6856	2,846	0,31	-0,43	2,88	0,55	0,62	0,8
ДОС	0,662	0,683	1,344	1,51	0,075	0,05	2,63	0,66	0,65	0,75
ДБФ	0,636	0,671	1,42	1,93	0,15	0,08	1,59	0,38	0,67	0,80
ДОФ	0,646	0,615	0,890	1,71	0,25	-0,06	1,51	0,55	0,65	0,80

Полученные нами результаты показывают, что термодинамическое качество пластификатора несколько больше для растворов ХСКИ, что, по-видимому, обусловливается взаимодействием полимер—растворитель дипольного характера для более полярных молекул в растворах [7].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, Е. И. Абрамова, Н. С. Прохорова, Усп. хим., 40, 142 (1971).
2. Л. Х. Симонян, А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, А. С. Маркарян, С. Г. Тадевосян, Уч. зап. ЕрГУ, вып. 3, 53 (1971).
3. Л. Х. Симонян, А. В. Геворкян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Арм. хим. ж., 26, 1040 (1973).
4. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Высокомолекул. соед., 16А, 385 (1974).
5. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, Зав. лаб., 33, 1358 (1967).
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Изд. «Химия», М., 1968.
7. А. В. Геворкян, Усп. хим., 41, 401 (1972).