

УДК 678.762:678.01:53

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС  
В СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИБУТАДИЕНАХ И В СИСТЕМАХ  
ПОЛИБУТАДИЕН — АКТИВНАЯ САЖА**

*B. И. Квливидзе, С. Г. Климанов, Н. Н. Лежнев*

Известно, что многие тонкодисперсные твердые вещества образуют с полимерами системы, отличающиеся повышенными механическими характеристиками и стабильностью в условиях эксплуатации изделий. Явление это получило в технике название «усиления», а дисперсные вещества, вызывающие его, — «активных наполнителей». В резиновой промышленности важнейшим наполнителем является дисперсный углерод — сажа.

Несомненно, что усиливающий эффект есть результат взаимодействия частиц наполнителя (сажи) с полимером (каучуком). В результате этого взаимодействия изменяются структура каучука и его свойства. Отмечалось, что усиленный сажей каучук образует квази-кристаллические упрочненные структуры [1]. Однако до настоящего времени многие вопросы о характере влияния саж на структуру каучука окончательно не решены, и представляется весьма перспективным их исследование при помощи современных физических методов, в том числе радиоспектроскопических.

В литературе имеются указания на использование метода ЯМР как для исследования каучука, так и для исследования систем каучук — наполнитель [2—6]. Было показано, что каучуки (натуральный и синтетический) дают узкие линии ЯМР при комнатных температурах, что объясняется высокой степенью квазисвободного движения сегментов молекул полимера. При понижении температуры линии расширяются, движение сегментов затормаживается.

О влиянии наполнителей на сигнал ЯМР каучуков данные менее четкие. Согласно [6], для бутилкаучука влияние различных наполнителей в интервале  $-50 \div +70^\circ$  не обнаружено. Но данные о временах спин-спиновой релаксации для резин на основе различных каучуков и различных саж, определенные при помощи импульсного прибора спин-эхо, ясно показали различие в этих величинах для разных саж [1].

#### Методика эксперимента

С нашей точки зрения, существенным недостатком прежних исследований сигналов ЯМР каучуков является то, что изучали лишь температурную зависимость ширины линий и не учитывали форму линии и ее изменения. Мы постарались в данной работе восполнить этот пробел. Нами были изучены спектры ЯМР стереорегулярных дивиниловых каучуков: отечественного — СКД, голландского — фирмы Шелл (оба каучука кристаллизующиеся, содержат 90—95% цис-формы) и японского — Асаден (не кристаллизующийся, содержит 30% цис- и 70% транс-форм). В качестве наполнителей использовали: американскую сажу типа НА — Вулкан-3 (фирма Кабот Корпорейшн) и отечественную сажу того же типа ПМ-70 Волгоградского завода. Сажу вводили в каучуки на холодных вальцах по стандартной методике. Смеси запаивали в стеклянные ампулы.

Для наблюдения сигналов ЯМР протонов использовали спектрограф ЯМР для широких линий [7], и спектры записывали в виде производной сигнала поглощения. Исследование проводили при температурах от  $-160^{\circ}$  до комнатной. Для измерения спектров ЯМР при низких температурах образцы охлаждали от комнатной температуры до температуры опыта и выдерживали при этой температуре до начала записи сигналов в течение 30 мин. Кроме того, при комнатной температуре были измерены времена релаксации на приборе спин-эхо.

Форма сигнала поглощения каучука не может быть выражена аналитически, поэтому сравнение формы линий ЯМР разных образцов при различных температурах проводили следующим образом. Если  $\varphi_i(H)$  — функция формы сигнала поглощения ЯМР от  $i$ -го образца, то она преобразуется в функцию  $A_i\varphi_i(B_iH)$ , где константы  $A_i$  и  $B_i$  выбирали так, чтобы максимальное значение производной функции поглощения для всех сравниваемых линий было равно 100 условным единицам, а соответствующее ему значение поля равно, например, 20 условным единицам. При таком преобразовании все функции, например, типа Гаусса, будут представлены одной кривой. В этом смысле можно говорить, что это преобразование не меняет форму линии. Кроме того, сравнивали формы линий при преобразовании только амплитуд производных, а масштаб по оси  $H$  не меняли, т. е. кривую  $\varphi_i(H)$  заменяли кривой  $C_i\varphi_i(H)$ , где  $C_i$  — выбирали так, чтобы максимальное значение производной равнялось 100 условным единицам. При таком преобразовании можно говорить об относительном вкладе в сигнал ЯМР протонов, находящихся в определенном локальном поле, т. е. можно судить об относительном содержании тех или иных структур в образце и степени их подвижности.

### Экспериментальные данные

При низких температурах, от  $-160$  до  $-95^{\circ}$  сигналы ЯМР в пределах ошибок опыта не изменялись, а при преобразовании типа  $A_i\varphi_i(B_iH)$  кривые для всех образцов практически совпадали. Лишь в области, близкой к резонансному значению поля, для наполненных образцов на фоне широкого сигнала был обнаружен узкий пик, происхождение которого будет рассмотрено ниже.

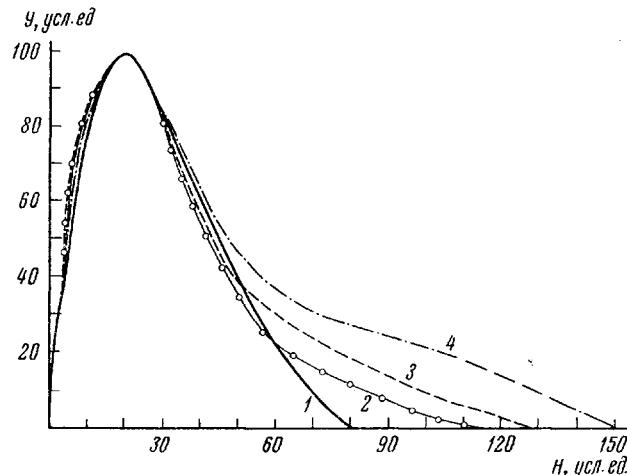


Рис. 1. Сигналы ЯМР, преобразованные в функцию  $A_i\varphi_i(B_iH)$  для разных образцов (температура  $-76^{\circ}$ ):

- 1 — каучук Асаден;
- 2 — каучук СКД + сажа Вулкан-3;
- 3 — каучук СКД;
- 4 — каучук Шелл.

При температуре выше  $-95^{\circ}$  форма линии резко меняется, причем характер изменения линии зависит от природы образца. На рис. 1 приведены четыре преобразованных сигнала поглощения ЯМР, измеренные при  $-76^{\circ}$ . В силу симметрии линии на рис. 1 приведена только половина производной поглощения. Все саженаполненные образцы давали одинаковые сигналы, поэтому приведена только кривая для образца СКД — сажа Вулкан-3. Остальные сигналы соответствуют чистым каучукам: СКД, Шелл и Асаден. Из рис. 1 ясно видна различная форма линий для разных образцов каучука.

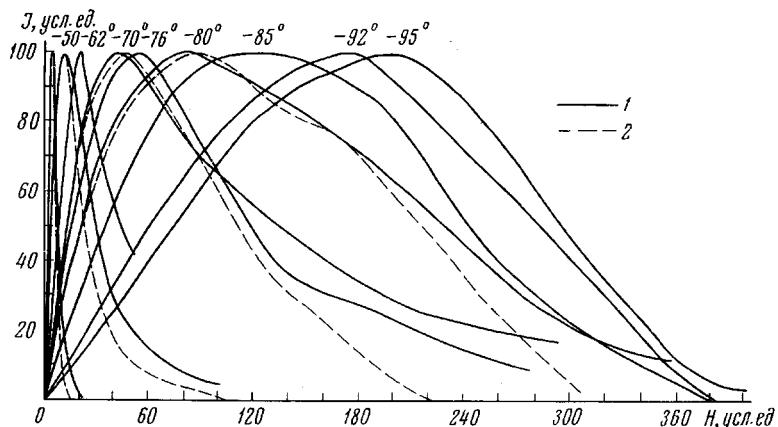


Рис. 2. Сигналы ЯМР каучука СКД и каучука СКД + сажа Вулкан-3 при разных температурах. Преобразование  $A_i\varphi_i(H)$ :  
каучук СКД (1); каучук СКД + сажа Вулкан-3 (2)

На рис. 2 показано изменение формы линии сигнала поглощения ЯМР при повышении температуры от  $-95^{\circ}$  до  $-30^{\circ}$  для ненаполненного каучука СКД и каучука СКД + Вулкан-3. Кривые преобразованы вторым способом, и максимальное значение производной сигнала поглощения принято равным 100 условным единицам для обоих образцов.

На рис. 3 приведена зависимость ширины линии сигнала ЯМР от температуры для различных образцов. Ширина линии определялась как расстояние между максимумами производной сигнала ЯМР. При температурах выше  $-30^{\circ}$  ширины линий различных образцов отличаются менее, чем на 0,02 гс, вследствие чего все кривые сливаются.

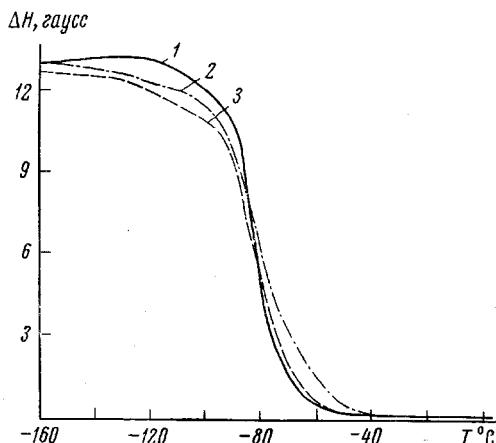


Рис. 3. Зависимость  $\Delta H$  от температуры для различных образцов:

1 — каучук СКД и Шелл; 2 — каучук Асаден;  
3 — каучук СКД + сажа Вулкан-3 и каучук  
СКД + сажа ПМ-70

что говорит об отсутствии подвижных участков цепей — структура полимера жесткая. Локальные поля в этом случае обусловлены как межмолекулярным, так и внутримолекулярным спин-спиновым взаимодействием. Внутримолекулярный второй момент для полибутадиенов в широком диапазоне содержания структур 1,4 (цик- и транс-) и 1,2 оценивается равным  $13,6 \pm 0,5$  гс<sup>2</sup> [8]. Вычисленный из экспериментальных данных второй момент при  $-160^{\circ}$  для каучука СКД оказался равным  $(21 \pm 1)$  гс<sup>2</sup>.

### Обсуждение результатов

**Каучуки различного строения.** Из рис. 1, 2 и 3 видно, что повышение температуры приводит к существенным изменениям ширины и формы линии сигналов ЯМР. Изменение ширины линии связано с размораживанием подвижности определенных групп в образце. Сужение линии происходит в температурном интервале, который приблизительно одинаков для всех образцов. В интервале от  $-160$  до  $-130^{\circ}$  ширина линии для всех образцов постоянна,

Большое отличие экспериментального значения второго момента от теоретически вычисленного, обусловленного только внутримолекулярным взаимодействием в линейной цепи, связано, видимо, с существованием некоторой упорядоченности в полимере. Однако отсутствие высокоупорядоченных структур не позволяет провести полного расчета второго момента. В данном случае возможны лишь качественные оценки, из которых следует, что цепи полимерных молекул расположены так, что возможно существенное сближение протонов различных участков цепи. Кроме того, возможно, что заторможенность движения в концевых группах типа  $\text{CH}_3$  ниже температуры стеклования также может давать увеличение второго момента.

Быстро уменьшение ширины линии выше  $-95^\circ$  обусловлено, по-видимому, размораживанием вращательных и колебательных степеней свободы в молекуле каучука. В начале перехода ширина линии продолжает еще определяться в основном малоподвижными молекулами образца (рис. 2), так как число подвижных протонов очень мало. При дальнейшем повышении температуры число подвижных протонов растет, что приводит к тому, что ширина линии определяется уже наиболее подвижными из них. Естественно предположить, что увеличение подвижности протонов преимущественно происходит в аморфных областях полимера, а в участках кристалличности подвижность меняется мало. Области кристалличности в этом случае должны характеризоваться значительно более широкими сигналами, чем аморфные участки. Поэтому сигнал ЯМР от неоднородной системы будет иметь длинные крылья, которые обусловлены наличием областей кристалличности. Из рис. 1 видно, что при данной температуре наибольшие крылья сигналов ЯМР мы видим у каучуков СКД и Шелл, а у каучука Асаден эти крылья практически отсутствуют. Этот факт хорошо согласуется с тем обстоятельством, что каучук Асаден не кристаллизуется. Отсутствием областей кристалличности можно, видимо, объяснить и более плавный характер изменения ширины линии с температурой в случае каучука Асаден.

Из рис. 3 видно, что степень подвижности протонов в аморфных участках полимера различна для разных каучуков. У каучука Асаден она значительно меньше, чем у каучуков СКД и Шелл. Это можно объяснить тем, что малое содержание *цис*-формы делает молекулы каучука Асаден менее гибкими по сравнению с другими каучуками. Начиная с  $-30^\circ$  крылья линии исчезают для всех образцов, и форма линии приближается к Лоренцевой. Ширина линии становится очень малой, характерной для вязких жидкостей. При  $+50 \div +70^\circ$  ширина линии становится сравнимой с неоднородностью постоянного магнитного поля ( $0,06 \text{ Гс}$ ).

Из-за сложности исследуемой системы точно оценить величину потенциального барьера для вращения затруднительно. Однако сужение линии наблюдается при  $-95^\circ$  ( $178^\circ \text{ К}$ ), т. е., когда  $RT = 356 \text{ кал/моль}$ . По данным работы [8], потенциалы замороженного вращения при различных сочетаниях структур в каучуках меняются в пределах  $100 \div 200 \text{ кал/моль}$ ; следовательно, оценка по температуре возникновения вращения по порядку величины согласуется с данными работы [8].

**Каучук с наполнителем.** С целью выяснения влияния наполнителя наиболее подробно исследовали каучук СКД, наполненный сажами ПМ-70 и Вулкан-3. Во всем температурном интервале не было обнаружено явного различия в ширинах и формах линий ЯМР образцов, наполненных этими сажами. Поэтому полученные нами результаты по наполненным каучукам следует отнести к обоим типам саж. Как видно из рис. 3, ниже температуры перехода в области  $-90^\circ$  ширина линии для наполненного каучука оказывается меньше, чем для чистого каучука. Наибольшее уменьшение ширины линии при наполнении мы обнаружили для каучуков СКД и Шелл, а для каучука Асаден сужение значительно меньше. Сужение линии ЯМР для наполненных каучуков в области ниже точки стеклования можно,

по-видимому, объяснить аморфизацией образцов (особенно для каучуков СКД и Шелл). Это объясняет значительное изменение ширины линии при наполнении двух указанных каучуков. Этот вывод подтверждается и данными по изменению формы линии при нагревании их выше  $-95^\circ$ . На рис. 1 четко видно, что крылья сигнала ЯМР заметно меньше для наполненного образца (кривая 3). Однако введение сажи меняет не только степень кристалличности каучука, но и изменяет подвижность молекул в аморфных областях. Именно этим объясняется тот факт, что выше  $-90^\circ$  графики зависимости ширины линии сигналов ЯМР для наполненного и ненаполненного каучуков пересекаются. Выше этой температуры, когда ширина линии определяется наиболее подвижными протонами образца, для наполненных каучуков ширина линии становится больше, чем для ненаполненных (рис. 3). Из рис. 2 хорошо видно, что наполнение сажей, как уже указывалось, приводит к значительному уменьшению крыльев линии вплоть до  $-30^\circ$ , где крылья пропадают как для наполненного, так и для ненаполненного образца. Таким образом, введение наполнителя тормозит движение молекул полимера в аморфных областях ниже температуры  $-30^\circ$ , а при повышении температуры, когда области кристалличности в полимере исчезают, уменьшает интенсивность движения молекул полимера, что проявляется, например, в уменьшении времен релаксации.

Система	СКД	Шелл	СКД + +ПМ-70	СКД + +Вулкан-3	Шелл + +ПМ-70	Шелл + +Вулкан-3
Время релаксации, $T_1$ сек.	0,9	1,0	0,5	0,5	0,5	0,9
То же, $T_2 \cdot 10^{-3}$	2,1	2,1	1,7	1,7	1,7	1,7

У саженаполненных образцов, как уже указывалось выше, сигнал был двухкомпонентным. Для определения природы узкого компонента был записан сигнал ЯМР от сажи без каучука. Ширина сигнала от протонов сажи мало менялась с температурой и соответствовала ширине линии узкого компонента в саженаполненных образцах. Естественно предположить, что узкий компонент малой интенсивности обусловлен протонами сажи. Присутствие сигнала от протонов сажи в виде отдельного компонента свидетельствует о том, что, видимо, не происходит образования большого числа связей каучук — сажа с участием водородосодержащих групп сажи. Для количественных выводов требуется постановка дополнительных экспериментов с оценкой интегральной интенсивности сигналов чистой сажи и сигналов в наполненных каучуках.

Подводя итог изложенному, можно сказать, что исследование спектров ЯМР (на широких линиях) регулярных полибутадиеновых каучуков с различным содержанием *цис*-формы, при условии использования данных не только о ширине, но и о форме линий, а также соответствующих температурных зависимостей, позволяет разделить аморфные и упорядоченные (менее подвижные) участки полимера и тем самым получить дополнительные сведения о структуре последнего. Введение в полимер сажи изменяет как долю аморфной части («аморфизует» полимер), так и расположенную подвижность в ней молекул, вызывая ориентацию отдельных ее участков, что и служит причиной упрочнения полимера [1]. Из приведенных исследований следует, что группы С — Н поверхностного слоя сажи, по-видимому, не играют существенной роли в процессе усиления каучуков. Последнее заключение относится, конечно, только к физическому аспекту усиления; в химических процессах С — Н связи сажи могут играть значительную роль.

Мы полагаем весьма перспективными дальнейшие исследования в области усиливающего эффекта саж методом ЯМР.

Авторы приносят глубокую благодарность В. Ф. Киселеву за поддержку этой работы и обсуждение результатов.

## Выходы

1. Изучение формы линии ЯМР протонов в полибутадиенах полимеров с различным содержанием *цис*-формы позволило разделить аморфные и упорядоченные участки полимера.

2. Показано, что характер изменения формы линии при нагревании полимера зависит от содержания *цис*-формы.

3. Введение в полимер активной сажи увеличивает долю аморфной части («аморфизует» полимер) и уменьшает в них подвижность молекул.

4. Высказано предположение о незначительной роли группы С — Н на поверхности сажи в процессе усиления полимера наполнителем.

Институт шинной промышленности

Поступила в редакцию  
8 VIII 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Лежнев, Б. Я. Ямпольский, Н. М. Лялина, В. П. Древинг, Л. И. Коготкова, Докл. АН СССР, 160, 861, 1965.
2. N. L. Alpert. Phys. Rev., 72, 637, 1947; N. L. Alpert. Phys. Rev., 75, 398, 1949.
3. L. V. Holroyd, R. S. Codrington, B. A. Mrowca, E. Guth. J. Appl. Phys., 22, 696, 1951.
4. См. обзоры сб. Физика полимеров, 1960; И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
5. H. S. Gutowsky, L. H. Meuer, J. Chem. Phys., 21, 2122, 1953; H. S. Gutowsky, A. Saika, M. Takeda, D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 27, 534, 1957.
6. V. R. Hopfield, F. McCaffrey, B. A. Mrowca. J. Appl. Phys., 25, 1219, 1954.
7. В. И. Квливидзе, Н. М. Иевская, Г. С. Егорова, В. Ф. Киселев, Н. Д. Соколов, Кинетика и катализ, 3, 91, 1962.
8. Н. М. Сергеев, В. Л. Карпов, Ж. структ. химии, 5, 230, 1964.

---

## NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE IN STEREOREGULAR POLYBUTADIENES AND IN SYSTEMS POLYBUTADIENE-ACTIVE CARBON BLACK

V. I. Kvividze, S. G. Klimanov, N. N. Lezhnev

### Summary

NMR spectra in stereoregular polybutadienes and in systems polybutadiene-active carbon black have been studied from  $-160^{\circ}\text{C}$  to room temperature. The line width has been measured and the shapes of the lines of different samples have been compared. The lines narrow sharply above  $-95^{\circ}\text{C}$ . The character of the change depends on the nature of the sample. Filling of the rubber with active carbon black brings decrease of the crystallinity degree and decreases molecular motions in amorphous regions.