

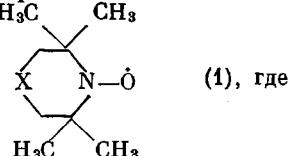
**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ
В СОВМЕЩЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ
ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА**

A. Л. Коварский, С. Н. Аркина, А. М. Вассерман

Ранее сообщалось об использовании стабильных радикалов для исследования молекулярного движения в жидкостях, полимерах и биополимерах (метод парамагнитного зонда) [1—3]. В настоящей работе метод парамагнитного зонда применяется для исследования структуры и молекулярного движения в совмещенных полимерах на примере каучуков, вулканизованных олигоэфиракрилатами (ОЭА).

ОЭА относятся к классу полимеризационноспособных олигомеров, образующих при полимеризации жесткие сетчатые полимеры [4]. Трехмерная привитая полимеризация ОЭА в ненасыщенных каучуках приводит к образованию структурированного эластомера с комплексом ценных физико-химических и механических свойств [5]. Поэтому, исследование молекулярной подвижности и особенностей структуры таких систем представляет интерес.

В качестве парамагнитного зонда удобно использовать органические стабильные



радикалы, в частности азотокисные, общей формулой

X—CH₂, СНОН, С=О. Изменение в ширине линий спектра ЭПР радикала однозначно определяется временем корреляции τ_c его вращательного движения, которое в свою очередь зависит от интенсивности молекулярных движений той среды, в которой радикал находится. В спектрах ЭПР можно наблюдать изменение τ_c в широких пределах: от 10^{-7} сек. («замороженные» радикалы) до $\sim 10^{-11}$ сек. («воздобное» вращение). Однако хорошо развитые в настоящее время теории ширины и формы линий спектров ЭПР [6, 7] позволяют определять τ_c в сравнительно узком интервале времени корреляции: от 10^{-9} до $\sim 10^{-11}$ сек. В настоящей работе расчет τ_c проводили по формуле [8] $\tau_c \approx 84 \cdot 10^{-10} \Delta H_{\max} \alpha^2$, где $\alpha = \sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}} - 1}$; ΔH_{\max} — ширина компонент спектра, лежащей в низких полях ($m_N = +1$), $I_{\pm 1}$ — интенсивности первых производных крайних компонент, лежащих в высоком ($m_N = -1$) и низком ($m_N = +1$) полях.

Удобнее пользоваться величиной $v_{\text{бр}} \equiv \tau_c^{-1}$, условно называемой частотой вращения радикала.

Исследовали вулканизаты бутадиеннитрильного каучука СКН-26 (молекулярный вес $\sim 200\,000$) с различным содержанием сшивющего олигомера триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3). Смеси готовили на микровальцах и вулканизировали в прессе при 150° в течение 60 мин. с инициатором — перекисью дикумила. Глубину полимеризации олигомера контролировали по уменьшению количества двойных связей в ТГМ-3 методом ИК-спектроскопии; глубина полимеризации составляла $\sim 85\%$ как в отверженном олигомере, так и в смесях его с каучуком. Содержание олигомера в смеси изменяли от 5 до 50 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Радикал 1 с X = СНОН вводили в образцы диффузией из паров при 60°. Концентрация радикалов в образцах составляла $\sim 10^{16}$ — 10^{17} спин/ см^3 . Образцы помещали в стеклянные ампулы и вакуумировали. Спектры ЭПР записывали в широком интервале температур на спектрометре ЭПР-2 ИХФ.

Спектр ЭПР радикала в отверженном олигомере при -196° (рис. 1, спектр 1) состоит из трех линий неодинаковой интенсивности и характерен для замороженных радикалов ($v_{\text{бр}} \ll 10^7 \text{ сек}^{-1}$). Расстояние между крайними компонентами составляет ~ 74 э. При повышении температуры в спектре наряду с линиями, соответствующими замороженным радикалам, появляются линии, свидетельствующие о вращении радикалов с частотой

той $\simeq 10^8 - 10^9$ сек $^{-1}$ (рис. 1, спектр 2). Относительное количество замороженных радикалов убывает с повышением температуры (рис. 2). Таким образом, наблюдаемый спектр является наложением двух спектров, соответствующих различным частотам вращения радикала. Существование в полимере областей с различными частотами вращения радикала, связано, по-видимому, с тем, что имеются участки, отличающиеся по молекулярной подвижности. Это объясняется неоднородностью структуры полимера, деффектностью его пространственной сетки.

На рис. 3 спектр 1, приведен спектр ЭПР радикала в СКН-26 при 45°. Частота вращения, найденная по формуле (1), составляет $2.2 \cdot 10^9$ сек $^{-1}$. Спектр радикала в каучуке, вулканизированном олигомером, заметно отличается от спектра 1 на рис. 3: появляются линии замороженных радикалов, как и в спектрах радикала в отверженном олигомере (рис. 3, спектр 2). Относительная доля замороженных радикалов возрастает пропорционально количеству введенного олигомера (рис. 3, спектры 3 и 4, рис. 4). Это показывает, что наблюдаемый спектр радикала-зонда в каучуке, вулканизированном олигомером, является наложением двух спектров: спектра радикала в модифицированном каучуке и спектра радикала в отверженном олигомере.

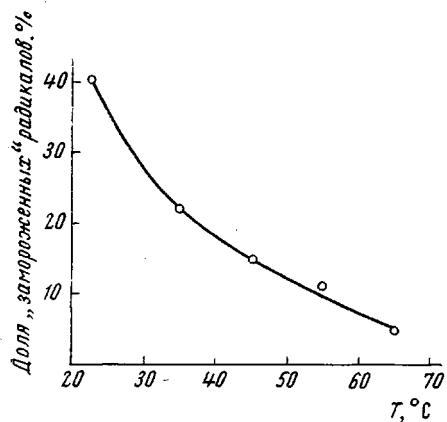


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительного количества «замороженных» радикалов в отверженном олигомере от температуры

Рис. 3. Спектры ЭПР радикала I в СКН-26 (1) и в СКН-26, отверженном олигомером: 2 — 50 вес. ч. олигомера, 45°; 3 — 50 вес. ч. олигомера, 23°; 4 — 20 вес. ч. олигомера, 23°. Стрелками отмечены линии замороженных радикалов

Таким образом, метод парамагнитного зонда позволяет обнаружить две структурно-кинетически различающиеся области: «мягкая» область модифицированного каучука и более «жесткая» область, отверженного олигомера, которая также является неоднородной по молекулярной подвижности.



Рис. 1. Спектр ЭПР радикала I в отверженном олигомере при температуре: 1 — 196, 2 — 23, 3 — 120°. Стрелками отмечены линии замороженных радикалов

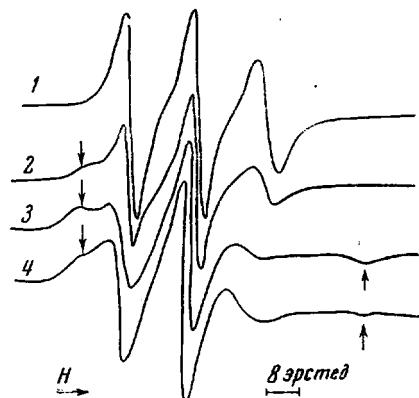


Рис. 3

Вычитая из суммарного спектра спектр радикала в олигомере, можно получить спектр радикала в модифицированном каучуке и рассчитать частоты вращения радикала. Вулканизация каучука олигомером приводит к уменьшению частоты вращения радикала в каучуке. Температурная зависимость $\nu_{\text{вр}}$ радикала в сополимерах подчиняется уравнению Арренниуса (рис. 5). Значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей приведены в таблице. Энергия активации (E) вращения радикала практически не изменяется при введении олигомера, тогда как значения предэкспоненциальных множителей ν_0 уменьшаются от $1,3 \cdot 10^{16}$ до $1,3 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$. Высокие значения ν_0 указывают на то, что наблюдаемые вели-

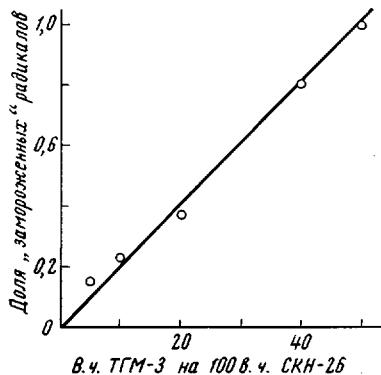


Рис. 4

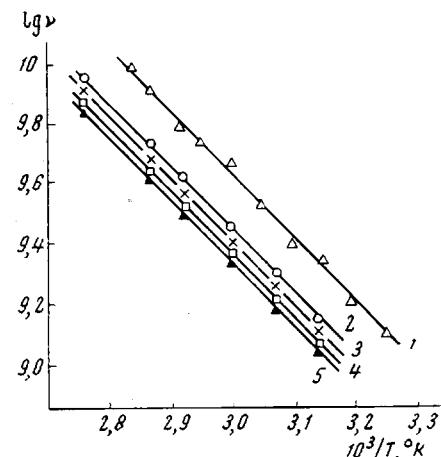


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость относительной доли «замороженных» радикалов от количества введенного олигомера. (За единицу принято количество «замороженных» радикалов в вулканизате с 50 вес. ч. ТГМ-3.)

Рис. 5. Зависимость $\lg \nu_{\text{вр}}$ от $1/T$ для вращения радикала в модифицированном каучуке, содержащем: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 20; 4 — 40; 5 — 50 вес. ч. ТГМ-3

чины E и ν_0 являются эффективными [3]. Истинную энергию активации можно найти, приняв значение истинного предэкспонента $\nu_0 \approx 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ [3]. Из результатов, приведенных на рис. 4 и в таблице, видно, что истинные энергии активации вращения радикала в модифицированном каучуке с различным содержанием олигомера лежат в интервале от 3,8 до 4,4 ккал / моль. Модификация каучука олигомером приводит к уменьшению молекулярной подвижности каучука, что связано с изменением внутри- и межмолекулярного взаимодействия в полимере. Следует обратить внимание на то, что наиболее существенное изменение частоты вращения радикала происходит при введении небольшого количества (5%) олигомера; для перекисных вулканизатов СКН-26 с той же концентрацией поперечных связей этот эффект не наблюдается. Дальнейшее увеличение содержания олигомера (до 50%) несущественно изменяет молекулярную подвижность каучука. Это объясняется тем, что при введении небольшого количества олигомера эффект модификации проявляется в значительной степени, а при дальнейшем увеличении количества олигомера, по-видимому, начинает преобладать процесс гомополимеризации, и молекулярная подвижность модифицированного каучука изменяется незначительно.

Таким образом, полученные результаты показывают, что метод парамагнитного зонда может применяться для исследования структуры и молекулярной подвижности в совмещенных полимерах, для оценки совместимости полимеров и относительных количеств областей, отличающихся по-

структуре и подвижности; метод позволяет делать выводы о характере процессов при полимеризации (гомополимеризация или истинная полимеризация, приводящая к модификации).

Энергия активации и предэкспоненциальные множители частот вращения радикала I в модифицированном каучуке

Вес. ч. ТГМ-3 на 100 вес. ч. СКН-26	$v_0, \text{сек}^{-1}$	$E_{\text{эфф}},$ ккал/моль	$E_{\text{ист}},$ $\text{ккал/моль},$ 45°
СКН-26	$1,3 \cdot 10^{16}$	9,8	3,8
5	$6 \cdot 10^{15}$	9,3	4,1
20	$3,2 \cdot 10^{15}$	9,6	4,2
40	$2 \cdot 10^{15}$	9,6	4,3
50	$1,3 \cdot 10^{15}$	9,6	4,4

В заключение авторы выражают глубокую благодарность А. Л. Бучаченко, А. А. Берлину, А. С. Кузьминскому за интерес к работе и ценные замечания.

Выводы

1. Метод парамагнитного зонда применим для исследования совместимости полимеров, структуры и молекулярной подвижности совмещенных полимеров.
2. Показано, что в отверженном олигомере и в каучуке, вулканизованном олигомером, имеются области, различающиеся по структуре и молекулярной подвижности.
3. Модификация каучука олигомером приводит к уменьшению его молекулярной подвижности; наибольший эффект модификации достигается при введении малых количеств олигомера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Сухоруков, А. М. Вассерман, Л. А. Коэлова, А. Л. Бучаченко, Докл. АН СССР, 177, 454, 1967.
2. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., А10, 1930, 1968.
3. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, International J. of Chemical Kinetics, 1, 361, 1969.
4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
5. А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина, Каучук и резина, 1969, № 6, 9.
6. I. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 39, 326, 1963.
7. D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094, 1960.

УДК 541.12.036:541.6

НЕКОТОРЫЕ ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕПЛОВОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

B. П. Рощупкин, B. B. Кочервинский

Исследование теплового молекулярного движения в полимерах показывает, что во многих случаях связь между частотой движения v и температурой T выражается формулой Аррениуса

$$v = v_0 \exp(-E/RT) \quad (1)$$

При этом эффективные значения энергии активации E и предэкспонента v_0 можно рассматривать как параметры, характеризующие молеку-