

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:532.77

**О ВОЗМОЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — ПЛАСТИФИКАТОР МЕТОДОМ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Глубокоуважаемый редактор!

В ряде случаев была проверена аддитивность при записи линии поглощения ЯМР двухкомпонентных систем [1].

Эта аддитивность, естественно, справедлива и для вторых моментов линий поглощения. Поэтому второй момент линии поглощения двухкомпонентной смеси может быть представлен следующей формулой:

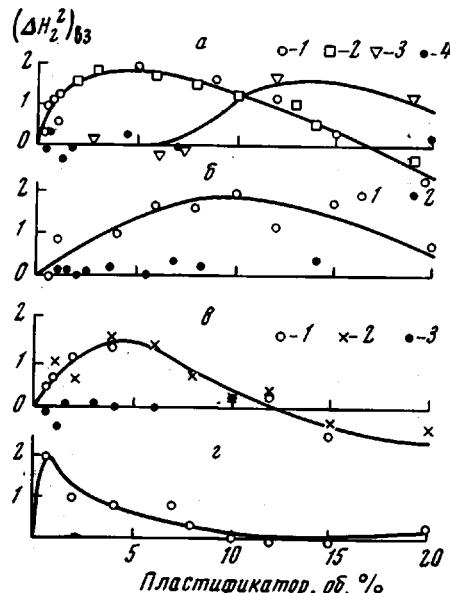
$$(\Delta H_2^2)_{12} = \varphi_1 (\Delta H_2^2)_1 + \varphi_2 (\Delta H_2^2)_2 + (\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$$

где $(\Delta H_2^2)_{12}$, $(\Delta H_2^2)_1$ и $(\Delta H_2^2)_2$ — вторые моменты линии поглощения двухкомпонентной смеси, первой и второй компонент; $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ — член, учитывающий взаимодействие, φ_1 и φ_2 — объемные доли первой и второй компонент. При отсутствии взаимодействия на молекулярном уровне $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}} = 0$.

Таким образом, измеряя экспериментальный второй момент и сравнивая его с рассчитанным по аддитивности, можно в случае несовпадения результатов говорить о наличии в системе взаимодействия на молекулярном уровне.

Эта аддитивная схема была проверена на системах полимер — пластификатор, для которых термодинамический параметр взаимодействия не всегда отражает специфику взаимодействия между полимером и пластификатором.

Изучены системы СКФ-32 + дибутилсебацинат (ДБС), СКФ-32 + + бензофенон (БФ), СКФ-32 + дифениловый эфир (ДФЭ), неопрен S-40 + ДБС, СКН-26 + ДБС (характер пластификации — внутрипачеч-



Концентрационные зависимости $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ для систем каучук — пластификатор:

а: СКФ-32; 1 — БФ, 2 — ДБС, 3 — ДФЭ;
4 — ДФ; б: неопрен S-40; 1 — ДБС, 2 — ХП-30; в: СКС-30; 1, 2 — ДБС, 3 — ВМ; г:
СКН-26; ДБС

ный [2, 3]; СКФ-32 + дифенил (ДФ), неопрен S-40 + хлорпарафин (ХП), СКС-30 + вазелиновое масло (ВМ); (характер пластификации межпачечный).

Спектры ЯМР каучука, пластификатора и смесей с различным содержанием пластификатора снимались на спектрометре JNM-3 с автодинным датчиком. Образец охлаждался внутри датчика до -196° жидким азотом.

Полученный экспериментально второй момент каждой смеси сравнивался с рассчитанным по аддитивности и таким образом получали концентрационную зависимость $(\Delta H_2^2)_{вз}$ (рисунок). Во всех случаях ошибка при вычислении $(\Delta H_2^2)_{вз}$ не превышала $\pm 0,5 \text{ гс}^2$. Из рисунка видно, что для всех смесей с пластификатором внутрипачечного характера отклонения от аддитивной схемы $(\Delta H_2^2)_{вз}$ положительны, а кривая концентрационной зависимости имеет максимум. Напротив, для смесей каучуков с пластификаторами межпачечного характера не обнаружено заметных отклонений от аддитивной схемы, т. е. $(\Delta H_2^2)_{вз} = 0$.

Промежуточное положение занимает система СКФ-32 + ДФЭ: до концентрации ДФЭ 8% $(\Delta H_2^2)_{вз} = 0$, выше этой концентрации $(\Delta H_2^2)_{вз}$ положителен.

Таким образом, отклонение второго момента линии поглощения ЯМР для смеси каучук — пластификатор от аддитивной схемы может служить индикатором характера взаимодействия в системе.

Поступило в редакцию
13 XI 1969

*H. A. Новиков, A. C. Шашков,
Ф. А. Галил-Оглы*

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., 6, 1379, 1964.
2. М. П. Зверев, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 19, 201, 1957.
3. К. Тиннус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964, стр. 542.

УДК 541.64:620.183:532.77

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ РАСТУЩИХ ЦЕПЕЙ НА МИКРОТАКТИЧНОСТЬ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА

Глубокоуважаемый редактор!

Мы исследовали конфигурационный состав полиметакриловой кислоты (ПМАК), образующейся при радикальной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в бензоле, низкомолекулярном полиэтиленгликоле (ПЭГ) (мол. вес. 400) и смесях бензола и ПЭГ и бензола и глима (низкомолекулярный аналог ПЭГ). Полимеризацию проводили до 10% конверсии при температуре 60° в 6%-ном растворе МАК с азобис-изобутиронитрилом в качестве инициатора. Полиметакриловую кислоту превращали в полиметилметакрилат метилированием известным методом [1]. Микротактичность полиметилметакрилата исследовали методом ЯМР высокого разрешения. Полученные данные приведены в таблице. На рисунке сравниваются ЯМР-спектры некоторых из полученных образцов. Как видно из таблицы и рисунка, уже при очень малых добавках ПЭГ и глима (при концентрации 0,6%) микротактичность полимеров изменяется скачкообразно и остается практически неизменной при уве-