

Полученные данные позволяют предположить, что причиной заметного изменения скорости полимеризации ДАЭС являются, с одной стороны, стерические факторы, с другой — электроноакцепторность групп R_2Sn^+ , изменяющаяся с ростом длины заместителей у атома олова.

Сумгайитский филиал института
нефтехимических процессов
АН АзербССР

Поступила в редакцию
3 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Садых-заде, З. М. Раев, Ш. К. Кязимов, С. М. Мамедов, А. М. Гулиев, V Международный конгресс по металлоорганической химии, Москва, 1971.
2. Д. А. Кочкин, З. М. Раев, Н. А. Воронков, П. И. Зубов, Материалы Всесоюзной научно-технической конференции по эпоксидным мономерам и смолам, Сумгайт, 1969.
3. З. М. Раев, С. М. Мамедов, Ш. К. Кязимов, Азерб. химич. ж., 1972, № 3, 85.
4. W. P. Neumann, Die Organische chemie des Zinns, Stuttgart, 1967.
5. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962; Р. Г. Пономарев, Докл. АН СССР, 108, 648, 1956; Ф. Я. Первоеев, Н. А. Ампилова, Ж. органич. химии, 5, 1509, 1969.
6. Р. А. Султанов, Диссертация, 1971.
7. S. Matohuda, N. Matohuda, N. Iwamoto, A. Ninagawa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 71, 2054, 1968.

УДК 541.64 : 543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — ПЛАСТИФИКАТОР

Н. А. Новиков, А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы

При изучении системы полимер — низкомолекулярное вещество методом ЯМР было показано, что межмолекулярное взаимодействие компонентов вызывает отклонение второго момента резонансной линии поглощения ЯМР смеси от аддитивной величины на $(\Delta H_2^2)_{вз}$ [1]. Применение аддитивной схемы для расчета второго момента систем каучук — пластификатор позволило установить, что в области малых концентраций пластификатора наблюдаются положительные значения $(\Delta H_2^2)_{вз}$, свидетельствующие о сильном межмолекулярном взаимодействии компонентов [1].

С целью получения дополнительной информации о межмолекулярном взаимодействии каучука с пластификатором было проведено изучение ориентационных эффектов в растянутых пластифицированных каучуках.

Объектом исследования служил бутадиеннитрильный каучук СКН-26; в качестве пластификаторов использовались дибутилсебацинат (ДБС), дибутилфталат (ДБФ) и вазелиновое масло (ВМ). Образцы растягивали на 400% по ранее описанной методике [2,3]. Приготовленный образец охлаждали в датчике спектрометра JNM-3 (рабочая частота 30 мгц) жидким азотом до -196° , после чего проводили съемку спектров ЯМР при различных углах между осью вытяжки и направлением магнитного поля.

Для исходного непластифицированного каучука наблюдалась характеристическая угловая зависимость ΔH_2^2 с минимумом при значении угла 45° и наибольшим значением второго момента при угле 90° [2, 3]. Степень ориентации в данной работе оценивали по разности $(\Delta H_2^2)_{90^\circ} - (\Delta H_2^2)_{45^\circ}$.

В системах, содержащих ВМ и ДБФ, с увеличением концентрации низкомолекулярного компонента наблюдали монотонное уменьшение ориентационного эффекта. Для системы СКН-26 — ДБС получена экстремальная концентрационная зависимость (рис. 1).

Увеличение ориентационного эффекта в области малых концентраций ДБС указывает таким образом на появление дополнительного вклада от пластификатора в ориентационную составляющую второго момента системы $(\Delta H_2^2)_{\text{оп}}$ [3]. Это может быть следствием взаимодействия пластификатора с линейным строением молекул с каучуком и частичной ориентации их совместно с молекулами каучука при растяжении. Такого рода взаимодействие было обнаружено ранее методом проверки аддитивности вторых моментов линии поглощения каучука с пластификаторами [4]. При этом наибольшие положительные отклонения от аддитивной схемы для системы СКН-26 — ДБС наблюдались также в области 1 вес. % ДБС.

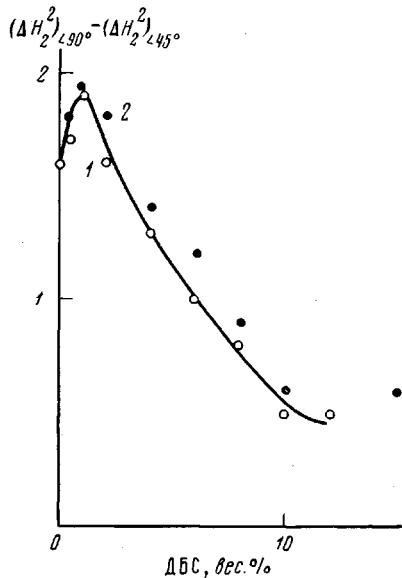


Рис. 1. Концентрационная зависимость $(\Delta H_2^2)_{90^\circ} - (\Delta H_2^2)_{45^\circ}$ для системы СКН-26 — ДБС. Растяжение образцов при -27° (1) и при -21° — -27° (2)

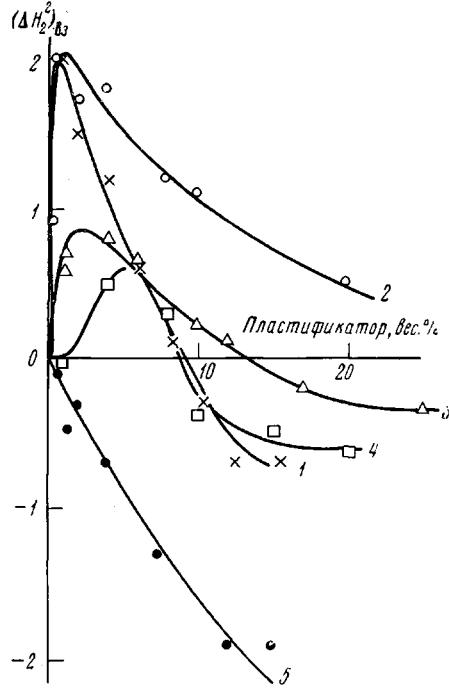


Рис. 2. Концентрационные зависимости $(\Delta H_2^2)_{n_3}$ для смесей СКН-26 — ДБС (без сажи) (1); СКН-26 — ДБС — сажа ПМ-50 (2); СКН-26 — сажа ПМ-50 — ДБС (3); СКН-26 — ДБС — сажа ПМ-75 (4) и СКН-26 — ДБС — сажа ПМ-100 (5)

Дальнейшее снижение ориентационного эффекта в обсуждаемой системе связано, очевидно, с появлением неориентированной доли пластификатора.

Снижение ориентационного эффекта в случае системы СКН-26 — ВМ обусловлено межструктурным характером пластификации в данном случае. При отсутствии взаимодействия на сегментальном уровне молекулы ВМ в ориентированном каучуке лишь увеличивают изотропную составляющую $(\Delta H_2^2)_{iz}$.

Для внутрипачечного пластификатора ДБФ снижение ориентации, по-видимому, связано с малым размером и нелинейной формой его молекул. Поэтому даже при наличии межмолекулярного взаимодействия ДБФ с каучуком молекулы пластификатора не дают дополнительного вклада в $(\Delta H_2^2)_{\text{оп}}$.

Таким образом метод ЯМР в применении к ориентированным полимерным системам позволяет получить дополнительную информацию о характере взаимодействия полимера с низкомолекулярным веществом. Однако применение этого метода сильно ограничено такими факторами, как размеры и форма молекул пластификатора, строение цепи макромолекул каучука, разориентирующее влияние добавок (помимо пластификаторов) и т. д. Ранее, например, было показано, что введение активных саж и вулканизация снимают ориентационные ЯМР-эффекты в растянутых каучуках. Поэтому во второй части работы, где объектами исследования были саженаполненные смеси, мы использовали метод проверки аддитивности второго момента [1], который, как следует из вышесказанного, приводит к тем же выводам о характере взаимодействия полимер — пластификатор, что и исследование ориентационных эффектов.

Во второй части работы изучали влияние активности сажи на взаимодействие каучука с пластификатором. Чтобы исключить влияние сажи при проверке аддитивной схемы для трехкомпонентной смеси, в качестве исходных при расчете аддитивного второго момента были использованы ΔH_2^2 соответствующих саженаполненных смесей

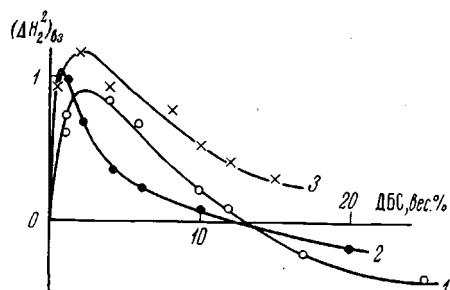


Рис. 3. Концентрационные зависимости $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ для смесей СКН-26 — сажа ПМ-50 — ДБС (непрессованные) (1); СКН-26 — ДБС (без сажи, прессованные) (2) и СКН-26 — сажа ПМ-50 — ДБС (прессованные) (3)

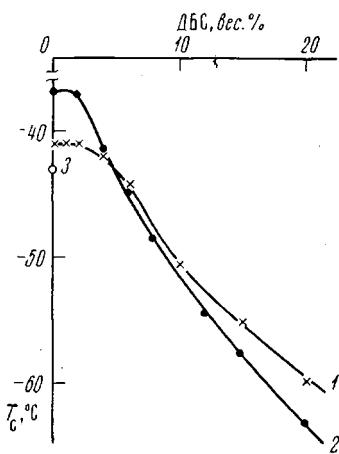


Рис. 4. Зависимость T_c от содержания пластификатора для смесей СКН-26 — ДБС — сажа ПМ-50 (1) и СКН-26 — ДБС — сажа ПМ-100 (2) и T_c чистого каучука (3)

и пластификаторов. Исследовали саженаполненные смеси СКН-26 — ДБС со сходными по способу получения, но различными по удельной поверхности и активности сажами ПМ-50, ПМ-75 и ПМ-100. Смеси готовились на холодных вальцах, смешение проводилось в двух режимах: 1) прямой порядок смешения: каучук — пластификатор — сажа; 2) обратный порядок смешения: каучук — сажа — пластификатор. Влияние обратного порядка смешения исследовали только в смесях с сажей ПМ-50. Перед снятием спектров образцы быстро охлаждали погружением в жидкий азот и помещали в предварительно охлажденный датчик.

Как видно из рис. 2, порядок смешения влияет на величину максимума концентрационной кривой $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$: при обратном порядке смешения максимум снижается по сравнению с таковым для смеси с прямым порядком смешения, но не смещается по оси концентраций (рис. 2, кривые 2 и 3).

Это снижение величины максимума обратимо: при подпрессовке при 143° смесей СКН-26 — сажа ПМ-50 — ДБС величина максимума на концентрационной кривой $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ увеличивается (рис. 3, кривые 1 и 3), а сама зависимость становится почти такой же, как для ненаполненных подпрессованных смесей СКН-26 — ДБС (рис. 3, кривая 2).

Активность сажи еще более существенным образом влияет на ход концентрационной зависимости $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$: если для смесей с малоактивной сажей ПМ-50 (рис. 2, кривая 2) характер этой зависимости такой же, как для каучука без сажи (кривая 1), то для смесей с более активной сажей ПМ-75 наблюдается снижение и смещение максимума в область больших концентраций пластификатора (кривая 4), а для смесей с наиболее активной сажей ПМ-100 (кривая 5) максимум отсутствует.

В [4] было показано, что концентрационные зависимости $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ для смесей каучуков с пластификаторами хорошо коррелируется с концентрационными зависимостями температуры стеклования T_c аналогичных смесей. В данной работе были измерены температуры стеклования для смесей каучука СКН-26 с ДВС и сажами ПМ-50 и ПМ-100 структурно-механическим методом по ГОСТ 12254-66. Как видно из рис. 4, введение активной сажи ПМ-100, значительно повышает T_c смеси по сравнению с исходным каучуком (-37 и -43°) соответственно. При введении сажи ПМ-50 температура стеклования повышается незначительно (до -41°). Ход кривой T_c в зависимости от количества пластификатора в смесях с ПМ-50 аналогичен ходу кривой T_c для ненаполненного каучука. Значительное плато в области малых концентраций пластификатора для смесей с ПМ-50 и почти полное отсутствие его в смесях с ПМ-100 приводит к тому, что кривые пересекаются в области ~ 5 вес. ч. пластификатора. Таким образом, высказанное ранее предположение об образовании комплекса полимер — пластификатор [4], который может быть обнаружен по методу аддитивности второго момента линии поглощения ЯМР, получает здесь косвенное подтверждение. По-видимому, такой комплекс может быть обнаружен только при наличии несвязанной фазы каучука (смеси с наименее активной сажей ПМ-50). Характерная задержка в ходе снижения T_c при введении малых доз пластификатора наблюдается только для смесей с ПМ-50. Влияние же концентрации пластификатора на T_c саже-каучукового геля, образующегося при введении сажи ПМ-100 и смеси каучука с сажей ПМ-50, судя по рис. 4, примерно одинаково: смещение кривой 1 влево на величину плато делает ее симметричной кривой 2. Концентрационные кривые зависимости $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ для смесей с ПМ-50, ПМ-75 и ПМ-100 (рис. 2) также принципиально отличаются лишь наличием и положением максимума в области малых концентраций пластификатора. Возможно, для сходных по способу получения и химическому составу саж, отличающихся по величине удельной поверхности, величина и положение этого максимума могут служить тестом на присутствие несвязанной фазы каучука, и, косвенно, критерием активности саж.

Научно-исследовательский
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
6 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Новиков, А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, Высокомолек. соед., Б12, 323, 1970.
2. А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1968, № 5, 4.
3. А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Высокомолек. соед., А10, 935, 1968.
4. Н. А. Новиков, А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, Высокомолек. соед., А15, 1068, 1973.