

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ САЖИ НА ПОДВИЖНОСТЬ
МАКРОМОЛЕКУЛ КАУЧУКА МЕТОДОМ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

**С. Е. Ракова, З. И. Савельева, А. И. Торянник,
В. И. Квливидзе, О. В. Никитина, Н. Н. Лежнев**

Методом ЯМР исследовано влияние наполнения и вулканизации на подвижность макромолекул каучука типа бутадиенстирольного (БСК). Показано, что введение сажи и последующая вулканизация при-

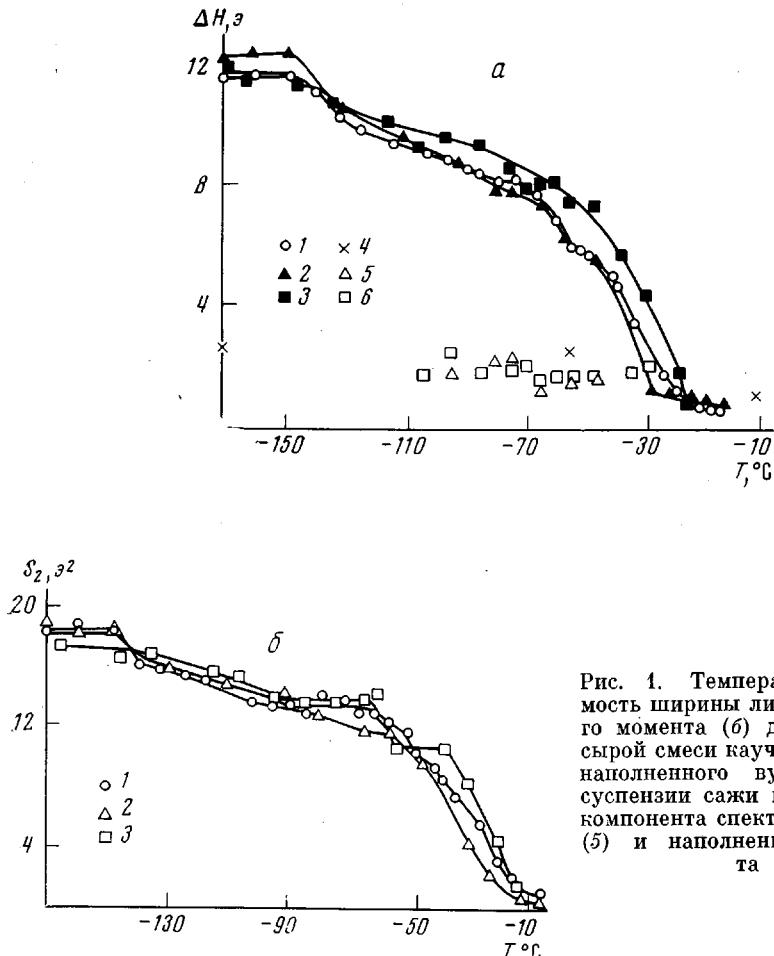


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии (а) и второго момента (б) для каучука (1); сырой смеси каучука с сажей (2); наполненного вулканизата (3); суспензии сажи в CCl_4 (4); узкая компонента спектров сырой смеси (5) и наполненного вулканизата (6)

водит к уменьшению сегментальной подвижности макромолекул каучука, что проявляется в повышении температуры перехода системы из стеклообразного состояния в высокоэластическое на 15–20°; уменьшении спин-спинового времени релаксации; увеличении ширины и второго момента линий ЯМР; в сдвиге минимума T_1 в сторону более высоких температур на 10° по сравнению с каучуком. В спектрах наполненных систем (сырых и вулканизированных) при температурах выше -115° наряду с основной линией наблюдается узкая компонента шириной ~ 2 э, связанная, по-видимому, с протоносодержащими группами на поверхности сажи.

Методика эксперимента

Объектами исследования служили каучук Европрен-1500 итальянской фирмы «Анич» (25% стирола, 74% транс-бутадиена), невулканизированная смесь каучука с сажей Вулкан-З и наполненный вулканизат. Для наблюдения сигналов ЯМР протонов использовали спектрометр ЯМР широких линий, времена релаксации T_1 и T_2 измеряли на импульсном спектрометре «спин-эхо». В обоих случаях рабочая частота составляла 12 МГц. Изучали температурную зависимость ширины линии ΔH , второго момента S_2 , формы линии ЯМР в температурном интервале $-180 - -5^\circ$, а также T_1 и T_2 в интервале температур $-20 - 60^\circ$. Точность измерений ΔH составляла 3-5%, $S_2 - 5 - 7\%$, T_1 и $T_2 - 5\%$. Температурный интервал проходил в направлении от низких температур к высоким. Перед началом измерений образцы охлаждали от комнатной температуры до -180° в течение 2 час., выдерживали 30 мин. при этой температуре, затем медленно нагревали до температуры опыта. Колебания температуры во время измерений не превышали 0.5° за 30 мин.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрение температурной зависимости ширины и второго момента (рис. 1) показывает, что для исходного каучука характерно наличие двух переходов: одного в области низких температур (начало около -140°), и

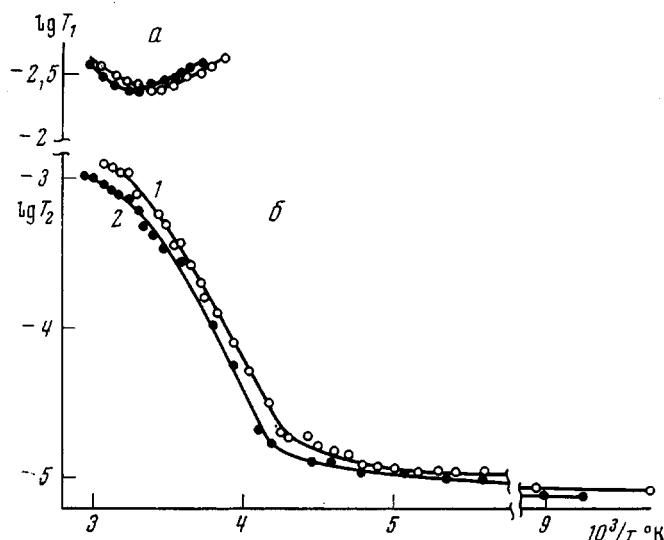


Рис. 2. Температурная зависимость $lg T_1$ (а) и $lg T_2$ (б) каучука (1) и наполненного вулканизата (2)

второго — в области более высоких (начало около -70°). Первый переход можно объяснить началом колебаний стирольных звеньев; второй — началом перехода системы из стеклообразного состояния в высокоэластическое, что хорошо согласуется со значением температуры стекловязания этой системы, определенной методом дилатометрии ($-60 - -56^\circ$) [1]. Теоретический расчет второго момента для жесткой структуры БСК, когда плоскость фенильного кольца перпендикулярна плоскости транс-структурь, дает 18 э^2 . Отличие экспериментальной величины S_2 (18 э^2) от теоретически рассчитанной может быть связано с вкладом межмолекулярного взаимодействия. Как видно из рис. 1, начало переходов для сырой смеси почти совпадает с началом переходов для исходного каучука, а для наполненного вулканизата наблюдается сдвиг начала второго перехода в сторону более высоких температур на $15 - 20^\circ$. Изменение ширины линии при более высоких температурах можно проследить по температурной зависимости T_2 (рис. 2), поскольку, как известно [2], для гауссовой формы линии $\Delta H = \sqrt{2} \pi / \gamma T_2$. При повышении температуры от -25 до 60° наблюдается непрерывное увеличение

ние T_2 , причем значение T_2 для наполненного вулканизата при всех температурах меньше, чем для каучука. Минимум T_1 (рис. 2) для исходного каучука обнаружен при 20° , что хорошо согласуется с данными работы [3]. Наличие сажи и вулканизация сдвигают минимум T_1 на 10° в сторону высоких температур и делают его более плоским. Отношение $T_1/T_2=40$ в минимуме T_1 свидетельствует о наличии распределения времен корреляции для БСК и наполненного вулканизата.

Сдвиг перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое и минимума T_1 в сторону более высоких температур, а также большие значения ΔH и S_2 для наполненного вулканизата по сравнению с каучуком свидетельствуют об уменьшении сегментальной подвижности макромолекул каучука в результате взаимодействия с сажей и вследствие вулканизации.

Анализ формы линий ЯМР показал, что в области $-180 - -50^\circ$ сигналы ЯМР для исходного каучука имеют форму, близкую к гауссовой, тогда как сигналы ЯМР для сырой смеси и наполненного вулканизата выше -115° имеют еще узкую компоненту шириной $\sim 2 \text{ э}$, составляющую $\sim 1\%$ от интенсивности всего сигнала (рис. 1, *a* и 3, *a*). Ширина линии этой компоненты не зависит от температуры. Для выяснения природы узкой компоненты были сняты спектры ЯМР супензии сажи в CCl_4 .

Ширина линии и ее зависимость от температуры оказались близкими к наблюдаемой узкой компоненте для наполненных систем. По-видимому, узкая компонента связана с протоносодержащими группами на поверхности сажи. Такая же узкая компонента наблюдалась при изучении каучука СКД с той же сажей [4]. При температурах выше -30° форма линии ЯМР у всех образцов становится сложной (рис. 3, *b*). Сигналы являются двух- или трехкомпонентными (преобразование линий проводили по методу, описанному в работе [5]; разложение — по методу линейных анаморфоз [6]). При -30° наряду с узкой компонентой наблюдается интенсивная широкая ($\Delta H \approx 8 \text{ э}$). Широкая компонента, по-видимому, связана с наличием в системе малоподвижных областей. Уменьшение ширины и интенсивности широкой компоненты в случае БСК происходит выше -30° , для сырой смеси — выше -20° , а для наполненного вулканизата — выше

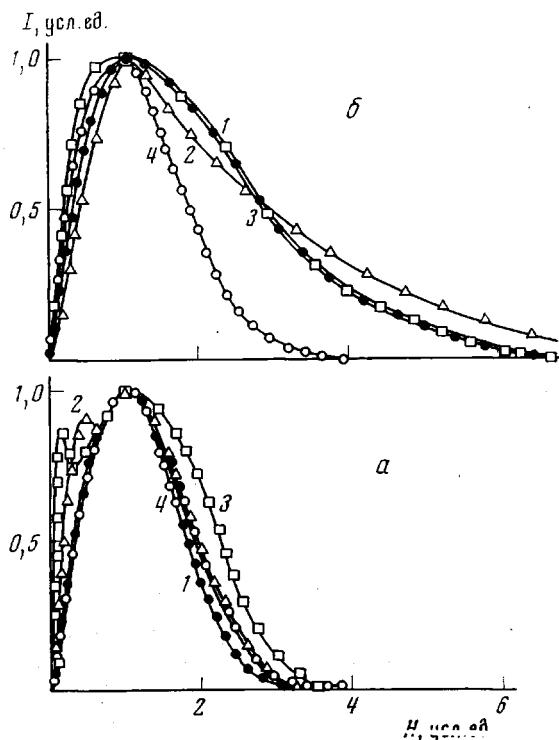


Рис. 3. Преобразованные формы линий, наблюдавшиеся при -55° (*a*) и -30° (*b*) для каучука (1), сырой смеси (2) и наполненного вулканизата (3); 4 — линия гауссовой формы

ше -15° . Это подтверждает вывод о торможении сегментальной подвижности макромолекул в результате взаимодействия с сажей и при образовании вулканизационной сетки.

Научно-исследовательский институт
цементной промышленности
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

898

Поступила в редакцию
14 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Woldrop, G. Kraus, Rubber Chem. and Technol., 42, 1155, 1969.
2. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, Изд-во иностр. лит., 1957.
3. Shizuro Fujisawa, Kunihiko Fujimoto, Rubber Chem. and Technol., 44, 1273, 1971.
4. З. И. Савельева, С. К. Ракова, В. И. Квливидзе, Н. Н. Лежнев, Высокомолек. соед., А14, 746, 1972.
5. В. И. Квливидзе, С. Г. Климанов, Н. Н. Лежнев, Высокомолек. соед., А9, 1924, 1967.
6. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962.

УДК 541.64:547(315.2+25)

О РЕАКЦИЯХ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА ЦЕПИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ π -КРОТИЛНИКЕЛЬХЛОРИД — ЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИД

В. С. Бырихин, А. И. Каданцева

Ранее было показано [1], что при взаимодействии π -кротилникельхлорида (КНХ) с этиалюминийхлоридом (ЭАДХ) образуется катализитическая система, в присутствии которой бутадиен полимеризуется с высокой скоростью в гомогенных условиях. Получающийся при этом полимер содержит преимущественно звенья 1,4-цикса (~89%). Настоящая работа посвящена исследованию влияния условий полимеризации на молекулярные веса полибутадиена (ПБД), образующегося под действием данной катализитической системы.

Как видно из рис. 1, с ростом концентрации

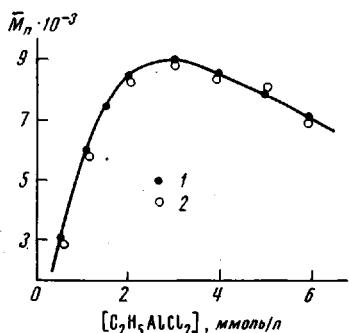


Рис. 1

Рис. 1. Вычисленная (1) и найденная (2) зависимости молекулярного веса от концентрации ЭАДХ при начальной концентрации бутадиена 1,2 моль/л, [КНХ] = 0,02 ммоль/л

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса от концентрации бутадиена (1), [КНХ] (2) и глубины полимеризации (3):

1 — мольное соотношение ЭАДХ : КНХ = 100, [КНХ] = 0,02 ммоль/л; 2 — начальная концентрация бутадиена 1,2 моль/л, [ЭАДХ] = 2,2 ммоль/л; 3 — начальная концентрация ЭАДХ 2,2 моль/л, [КНХ] = 0,02 ммоль/л, бутадиена — 1,2 моль/л

ЭАДХ молекулярный вес ПБД вначале увеличивается (до соотношения $Al:Ni \leqslant 150$), а затем начинает уменьшаться. Молекулярный вес ПБД практически не зависит от концентрации КНХ, глубины полимеризации и пропорционален начальной концентрации бутадиена (рис. 2).

На основании кинетического анализа зависимости скорости полимеризации от концентрации компонентов катализатора в работе [1] было показано, что в данной полимеризационной системе образуются несколько

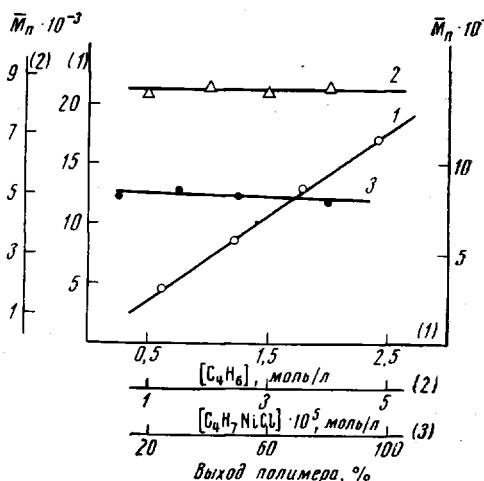


Рис. 2