

длительности термообработки расплава кольцо крупных сферолитов удаляется от поверхности частицы, а вокруг последней возникают очень мелкие сферолиты. Когда частица свинца полностью растворяется, на ее месте остается зона мелкой сферолитной структуры, окруженная кольцом крупных сферолитов.

Полученные данные показывают, что частица металла может влиять на сферолитную структуру полимера на расстоянии более 100 мкм.

Известно [5], что свинец ускоряет окисление ПЭ. Так как размер сферолитов при термоокислении расплава полиэтилена увеличивается [2, 8], то кольцо крупных сферолитов вокруг частицы свинца на ранней стадии термообработки может быть обусловлено более интенсивным окислением полимера в граничном со свинцом слое. Катализ контактного окисления ПЭ на свинце связан с растворением последнего и диффузией в расплав металлов содержащих соединений — продуктов окисления [5]. По мере диффузии фронт интенсивного окисления и соответственно кольцо крупных сферолитов удаляется от частицы. Причины измельчения сферолитной структуры полиэтилена в зоне, примыкающей к частице свинца, а также на месте частицы свинца после ее растворения, не совсем ясны. По-видимому, это связано с наличием свинецсодержащих соединений или сдвиговых деформаций, обусловленных уменьшением размера частицы свинца.

Институт механики  
металлополимерных систем  
АН БССР

Поступила в редакцию  
25 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Ванн, Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, «Мир», 1964, стр. 431.
2. Р. Бальгенас, Я. Ю. Бальгенене, Высокомолек. соед., Б12, 373, 1970.
3. Л. Б. Коварская, А. Т. Санжаровский, Пласт. массы, 1971, № 8, 37.
4. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, Высокомолек. соед., Б14, 787, 1972.
5. Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый, Докл. АН СССР, 207, 379, 1972.
6. М. М. Калинин, В. П. Карливан, Высокомолек. соед., А10, 2355, 1968.
7. Н. И. Егоренков, Сб. Новые клеи и технология склеивания, МДНТП, 1973, стр. 24.
8. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Адгезия полимеров к металлам, «Наука и техника», 1971, стр. 207.

УДК 541.64:539.107:543.422.23

#### ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ И ПРОДУКТАХ ИХ МОДИФИКАЦИИ МЕТОДОМ ЯМР

**В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович,  
Г. В. Романова, П. А. Кирпичников**

В литературе практически отсутствуют сообщения о влиянии различных способов модификации полисульфидных олигомеров (тиоколов) на гибкость цепи получаемого полимера. Одним из наиболее доступных путей модификации тиоколов является их взаимодействие с непредельными мономерами, приводящее, как показано в [1, 2], к получению олигомеров с концевыми SH-группами, способными вулканизоваться подобно тиоколам.

В настоящей работе изучена молекулярная подвижность тиоколов и некоторых продуктов их модификации методом ЯМР.

В работе использовали полисульфидный олигомер НВЕ-2 (тиокол) и продукты его модификации метилметакрилатом (ММА) и этиленгликольдиметакрилатом (ЭГДМА). Модификацию осуществляли совместным нагреванием исходных компонентов в тече-

### Характеристика образцов

Образцы	Содержание SH-групп (иодометрический), %	Содержание общей серы (по Шёнегеру), %	$\bar{M}_n$	
			по концевым группам	эбуллиоскопически
Тиокол	3,3	38,2	2020	1750
Тиокол + MMA	2,7	32,6	2410	1870
Тиокол + ЭГДМА	2,5	31,1	2700	—

ние 30 мин. при  $80^\circ$ . Количество модификатора — 15 вес. ч. на 100 вес. ч. НВБ-2. Характеристики использованных продуктов приведены в таблице.

Спектры ЯМР записывали в виде производной сигнала поглощения в области температур  $-160 - +40^\circ$  на радиоспектрометре РЯ-2301 с частотой 16 МГц. Температуру резкого сужения линии  $T_c^{\text{ЯМР}}$  определяли согласно [3]. Удельную теплоемкость  $C_p$  олигомеров определяли методом динамической калориметрии [4, 5]. Термомеханические кривые (ТМК) записывали на термомеханографе при постоянной нагрузке  $4,10 \text{ кГ/см}^2$  и скорости нагрева  $3 \text{ град/мин}$  [6].

Спектры ЯМР всех изученных олигомеров в интервале  $-160 - +40^\circ$  однокомпонентны. На рис. 1 приведены температурные зависимости ширины линии поглощения тиокола и его модифицированных композиций. Начало потери подвижности основной цепи олигомеров проявляется почти при одинаковых температурах  $\sim -18$  или  $-20^\circ$ . Полная утрата подвижности отдельными элементами структуры наблюдается при  $-90^\circ$ . По-видимому, этот интервал температур может характеризовать начало и конец расстекловывания отдельных кинетических единиц олигомерной цепи. Интересно отметить, что найденный методом динамической калориметрии температурный интервал стеклования тиокола составляет  $-35 - -50^\circ$  (рис. 2). Вероятно, такое отличие в температурных интервалах стеклования, определенных различными методами, связано с тем, что каждый из методов регистрирует переходы, обусловленные наличием различных кинетических структурных единиц. Ранее нами было показано, что при модификации полисульфидных олигомеров MMA и ЭГДМА происходит раскрытие двойной связи акрилатов и присоединение молекул по месту гомолитического разрыва связей  $\sim S-S \sim$  полисульфидного олигомера [1, 2]. Согласно данным ПМР и ИК-спектроскопии, установлено, что в продуктах модификации отсутствуют связи  $C=C$ , но имеются группировки  $\text{C=O}$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$ , что должно сказываться на изменении

молекулярной подвижности модифицированных продуктов по сравнению с исходными олигомерами. Наличие боковых достаточно подвижных групп, действительно, оказывается на общем ходе кривых температурной зависимости ширины линии поглощения  $\delta H$ . Для тиокола (рис. 1, кривая 1) переход от постоянных значений ширины линии в низкотемпературной области к изменяющимся с температурой значениям происходит довольно резко, в узком температурном интервале ( $\sim 30^\circ$ ), в то время как для тиокола, модифицированного MMA, этот переход очень растянут ( $\sim 50^\circ$ ) и описывается более плавной кривой, а для тиокола, модифицированного ЭГДМА, этот интервал составляет  $\sim 40^\circ$ . Вероятно, модифицированные продукты имеют более плотную и более жесткую упаковку, несмотря на сравнительно небольшие количества вводимого MMA и ЭГДМА. Об этом свидетельствует повышение температур стеклования олигомеров, определенных из температурных зависимостей спектров ЯМР по методике [3] и из ТМК; для тиокола  $T_c^{\text{ЯМР}} = -52^\circ$  и  $T_c^{\text{ТМК}} = -61^\circ$ ; для тиокола с MMA и ЭГДМА эти температуры равны  $-48, -59^\circ$  и  $-42$  и  $-56^\circ$  соответственно.

Данный вывод подтверждается также при сравнении физико-механических показателей вулканизатов модифицированных олигомеров. На

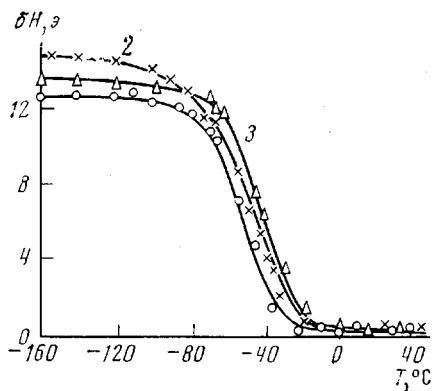


Рис. 1. Зависимость ширины линии  $\delta H$  спектров ЯМР от температуры для тиокола (1) и его смесей с ММА (2) и ЭГДМА (3)

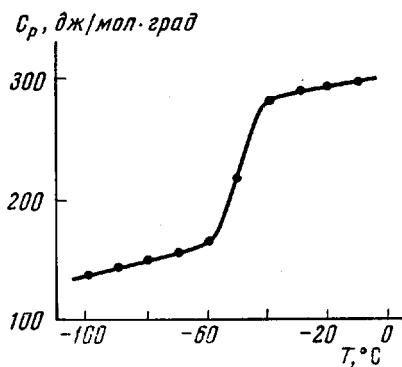


Рис. 2. Температурная зависимость  $C_p$  тиокола

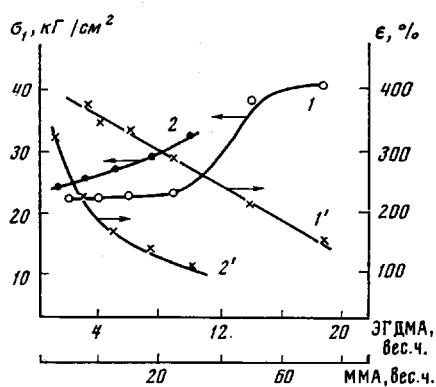


Рис. 3. Зависимость прочности  $\sigma$  (1, 2) и относительного удлинения  $\epsilon$  (1', 2') тиокола от количества вводимого ММА (1, 1') и ЭГДМА (2, 2')

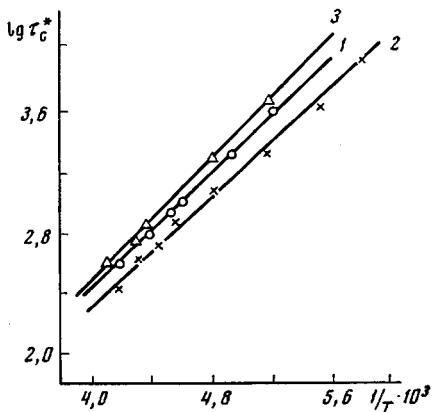


Рис. 4. Зависимость  $\lg \tau_c^*$  от  $1/T$  для тиокола (1) и продуктов его модификации ММА (2) и ЭГДМА (3)

рис. 3 показано влияние количества вводимых ММА и ЭГДМА на изменение прочности и относительного удлинения вулканизатов — модифицированных продуктов тиокола. Повышение количества ММА и ЭГДМА в составе композиции приводит к заметному повышению прочности и снижению относительного удлинения вулканизатов. Из температурной зависимости ширины линии поглощения, согласно [7], были вычислены времена корреляции молекулярных движений  $\tau_c$  и энергии активации  $E_a$  (рис. 4). Как видно из рисунка, найденные зависимости линейны, что характерно для гибкоцепочных полимеров, таких как натуральный каучук, полидиметилсиликсан [7]. Рассчитанные отсюда значения  $E_a$  составляют для тиокола 4,2, его композиций с ММА — 5,2, с ЭГДМА — 5,0 ккал/моль.

Найденные невысокие значения энергий активации молекулярного движения в тиоколах и их модифицированных продуктах можно объяснить наличием достаточно высокой собственной гибкости макромолекул олигомера, а также сравнительно небольшими размерами эффективного кинетического сегмента и относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями в олигомерах.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
25 III 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Минкин, Г. В. Романова, Л. А. Аверко-Антонович, Г. П. Воротникова, П. А. Кирничников, Высокомолек. соед. A17, 1009, 1975.
  2. В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, Г. В. Романова, О. В. Скворцова, Тр. КХТИ им. С. М. Кирова, № 54, 1974.
  3. E. C. Kontos, W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 61, 61, 1962.
  4. М. Ш. Ягфаров, Докл. АН СССР, 179, 581, 1958.
  5. М. Ш. Ягфаров, Инж.-физ. ж., 41, 94, 1961.
  6. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
  7. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., A10, 662, 1968.
- 

УДК 541.64:537.226.1/3

## ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

**Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова,  
В. П. Шибаев, Н. А. Платэ**

Способность гребнеобразных полимеров к внутримолекулярному структурированию в разбавленных растворах определяет значительный интерес к исследованию их конформационных состояний [1–3]. Одним из методов изучения конформационного состояния полимерной цепи является исследование температурных коэффициентов дипольных моментов (ТКДМ), значения которых являются в некоторых случаях более чувствительной характеристикой, чем абсолютные величины дипольных моментов [4, 5]. В соответствии с представлениями, развиваемыми в [4, 5], значения и знак ТКДМ могут служить указанием о предпочтительном содержании «свернутых» или «вытянутых» конформаций полимерных цепей.

В данной работе проведено сравнительное исследование ТКДМ гребнеобразных полимергомологов метакрилового ряда [6] (ПМА-*n*) \*, различающихся длиной боковой цепи, и их низкомолекулярных аналогов — сложных эфиров изомасляной кислоты и соответствующих *n*-алифатических спиртов (МА-*n*).

Дипольные моменты определяли измерением концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и удельных объемов  $v$  растворов с электрополяризацией на бесконечное разбавление.  $\epsilon$  для растворов измеряли в коаксиальном трехэлектродном платиновом стеклянном конденсаторе на звуковом мосте типа TESLA BM-400 с точностью  $\pm 0,1\%$ . Удельные объемы растворов определяли в капиллярном цикнометре и цикнометре-дилатометре с точностью  $\pm 0,02\text{--}0,05\%$ .

Дипольные моменты рассчитывали по формуле Дебая с экстраполяцией на бесконечное разбавление по методу Кумлера [7]

$$\mu = 0,0128 \{(P_{2\infty} - R_D)T\}^{1/2} \quad (1)$$

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha v_0 M}{(\epsilon_0 + 2)^2} + (v_0 + \beta) \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} M, \quad (2)$$

где  $\mu$  — дипольный момент,  $R_D$  — мольная рефракция,  $P_{2\infty}$ ,  $\epsilon_0$  и  $v_0$  — мольная поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении соответственно;  $\alpha = (d\epsilon/dw_2)_{w_2=0}$  и  $\beta = (dv/dw_2)_{w_2=0}$  определяли из зависимостей  $\epsilon$  и  $v$  от весовой концентрации вещества в растворе  $w_2$ .

При исследовании МА-*n* расчет по формулам (1) и (2) дает значение  $\mu = \mu_0$ , которое определяется условиями внутреннего вращения в молекулах, являющихся низкомолекулярными аналогами боковых цепей макромолекул. Дипольный момент в полимере  $\mu = \mu_{\text{эфф}}$  (рассчитываемый на мономерное звено) определяется как условиями внутреннего вращения в боковых цепях, так и взаимной корреляцией в ориентациях полярных групп в полимерной цепи. Измерение дипольных моментов проводили в толуоле и *n*-ксилоле. Для определения термодинамического качества растворителей измеряли характеристическую вязкость.

\* *n* — число атомов углерода в *n*-алкильной группе.