

Таким образом, введение в мономеры комплексообразователей типа протонных и апротонных кислот позволяет осуществлять радикальные полимеризационные процессы при низких температурах по механизму «живых цепей», обычно характерному для ионной полимеризации.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А14, 177, 1972.
2. Е. С. Гарина, Е. Г. Лагуткина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б14, 563, 1972.
3. Е. С. Гарина, Т. М. Кузнецова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 209, 380, 1973.

УДК 541.64 : 543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ КАУЧУК — ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТ МЕТОДОМ ЯМР

Т. Д. Мальчевская, Н. А. Новиков, С. Н. Аркина,
А. С. Кузьминский, А. А. Берлин

При изучении каучуков, модифицированных олигоэфиракрилатами (ОЭА), было показано, что в процессе вулканизации происходит трехмерная привитая полимеризация ОЭА в среде эластомера. Свойства таких резин зависят от природы эластомера и характера распределения ОЭА в матрице каучука [1].

Поэтому представляется целесообразным изучить характер взаимодействия компонентов в системе каучук — ОЭА.

Для исследования взаимодействия между каучуком и ОЭА был использован метод ЯМР широких линий, поскольку он является высокочувствительным к структурным изменениям в полимерах, происходящим на сегментальном уровне [2].

Объектом исследования служила система: бутадиен-нитрильный каучук СКН-26 α,ω -диметакрил-1,3-(бис-глицерин)-2-фталат (ТМГФ-11). Образцы смесей получали из раствора при удалении общего растворителя или смешением на вальцах.

Процесс вулканизации проводили в прессе при 150° в течение 60 мин, в присутствии 0,5 вес. ч. перекиси дикумила в качестве инициатора.

Спектры ЯМР каучука, ОЭА и смесей с различным содержанием ОЭА снимали непосредственно после их приготовления на спектрометре JNM-3 с автодинным датчиком на частоте 30 $M\Gamma$ после быстрого охлаждения образцов внутри датчика до —196° жидким азотом.

Среднее значение $(\Delta H_2^2)_{\text{эксп}}$ для каждого образца рассчитывали из большого числа спектров. При этом среднеквадратичная ошибка определения второго момента не превышала $\pm 0,25$ ($g\text{c}^2$).

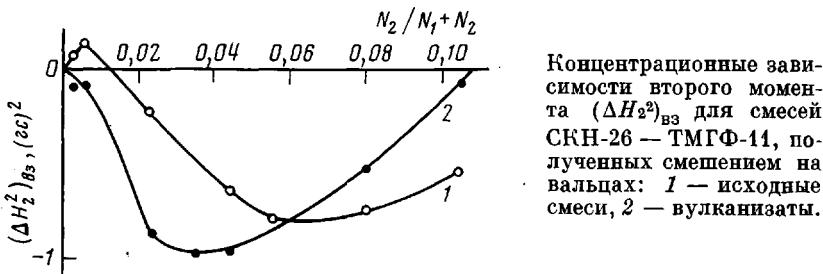
О взаимодействии компонентов судили по отклонению экспериментального второго момента резонансной линии поглощения $(\Delta H_2^2)_{\text{эксп}}$ бинарной системы от рассчитанного из условий аддитивности $(\Delta H_2^2)_{\text{ад}}$:

$$(\Delta H_2^2)_{\text{вз}} = (\Delta H_2^2)_{\text{эксп}} - (\Delta H_2^2)_{\text{ад}}$$

Величина $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ в бинарных системах при отсутствии химических превращений является результатом наложения различных видов межмолекулярного взаимодействия внутри и между компонентами системы, и может принимать положительные или отрицательные значения при наличии взаимодействия на молекулярном (для полимеров — на сегментальном) уровне. При отсутствии взаимодействия в двухфазной системе $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}} = 0$ [3].

Положительные значения $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ [0,7; 0,42; 0,64; 0,11; 0,58 соответственно доле протонов ТМГФ-11 $\left(\frac{N_2}{N_1 + N_2}\right)$ — 0,003; 0,006; 0,011; 0,023; 0,055] для смесей, приготовленных из раствора, свидетельствуют об увеличении плотности упаковки в системе и могут указывать на сильное межмолекулярное взаимодействие в изученном интервале концентраций [4].

При смещении на вальцах (рисунок, кривая 1) в области малых концентраций ОЭА $\left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} = 0 - 0,01\right)$ значения $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ близки к нулю, а



при дальнейшем увеличении концентрации ОЭА принимают отрицательные значения, причем концентрационные зависимости $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}} = f\left(\frac{N_2}{N_1 + N_2}\right)$ имеют экстремальный характер как для исходных смесей, так и для вулканизатов. Минимум $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ расположен в области значений $N_2/(N_1 + N_2) \approx 0,05 - 0,065$ (4–8 вес. ч. ОЭА на 100 вес. ч. каучука) для смесей и $0,035 - 0,045$ (6–8 вес. ч. ОЭА на 100 вес. ч. каучука) для вулканизатов.

В области концентрации 20 вес. ч. ОЭА для вулканизированной системы $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ приближается к нулю.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии взаимодействия компонентов в системе СКН-26 — ТМГФ-11 независимо от условий приготовления смеси. Различие характера взаимодействия при двух способах смещения можно объяснить следующим образом.

Известно, что ОЭА разветвленной структуры представляют собой ассоциированные жидкости [5]. При смещении в растворе происходит частичное разрушение ассоциатов ОЭА и осуществляется более тесное взаимодействие отдельных молекул олигомера с макромолекулами каучука.

Отрицательное отклонение $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$ при совмещении на вальцах свидетельствует о том, что в области небольших концентраций ОЭА [до точки перегиба на концентрационных кривых $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}} = f\left(\frac{N_2}{N_1 + N_2}\right)$] происходит разрыхление матрицы эластомера ассоциированными молекулами ОЭА, а дальнейшее увеличение его содержания, вследствие образования более крупных ассоциатов, приводит к выделению ОЭА в отдельную фазу. Таким образом наличие ассоциатов ОЭА препятствует полному совмещению компонентов.

Из данных ЯМР для системы после ее вулканизации (рисунок, кривая 2) можно сделать вывод, что в процессе трехмерной привитой полимеризации фиксируется структура исходной системы. По-видимому, ассоциаты ОЭА являются теми предполимеризационными заготовками, из которых в процессе вулканизации образуются включения сетчатой структуры, равномерно распределенные в матрице каучука.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, С. Н. Аркина, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 239.
2. И. Я. Слоним, А. И. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966, стр. 221.
3. Н. А. Новиков, А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, Высокомолек. соед., Б12, 323, 1970.
4. Н. А. Новиков, Диссертация, 1974.
5. А. А. Берлин, Е. Ф. Самарин, Высокомолек. соед., Б11, 530, 1969.

УДК 541.64 : 541.1'128

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИГАЛЛИЙФЕНИЛ- (ГАЛОГЕНФЕНИЛ)СИЛОКСАНОВ

Г. Я. Золотарь, А. В. Аликовский, Н. М. Кондратова,
В. Т. Быков

В литературе описано получение различных полиэлементоорганосилоксанов реакцией обменного разложения между натриевыми солями органосиланолов и хлоридами соответствующих элементов. Представлялось интересным, пользуясь этой реакцией, расширить круг соединений подобного типа за счет введения в силоксановую цепь атомов галлия [1]. Обменным разложением мононатриевых солей фенил-, хлорфенил-, бромфенил-тригидроксисиланов и хлористого галлия были синтезированы полигаллий- (ПГФС), полигаллийхлор- (ПГХФС) и полигаллийбромфенилсилоксан (ПГБФС). Выделенные полимеры представляют собой стеклоподобные вещества желтого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, диоксане, низших алифатических спиртах, бензole, CCl_4 и не плавящиеся при нагревании вплоть до температуры полного разложения. Характеристика полученных соединений и их фракций приведена в таблице.

Результаты химического анализа показывают, что отношение числа атомов кремния к галлию в полимерах и их фракциях практически не отличается от мольного соотношения исходных компонентов. С введением атомов хлора и брома в фенильный радикал наблюдается увеличение молекулярной массы полимеров и уменьшение содержания OH-групп, что указывает на большую долю поликонденсационных процессов с участием групп Si — OH. ИК-спектры ПГФС, ПГХФС, и ПГБФС, снятые на спектрофотометре UR-20 в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$, близки между собой. Интенсивная полоса поглощения с максимумами $1080-1070$ и $1020-1010 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям связи Si — O (циклические тетramerы), а в области $475-450 \text{ см}^{-1}$ к деформационным колебаниям связи

Si — O [2, 3]. Связь Ga—O в фрагменте $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \end{array} - \text{O} - \text{Ga} \begin{array}{c} < \\ \diagup \quad \diagdown \\ < \end{array}$ идентифицирована по максимумам при 995 (валентные колебания) и при 545 см^{-1} (деформационные колебания) [4]. Полосы поглощения в области 1425 , 1230 и 1135 см^{-1} указывают на наличие связей Si—R ($R : \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$). Кроме того, в спектрах имеются пики при 3625 см^{-1} , характерные для связи Si—OH (несвязанный гидроксил), и при 2975 , 2940 , 2880 см^{-1} , которые соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям связи $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ в группировке $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} - \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$. Последняя, вероятно, образуется из-за протекания побочной реакции алcoxисилирования $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} - \text{OH} + \end{array}$