

где $N_{\text{об.}} -$ число цепей в сечении неориентированного образца. Следовательно, число держащих цепей при изменении кратности вытяжки сохраняется. Этот результат прямо подтверждает предположения, высказанные в [1].

В заключение необходимо отметить, что полученные здесь результаты оправдываются только для условий вытяжки, когда процессами накопления разрывов молекул или их проскальзыванием относительно друг друга можно пренебречь [3, 10, 11].

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
10 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., A15, 1286, 1973.
2. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, Высокомолек. соед., B11, 409, 1969.
3. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
4. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводск. лаб., 29, 934, 1963.
5. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Физика твердого тела, 15, 1417, 1973.
6. Ju. V. Kissin, V. I. Tsvetkova, N. M. Chirkov, Europ. Polymer J., 8, 529, 1972.
7. J. Jakes, P. Schmidt, B. Schneider, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 30, 996, 1965.
8. V. I. Vettegren, I. I. Novak, K. J. Friedland, Intern. J. Fracture, 11, 789, 1975.
9. P. G. Schmidt, J. Polymer Sci., A1, 1271, 1963.
10. А. Н. Савицкая, И. Е. Клименко, Л. А. Вульф, В. Ф. Андроносов, Высокомолек. соед., A12, 790, 1970.
11. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, Л. Ф. Шалаева, И. И. Новак, Механика полимеров, 1971, 387.

УДК 541.64:543.422

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИДИЕНОВ С ГЕКСАХЛОРПАРАКСИЛОЛОМ

Л. В. Соколова, В. А. Шершнев, Т. Н. Судзиловская

Структурирующее действие некоторых полигалоидных соединений по-разному проявляется при реакции с различными каучуками [1]. В частности, такие различия отмечены и для гексахлорпараксилола (ГХПК) [2]. Предположения о характере взаимодействия были сделаны на основе данных по изучению реакции присоединения хлора от ГХПК к каучуку [2]. Более полное установление связи между химизмом взаимодействия ГХПК с каучуком и образованием в нем спицких структур может быть сделано с привлечением спектроскопических методов исследования.

Объектами исследования служили изопреновые каучуки (НК, СКИ-3 и карифлекс IR-305) и бутадиеновый каучук СКД, предварительно экстрагированные ацетоном. ГХПК был предварительно очищен перекристаллизацией из его раствора в бензоле. Прогрев с 5—20 вес. ч. ГХПК на 100 вес. ч. каучука проводили в прессе и в пленках при 150° и 160°.

ИК-спектры получены на спектрографе UR-10 с применением пленок, залитых из разбавленных растворов продуктов реакции на пластинках из КВг, а также пленок, полученных непосредственно вулканизацией в прессе при 150° и затем подвергнутых холодной экстракции этиловым спиртом.

Спектры ЯМР-¹H получены на спектрометре «Тесла» BS 487C с рабочей частотой 80 МГц*. Образцы вулканизатов предварительно экстрагировали смесью спирт — то-луол (70 : 30 по объему). В качестве растворителя применяли о-дихлорбензол и четыреххлористый углерод; в качестве внутреннего стандарта — гексаметилдисилоксан.

* Спектры снимали Ю. Н. Шапиро и Н. П. Дозорова, которым авторы выражают благодарность.

В ИК-спектрах пленок вулканизатов при содержании ГХПК 10 и 20 вес. ч. прогретых более 60 мин., появляются очень слабые полосы поглощения при 1500 и 1600 см^{-1} , обусловленные плоскостными колебаниями скелета C=C ароматического кольца, связанного ГХПК (рис. 1). Эти полосы поглощения отсутствуют в ИК-спектре ГХПК в силу высокой степени симметрии молекул. Интенсивность полос поглощения при 1500 и 1600 см^{-1} со временем вулканизации увеличивается.

Заметные изменения претерпевают полосы поглощения валентных колебаний связи C—H. Изменилась интенсивность полос поглощения при 2853 и 2920 см^{-1} , обусловленных соответственно симметричными и асимметричными валентными колебаниями связи C—H в группах $\text{CH}_2<$, что может быть

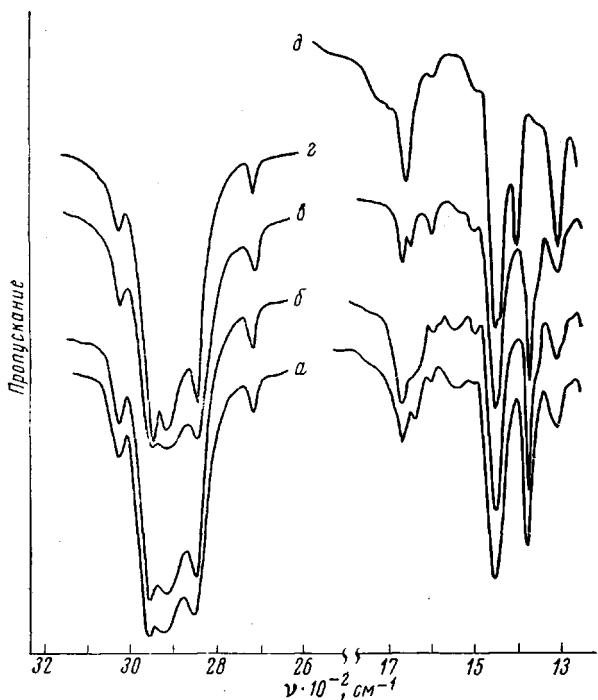


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры пленок вулканизатов:

a — НК (100 вес. ч.), ГХПК (20 вес. ч.); время вулканизации $t=60$ мин., 150° ; *b* — НК (100 вес. ч.), ГХПК (5 вес. ч.); $t=30$ мин., 150° ; *c* — карифлекс IR-305 (100 вес. ч.), четвертичная соль пищеридина с ГХПК (10 вес. ч.); $t=50$ мин., 150° ; *d* — НК; *e* — СКД (100 вес. ч.), ГХПК (15 вес. ч.); $t=120$ мин., 150°

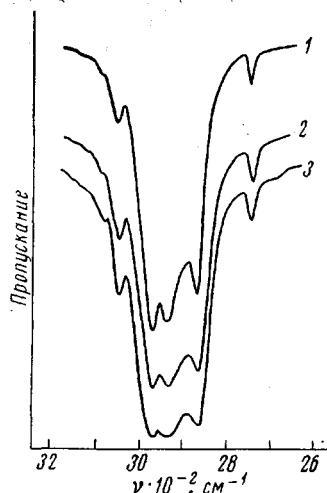


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры пленок карифлекса IR-305 (1); карифлекса IR-305 с 20 вес. ч. ГХПК, время реакции 15 мин. (2) и 1 час (3) при 150°

результатом частичной циклизации и изомеризации макромолекул *цис*-1,4-полиизопрена (рис. 1) [3, 4]. С ростом содержания ГХПК в смеси и времени вулканизации увеличиваются изменения в этой области спектра.

При проведении реакции *цис*-1,4-полиизопрена, предварительно очищенного переосаждением из раствора в бензоле метиловым спиртом, в растворе бензола или *m*-ксилола (концентрация $0,9 \text{ г}/100 \text{ мл}$) с 20 и 40 вес. ч ГХПК при 150° в течение 2 час. в запаянных ампулах по ИК-спектрам не наблюдалось присоединения ГХПК к макромолекулам *цис*-1,4-полиизопрена. *Цис*-1,4-полиизопрен в этих условиях подвергается циклизации, о чем свидетельствует изменение интенсивности полос поглощения при 2853 и 2920 см^{-1} (рис. 2), и окислительной деструкции (полосы поглощения при 1710 и 1750 см^{-1} от карбонильных и карбоксильных групп соответственно). ИК-спектры вулканизатов изопреновых каучуков, полученных прогревом в прессе, не содержат полос поглощения в области 1700 – 1800 см^{-1} .

Приведенные на рис. 3 спектры ЯМР-¹Н также свидетельствуют о значительных изменениях при прогреве в прессе смеси СКИ-3 — ГХПК (100 : 10) при 150°. Так, спектр ЯМР-¹Н вулканизата СКИ-3, растворенного в четыреххлористом углероде, содержит новый сигнал при 7,92 м.д., очевидно, от протонов ароматического кольца ГХПК. Новые сигналы при 0,9 м.д. от протонов метильных групп ($\text{CH}_3-\text{C}-$) и 1,2 м.д. от метиленовых протонов ($-\text{CH}_2-$) подтверждают высказанное выше положение о протекании циклизации *цис*-1,4-полизопрена под действием ГХПК.

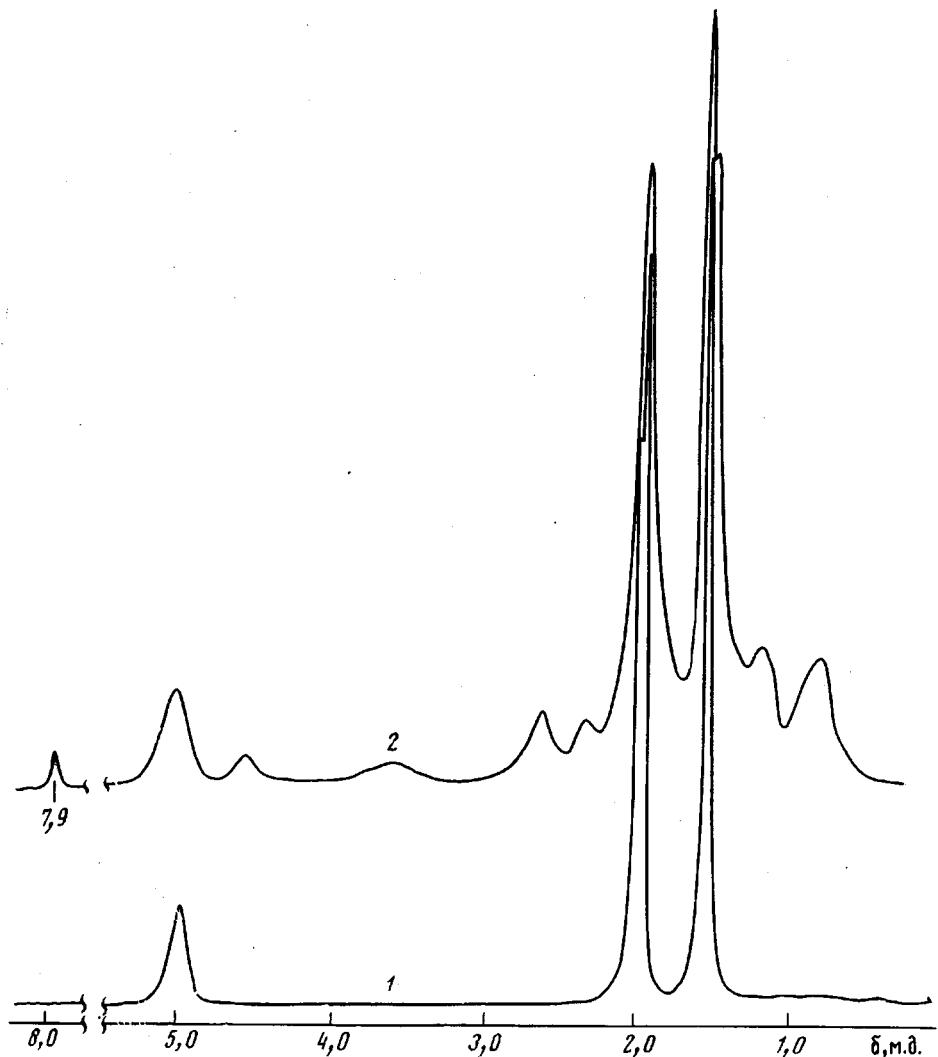


Рис. 3. Спектры ЯМР-¹Н: 5%-ный раствор СКИ-3 в CCl_4 (1) и 5%-ный раствор продукта прогрева СКИ-3 с ГХПК (100 : 10) при 150° (2)

Известно, что амины увеличивают активность полигалоидных соединений при вулканизации [1, 2]. Проведение вулканизации изопреновых каучуков ГХПК в присутствии дифенилгуанидина приводит, согласно полученным ИК-спектрам пленок вулканизатов (рис. 1), к увеличению скорости и степени циклизации макромолекул и присоединения фрагментов ГХПК. Например, если в ИК-спектрах пленок вулканизатов изопреновых каучуков с 10% ГХПК после 60 мин. прогрева еще отсутствуют полосы поглощения связанного ГХПК, то в спектрах пленок вулканизатов с 5%

ГХПК и 2% дифенилгуанидина уже к 30 мин. вулканизации появляются полосы поглощения при 1500 и 1600 см^{-1} (рис. 1).

Если циклизация макромолекул *цис*-1,4-полиизопрена происходит при прогреве с ГХПК, то связывание последнего в виде солей четвертичных оснований должно еще более увеличить интенсивность этого процесса. Полученная нами четвертичная соль пиперидина с ГХПК вообще не сшивает полизопрен: продукты прогрева полизопрена с 10 и 20 вес.ч четвертичной соли пиперидина полностью растворяются в четыреххлористом углероде. В ИК-спектрах наблюдается рост интенсивности полос поглощения при 2853 и 2920 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связей С—Н в $-\text{CH}_2$ -группах (рис. 1). Бутадиен-стирольный каучук этой солью сшивается хорошо. Полученные результаты показывают, что причиной низкой сшивющей активности ГХПК или смеси ГХПК с амином по отношению к изопреновым каучукам является химическая модификация макромолекул *цис*-1,4-полиизопрена: циклизация и изомеризация.

При прогреве СКД с ГХПК химическая модификация СКД выражена значительно меньше (рис. 1). ИК-спектры пленок вулканизатов содержат новые очень слабые полосы поглощения при 1500 и 1600 см^{-1} , обусловленные колебаниями ароматического кольца присоединенных к макромолекулам фрагментов молекул ГХПК, а полосы, характерные для циклизации и изомеризации макромолекул *цис*-1,4-полибутидана, в спектрах отсутствуют.

Разница в химической модификации *цис*-1,4-полиизопрена и *цис*-1,4-полибутидана под действием ГХПК объясняется разной реакционной способностью вторичного и первичного ионов карбония по отношению к соседней двойной связи. Эти ионы появляются при атаке протоном двойных связей в результате катализитического действия HCl, который образуется при реакции ГХПК с α -метиленовыми группами каучука. Предложенное объяснение подтверждается циклизацией *цис*-1,4-полиизопрена при прогреве с четвертичной солью пиперидина с ГХПК, где вообще отсутствует сшивание.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шершнев, В. А. Сиднев, В. В. Глушко, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., *Б14*, 8, 1972.
2. В. А. Шершнев, В. В. Глушко, Б. А. Догадкин, А. И. Курмееева, Каучук и резина, 1972, № 4, стр. 20.
3. Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, «Химия», 1965, стр. 98.
4. И. А. Тугорский, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., *А12*, 590, 1970.

УДК 541.64:536.7:532.77

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-ХЛОРИСТИРОЛА

A. A. Tager, T. V. Ikanina

В последние годы было показано существенное влияние термодинамического качества растворителя на время релаксации растворов полимеров [1–5], что объясняется различной подвижностью макромолекул, их отрезков [3], а также более крупных надмолекулярных структур [1–2].