

изменения параметров p_0 и q_0 , мы получили полное подтверждение сделанного нами ранее предположения [9] о взаимосвязи термостойкости полиэфиров и способности их к спшиванию в процессе деструкции.

Величину \bar{M}_c , определяющую плотность полимерной сетки, вычисляли по формуле

$$\bar{M}_c = \frac{\bar{M}_w(S+S^b)}{2(1+S)} \quad (3)$$

Критерием оценки степени спшивания было выбрано отношение \bar{M}_w/\bar{M}_c , называемое коэффициентом спшивания [10], тогда величину $\bar{M}_w/\bar{M}_c - 1 = \delta$ в первом приближении можно считать количеством спшивок, приходящихся на одну макромолекулу. Значения параметра δ (рис. 4) растут с увеличением прогрева для всех исследованных полимеров. Линейный характер зависимости величины δ от времени прогрева указывает на статистический характер образования поперечных связей.

Количественный анализ термодеструкции полиэфиров и способности их к спшиванию при термообработке в вакууме свидетельствует об одинаковом влиянии химического строения бисфенольных фрагментов на эти процессы. Количество поперечных связей, образующихся в процессе термодеструкции полиэфиров в вакууме, и их термическая устойчивость связаны с активностью радикалов, образующихся при термораспаде боковых заместителей, которые способствуют образованию щитовых структур, увеличивающих общую устойчивость полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 7, 1981, 1965.
2. С.-С. А. Павлова, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1970.
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, А. А. Кульков, Высокомолек. соед., A14, 2545, 1972.
4. A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249, 367, 1959.
5. C. V. Stephenson, B. C. Moses, R. F. Burks, W. C. Coburn, W. S. Wicloox, J. Polymer Sci., 55, 465, 1961.
6. C. V. Stephenson, W. S. Wicloox, J. Polymer Sci., A1, 274, 1963.
7. И. В. Журавлева, В. В. Родз, Высокомолек. соед., A10, 569, 1968.
8. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 57, 1969.
9. В. М. Лактионов, И. В. Журавлева, С.-С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, С. Н. Салазкин, С. В. Виноградова, А. А. Кульков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 330, 1976.
10. Э. Е. Сайд-Галиев, Итоги науки и техники. Химия и технол. высокомолек. соед., вып. 4, ВИНТИ, 1973, стр. 104.

УДК 541.64:539.199:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

Сапрыгин В. Н., Коварский А. Л.

Многокомпонентные системы на основе хорошо известных и подробно изученных полимеров часто обладают высокими физико-химическими и механическими показателями. Свойства таких систем во многом определяются их молекуллярной динамикой и микроструктурой, которые в свою очередь зависят от соотношения компонентов и их совместимости. В настоящее время известно всего лишь несколько совместимых систем, одной из которых является смесь ПВХ с бутадиенитрильным каучуком [1, 2]. Структуру этой системы исследовали методом ЯМР [3] дифференциаль-но-сканирующей калориметрии [4], оптической и электронной микроско-

пии и ДТА [5]. Результаты этих исследований позволяют сделать вывод о том, что совместимость компонентов этой системы зависит от их концентрации, содержания нитрильных групп в каучуке и от способа приготовления смеси.

В настоящей работе изучали молекулярную подвижность смесей ПВХ с каучуками СКН-18 и СКН-40 методом парамагнитного зонда [6, 7]. В основе метода лежит определение частот вращательного движения парамагнитных частиц — стабильных нитроксильных радикалов, введенных в полимерную матрицу. Информацию о вращательной подвижности радикалов-зондов получают из анализа спектров ЭПР. Метод парамагнитного зонда неоднократно использовали для изучения двухкомпонентных систем [6, 8]. Ширина линий и форма спектра ЭПР радикала-зонда зависит от интенсивности сегментальных движений в полимере. В случае, когда в образце имеются участки, отличающиеся молекулярной подвижностью, спектр ЭПР зонда представляет собой суперпозицию линий различной ширины. Таким образом, на основании данных о молекулярной динамике, полученных методом зонда, можно сделать вывод о структуре (микронеоднородности) данной системы.

Каучуки очищали метанолом в аппарате Сокслета в течение ~40 час.; ПВХ очищали переосаждением метанолом из раствора в циклогексаноне. Смеси готовили в растворе метилэтилкетона с последующей сушкой в вакууме (10^{-2} torr) в течение нескольких суток с повышением температуры до 60° (до постоянной массы).

Зондом в работе служил стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметилшиперидин-1-оксила. Радикал вводили в образцы из раствора, а также сорбцией паром радикала твердыми полимерами. Концентрация парамагнитных частиц в образцах составляла 10^{-3} – 10^{-4} моль/л. Равномерное распределение радикалов по образцу достигали прогреванием пленок при 60° в течение нескольких часов до прекращения изменений в спектрах ЭПР.

Спектры ЭПР записывали в широком интервале температур на спектрометре ЭПР-В ИХФ АН СССР. Времена корреляции вращения зонда τ рассчитывали в интервале $10^{-11} < \tau < 10^{-7}$ по формулам, приведенным в работах [6, 7].

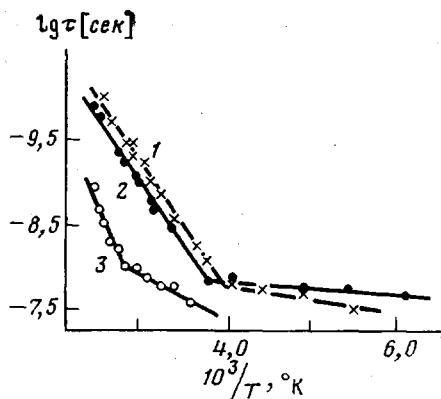


Рис. 1. Зависимость $lg \tau$ от $1/T$ для вращения зонда в СКН-18 (1), СКН-40 (2) и ПВХ (3)

гро зонда T_c и другими методами T_c^* , приведено ниже

Полимер	ПВХ	СКН-18	СКН-40
T_c , °C	80	-26	-11
T_c^* , °C	80*	-	-18**

Из этих данных и рис. 1 видно, что индивидуальные компоненты смесей (ПВХ и каучук) резко отличаются по молекулярной подвижности. Кроме того, с увеличением содержания нитрильных групп в каучуке подвижность цепей падает. Об этом свидетельствуют большие времена корреляции вращения зонда и более высокие значения T_c в СКН-40, чем в СКН-18. Эффективные энергии активации вращения зонда (таблица) составляют 8–10 ккал/моль в области выше T_c и близки для всех изученных полимеров.

* По данным метода диэлектрической релаксации [8, 9].

** По данным метода дифференциальной сканирующей калориметрии [3].

В области низких температур величины E существенно ниже; они различаются для разных полимеров и лежат в интервале 0,5–2,3 ккал/моль. Возможной причиной различий в значениях E выше и ниже T_c является изменение характера взаимодействий радикала с матрицей, определяющих динамику зонда, при переходе через T_c . В высокоэластической области подвижность зонда тесно связана с движением окружающих сегментов полимерной цепи, и величина E близка к энергии активации сегменталь-

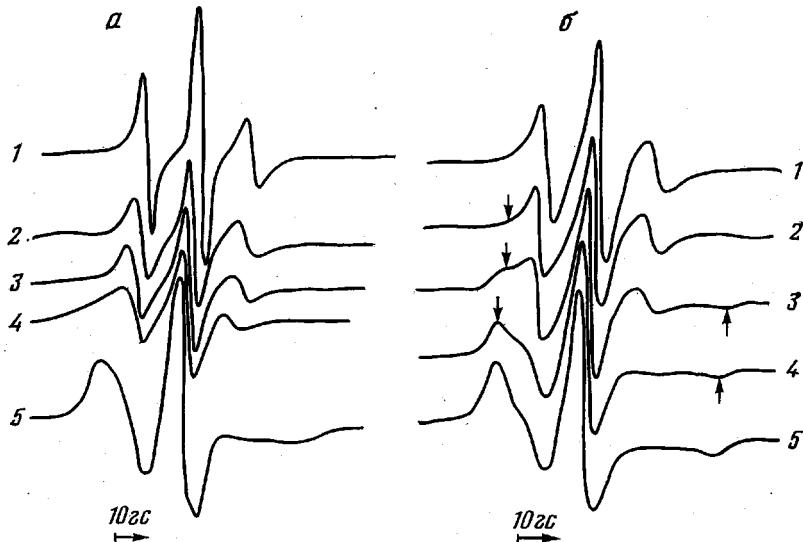


Рис. 2. Спектры ЭПР зонда в смесях ПВХ – СКН-40 (а) и ПВХ – СКН-18 (б). Содержание ПВХ в смесях 1 – 0, 2 – 30, 3 – 50, 4 – 70, 5 – 100% при 60°. Стрелками указаны линии «медленно вращающихся» радикалов

ного движения полимеров [6]. При низких температурах эта связь разрывается и существенное влияние на величину τ оказывают размеры дефектов, обусловленных рыхлостью упаковки полимерных цепей ниже T_c . В связи с этим изменяется температурный коэффициент вращательной подвижности зонда [10, 11].

Спектры ЭПР радикала-зонда в смесях с различным содержанием компонентов приведены на рис. 2. Наблюдаются резкие различия в форме спектров для смесей ПВХ – СКН-40 и ПВХ – СКН-18 при одинаковом составе. Экспериментальные спектры радикала-зонда в смесях ПВХ – СКН-40 близки к теоретическим, полученным в приближении одного времени корреляции [12]. Спектры ЭПР зонда в системе ПВХ – СКН-18 являются сложными. Сопоставление наблюдаемых спектров с теоретическими [11] показало, что они представляют собой суперпозицию спектров радикалов, врачаю-

**Энергии активации и предэкспоненциальные множители для смесей
с различным соотношением компонентов в областях выше
 T_c (τ_0 и E) и ниже T_c (τ'_0 и E')**

Состав смеси, %		$\tau_0 \cdot 10^{16}$	$E \pm 1$, ккал/моль	$\tau'_0 \cdot 10^3$	E' , ккал/моль
ПВХ	СКН-40				
100	0	3,7	10,4	0,35	$2,3 \pm 0,2$
0	100	3,9	9,2	4,7	$0,53 \pm 0,05$
30	70	0,79	9,2	1,6	$1,2 \pm 0,1$
50	50	0,17	10,2	0,55	$1,7 \pm 0,2$
70	30	0,36	10,4	0,51	$1,7 \pm 0,2$
СКН-18		1,7	8,3	3,3	$0,76 \pm 0,05$

щихся с различными временами корреляции. Существование широкого набора времен корреляции вращения зонда в системе ПВХ-СКН-18 показывает, что эта система микронеоднородна. Эта микронеоднородность проявляется в широкой области составов (метод дает надежную информацию о неоднородности в случае, когда концентрация более «жесткого» из компонентов не менее 30%, а более подвижного не менее 5%). Отсутствие широкого распределения по τ в системе ПВХ - СКН-40 свидетельствует

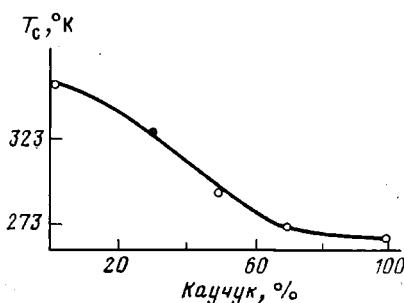


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость T_c системы ПВХ - СКН-40 от состава

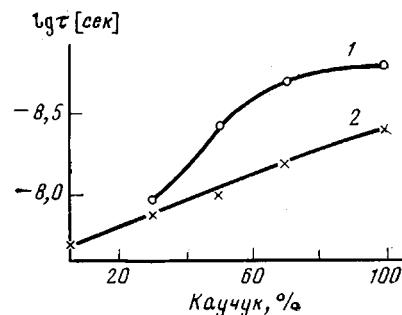


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $lg \tau$ вращения зонда в областях каучука от состава смеси ПВХ - СКН-18 при 60° (1). Для сравнения приведена зависимость $lg \tau$ от состава однофазной системы ПВХ - СКН-40 (2)

о ее однородности. Таким образом, нитрильный каучук совмещается с ПВХ лишь при достаточно высоком содержании в нем нитрильных групп.

Молекулярная подвижность в смеси ПВХ - СКН-40 возрастает с увеличением содержания каучука. Об этом свидетельствует зависимость температуры стеклования, определенной по перегибам на температурных зависимостях $lg \tau$ от $1/T$ от состава смеси (рис. 3).

Для прогнозирования свойств двухфазных смесей полимеров важным является вопрос о том, происходит ли взаимная модификация компонентов в системе. Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо провести анализ зависимости времени корреляции вращения зонда в одной из фаз двухкомпонентной системы от ее состава. С этой целью экспериментальные спектры системы ПВХ-СКН-18 были разделены на составляющие компоненты, соответствующие спектрам зонда в микрофазах ПВХ и СКН-18. На рис. 4 представлена зависимость $lg \tau$ зонда, находящегося в участках каучука, от состава смеси. На этом же рисунке для сравнения показана аналогичная зависимость для системы ПВХ - СКН-40. Видно, что с увеличением содержания ПВХ в системе молекулярная подвижность в участках каучука падает. Этот результат дает основание полагать, что происходит частичная взаимная модификация компонентов смеси. К сожалению, полученные данные не позволяют однозначно ответить на вопрос, является ли эта модификация результатом образования диффузных слоев на границе раздела фаз или происходит ограниченное растворение одного компонента в другом.

Таким образом, результаты, полученные методом парамагнитного зонда, показывают, что смеси ПВХ-СКН-40, приготовленные из раствора, совместимы в широком диапазоне составов. ПВХ и СКН-18 образуют микрогетерогенную систему с модифицированными областями индивидуальных компонентов.

Авторы благодарны А. М. Вассерману за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Krause, J. Macromol. Sci., C7, 251, 1972.
2. В. Н. Кулезнев, В сб. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974, стр. 10.
3. Х. Г. Миндяров, Ю. В. Зеленев, В сб. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах, под ред. В. С. Постникова, «Наука», 1972.
4. V. R. Landi, J. Appl. Polymer Sci., Appl. Polymer Simp., 25, 223, 1974.
5. J. W. Horwath, W. A. Wilson, M. S. Lundstrom, J. R. Purdon, J. Appl. Polymer Sci., Appl. Polymer Simp., 7, 95, 1968.
6. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, В сб. Успехи химии и физики полимеров, под ред. З. А. Роговина, «Химия», 1973, стр. 31.
7. А. Н. Кузнецов, Метод спинового зонда, «Наука», 1976.
8. Т. А. Александрова, А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., B18, 322, 1976.
9. N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids, London. «Wiley», 1967.
10. A. L. Kovarskii, J. Plaček, F. Szöcs, Polymer, 19, 1137, 1978.
11. А. М. Вассерман, И. И. Барашкова, Л. Л. Ясина, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., A19, 2083, 1977.
12. Л. И. Анциферова, А. М. Вассерман, А. Н. Иванова, В. Л. Лившиц, Н. С. Неземец, Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов, «Наука», 1977.

УДК 541.64:539.2:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СТРУКТУРИРОВАНИЯ УРЕТАНОВЫХ КАУЧУКОВ АЛКИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Крупеникова Е. К., Динзбург Б. Н.

Галогенметилированные алкилфенолформальдегидные смолы широко используются для вулканизации непредельных каучуков. Возникновение пространственной сетки в этом случае происходит за счет взаимодействия смолы по двойным связям или с α -метиленовым водородом молекул каучука [1].

Нами показана возможность использования галогенметилированных *n*-алкилзамещенных фенолформальдегидных олигомеров для вулканизации насыщенных уретановых каучуков [2]. Вулканизация указанными соединениями позволяет получить вулканизаты, обладающие высокими техническими свойствами [3], термостойкостью [4], малой скоростью и глубиной кристаллизации [5].

Вследствие предельной насыщенности молекул механизм сшивания уретанового каучука отличается от механизма вулканизации обычных углеводородных каучуков.

Целью настоящей работы являлось исследование механизма вулканизации уретановых каучуков насыщенной структуры галогенметилированной *n*-алкилзамещенной фенольформальдегидной смолой (АФФС).

Для исследования выбраны уретановый каучук СКУ-8А, синтезированный на основе полиэтиленгликольадипината, 1,4-бутандиола и 2,4-толуилендиизоцианата, и его модельное соединение метил-N-фенилуретан. Вулканизацию осуществляли бромметилированной *n*-трет.бутилфенолформальдегидной смолой (фенофор ББ), с содержанием брома 1% и метиольных групп 10,4%.

Для проведения исследований каучук очищали растворением в ДМФ с последующим осаждением этанолом с водой в соотношении 3 : 7. Смолу перекристаллизовывали из смеси хлороформа и петролейного эфира в соотношении 1 : 1. Вулканизаты в виде тонких пленок получали прогреванием в электропрессе при $160 \pm 5^\circ$.

ИК-спектры исходных продуктов, смесей и вулканизатов снимали на спектрофотометре UR-10 в тонких пленках и в таблетках с КВг. Интенсивность исследуемых полос сравнивали методом базовой линии с использованием внутреннего эталона (полоса при 1610 см^{-1} характеризует колебания бензольного кольца).