

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов В. Д., Соколов Л. Б., Савинов В. М., Кудим Т. В., Соколова Д. Ф., Ушакова А. Г., Кузнецов Г. А., Медведь С. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 9, с. 1978.
2. Соколова Д. Ф., Соколов Л. Б., Герасимов В. Д. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 8, с. 580.
3. Фоменко Л. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975. 186 с.
4. Волынская А. В., Годовский Ю. К., Папков В. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 1059.
5. Газер А. А., Бессонов Ю. С., Сивкова Е. Я., Ануфриев В. А., Выгодский Я. С., Салазкин С. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2136.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
30.VI.1981

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДАМИ ^{13}C И ^1H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А., Зыкова В. В.,
Суханов П. П., Нефедьев Е. С., Шляхтер Р. А.

Разветвленность и среднечисленная функциональность полисульфидных олигомеров (ПСО) оказывает большое влияние на формирование полимерной сетки в процессе отверждения олигомера [1, 2]. Известно [3], что плотность разветвленности определяет кинетические закономерности процесса отверждения и густоту вулканизационной сетки, а распределение разветвлений по цепи полимера — регулярность этой сетки, а следовательно, физико-механические свойства вулканизатов. Поэтому для получения разветвленных ПСО при их синтезе вводят различное количество разветвляющего агента — 1,2,3-трихлорпропана (ТХП), обычно 0,5—2,0 мол. %. Принято считать, что ТХП позволяет получать олигомеры, обладающие длинноцепочечными разветвлениями, однако строение олигомеров, полученных с различными количествами ТХП, в литературе не обсуждалось.

В работе использовали полисульфидные олигомеры, синтезированные общепринятым способом [4], их характеристики, найденные по известным методикам [5], приведены в табл. 1.

Спектры ЯМР высокого разрешения записывали на ЯМР-спектрометре WP-80, химические сдвиги ядер ^1H , ^{13}C указаны в м. д. относительно $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, методика записи спектров приведена в работе [6].

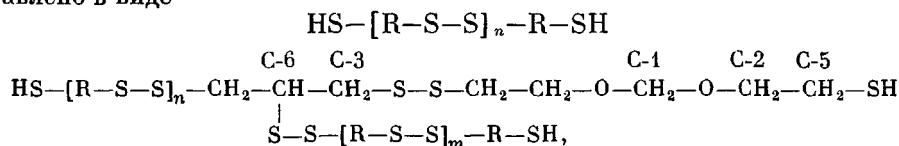
Для исследования строения разветвленных ПСО впервые использовали метод ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H и ^{13}C . Если в ПМР-спектрах можно четко фиксировать химические сдвиги протоносодержащих групп неразветвленного полимера и проводить их количественное сравнение, то спектроскопия на ядрах ^{13}C позволяет видеть точки разветвления и делать некоторые выводы о длине разветвленного фрагмента.

Таблица 1

Характеристики исследованных полисульфидных олигомеров

Количество ТХП, мол. %	\bar{M}_n	Вязкость при 25°, Па·с	Содержание общей серы, %		n_D^{20}
			найдено	вычислено	
0,5	1430	11,5	39,4	38,7	1,5700
1,0	1210	8,7	39,5	38,8	1,5698
1,5	1550	15,0	39,3	38,9	1,5725
2,0	1500	10,8	39,5	39,0	1,5709
2,5	1640	11,9	40,1	39,2	1,5724
3,0	1550	10,5	40,4	39,3	1,5718
5,0	1400	18,2	40,8	39,9	1,5722

На рис. 1 приведены спектры ЯМР ^{13}C линейного и разветвленных ПСО. Строение линейного и разветвленного олигомеров может быть представлено в виде



где $\text{R}=-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Ниже приведены химические сдвиги и соответствующие им фрагменты структуры линейных и разветвленных ПСО.

Атом углерода, №	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Функциональная группа	OCH ₂ O	OCH ₂	CH ₂ S	—CH ₂ —CH—CH ₂ —	CH ₂ SH	—CH—
$\delta^{13}\text{C}$	96	65	39	70	23	91

Резонансные сигналы ядер углерода с хим. сдвигами 39 (C-3), 65 (C-2) и 96 м.д. (C-1) относятся для всех исследованных олигомеров к группам CH₂S, OCH₂ и OCH₂O соответственно. С увеличением количества вводимого ТХП, начиная с 3 мол. %, в спектрах ЯМР появляются менее интенсивные сигналы ядер углерода C-5, C-4 и C-6 с соответствующими сдвигами 23, 70 и 91 м.д. Возникновение новых сигналов свидетельствует о том, что при увеличении содержания ТХП в цепи олигомера появляются дополнительные центры разветвления.

Согласно лит. данным [7], в большинстве случаев наличие разветвлений должно приводить к смещению сигнала в слабые поля. Так, например, α - и β -замещение в алкильных радикалах насыщенных углеводородов вызывает смещение сигнала в слабые поля на 9 м.д. [7].

Сигнал с хим. сдвигом $\delta=70$ м.д. можно отнести к третичному углеродному атому, когда одним из заместителей является атом хлора во C-4

фрагменте $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$. Так, например [8], в хлористом этиле сигнал углерода групп CH₂ характеризуется величиной $\delta=40$ м.д., тогда как увеличение длины цепочки и введение метильных группировок приводит к значительному сдвигу в слабые поля в ряду хлористый этил, хлористый

пропил Cl—CH₂—CH₂—CH₃ ($\delta=46$ м.д.), хлористый изопропил $\begin{array}{c} \text{ClCH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ($\delta=66,7$ м.д.).

Сигнал от ядер углерода C-5 со сдвигом 23 м.д. следует отнести к группам CH₂—SH на концах длинноцепочечных разветвлений, поскольку в

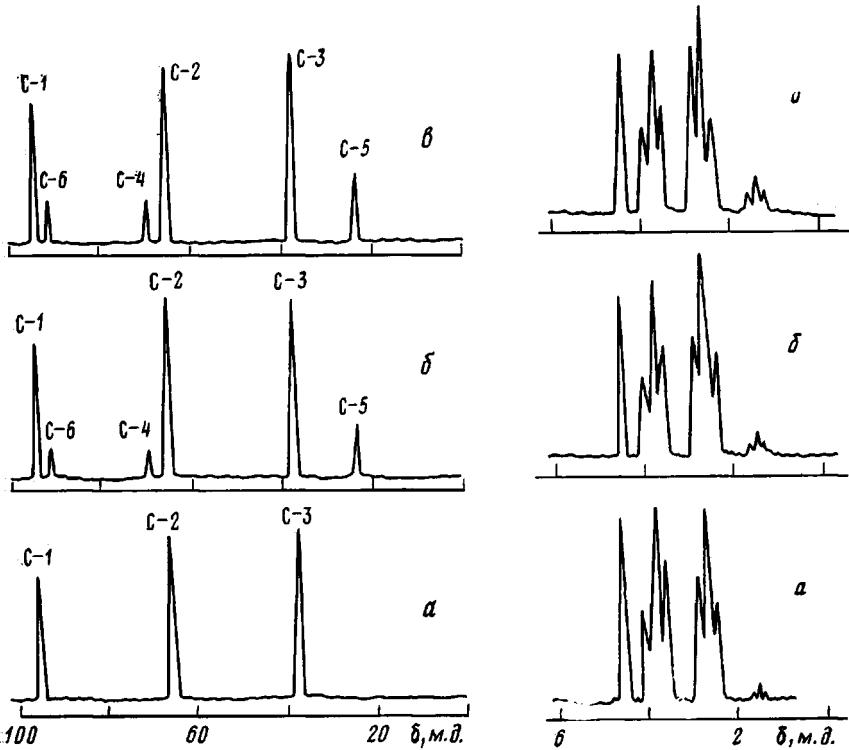
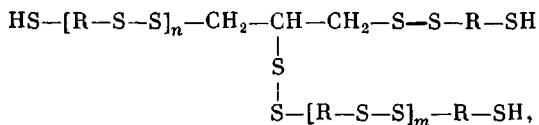


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C линейного (a) и разветвленных (b , c) ПСО при содержании ТХП 3 (b) и 5 мол.% (c)

Рис. 2. Спектры ПМР линейного (а) и разветвленных (б, в) ПСО при содержании ТХП 3 (б) и 5 мол.-% (в)

меркаптане $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ химический сдвиг конечного звена характеризуется величиной $\delta=24,6$ м.д. [8].

Появление в спектрах сигнала ядер углерода С-6 со сдвигом до 91 м.д. обусловлено образованием в цепи олигомеров длиноцепочечного разветвления и влиянием двух атомов серы, с которых начинается разветвление олигомерной цепи, т. е. в этом случае имеются макромолекулы следующего строения:



где $R = -CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-$.

С увеличением содержания ТХП должно возрастать и количество метиленовых групп с $\delta=23$ м.д. Поэтому сигнал от этих групп в спектрах ЯМР ^{13}C должен вести себя так же, как и сигнал от ядер углерода, дающих разветвление при увеличении концентрации ТХП. Действительно, интенсивность сигнала C-5 в спектрах возрастает пропорционально количеству введенного ТХП в олигомерную цепь ПСО.

На рис. 2 приведены спектры ПМР линейного и разветвленных ПСО. Параметры спектров ПМР исследованных олигомеров приведены ниже.

Тип группы	SH	SCH ₂	OCH ₂	OCH ₂ O
δ, м. д.	1,55	2,65	3,75	4,53

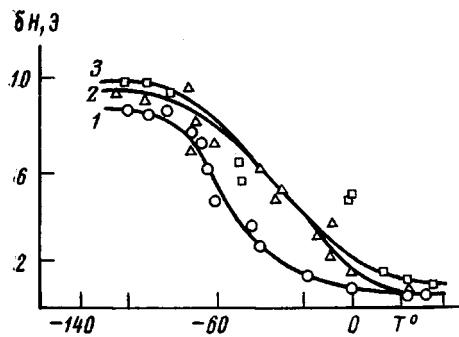


Рис. 3. Температурная зависимость ширины линии ЯМР ПСО при содержании ТХП 0 (1), 2 (2) и 5 мол.% (3)

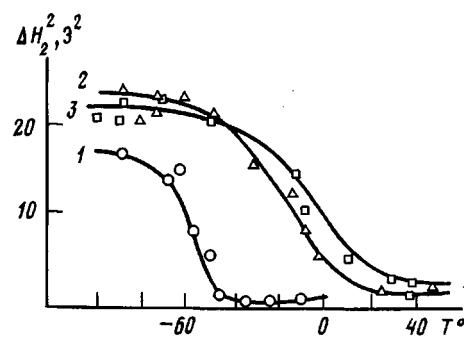


Рис. 4. Температурная зависимость второго момента линии ЯМР ПСО при содержании ТХП 0 (1), 2 (2) и 5 мол.% (3)

Из данных ЯМР-спектров следует, что содержание групп SH и SCH₂ с увеличением количества вводимого ТХП в цепь олигомера возрастает, хотя количество групп SH не определяется количеством вводимого ТХП, а зависит только от глубины расщепления.

На рис. 3 приведены температурные зависимости ширины линии по-глощения ЯМР бифункционального и разветвленного олигомеров. Из анализа параметров спектров ЯМР видно, что введение трифункционального мономера приводит к смещению температурных зависимостей в область высоких температур. Увеличение температуры стеклования олигомера, а также более растянутый переход из эластического состояния в стеклообразное свидетельствуют о том, что с ростом разветвленности олигомеров затрудняются движения макромолекул, поэтому их интенсивное движение, ведущее к сужению линии ЯМР, начинается при более высоких температурах.

Влияние ТХП сильнее сказывается на изменении второго момента линии ЯМР, поскольку он является более чувствительным к структурным

Таблица 2

Влияние количества ТХП при синтезе олигомера на степень превращения функциональных групп *w*

Тип вулканизующего агента	Количество ТХП, мол. %	<i>v · 10⁴</i> моль/см³ *		<i>w</i> , %
		найдено	вычислено	
Na ₂ Cr ₂ O ₇	0,5	0,57	0,53	93,0
	1,0	1,15	0,56	48,6
	1,5	1,73	0,85	49,0
	2,0	2,30	0,88	38,0
	2,5	2,88	1,04	36,0
	3,0	3,46	1,09	31,5
	5,0	5,80	0,90	15,5
MnO ₂ в виде пасты № 9	0,5	0,57	0,56	99,0
	1,0	1,15	0,81	71,0
	1,5	1,73	1,04	60,0
	2,0	2,30	1,14	49,0
MnO ₂	2,5	2,88	1,32	46,0
	3,0	3,46	1,35	39,0
	5,0	5,80	1,24	21,4

* Плотность сетки химических связей *v* определяли по равновесному модулю сжатия набухших ненаполненных вулканизатов.

изменениям в полимере. Как видно из рис. 4, основные различия существуют между линейным и разветвленным олигомерами, в то же время увеличение количества ТХП практически не влияет на вид температурных зависимостей.

Таким образом, установлено, что в полисульфидных олигомерах не весь ТХП участвует в образовании длинноцепочечных разветвлений, как это принято считать. Наличие вторичного атома хлора в молекуле ТХП, обладающего, видимо, меньшей реакционной способностью, чем первичные атомы, приводит к некоторому снижению степени разветвленности олигомеров по сравнению с теоретическими значениями и к наличию в цепи олигомеров фрагментов, содержащих атомы хлора. С увеличением количества ТХП в смеси мономеров возрастает роль таких групп. Увеличение содержания вторичных атомов хлора в полимере с возрастанием количества ТХП, использованного при синтезе ПСО, может служить одной из причин значительного различия в плотностях сетки химических связей v , рассчитанных теоретически и найденных экспериментально, как это показано в табл. 2 для ненаполненных вулканизатов. Ранее эти различия связывали лишь с кинетическими особенностями процесса вулканизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шляхтер Р. А., Насонова Т. П., Апухтина Н. П., Соколов В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 1, с. 32.
2. Насонова Т. П., Карташева Г. Г., Шляхтер Р. А., Эренбург Е. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 2, с. 77.
3. Аверко-Антонович Л. А., Мухутдинова Т. З. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, вып. 22, с. 20.
4. Апухтина Н. П., Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б. Каучук и резина, 1957, № 6, с. 7.
5. Анализ продуктов производства синтетического каучука/Под ред. Гармонова И. В. М.-Л.: Химия, 1964. 316 с.
6. Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А., Зыкова Т. В., Кирличников П. А., Салахутдинов Р. А. В кн.: Тез. докл. IX Международного симпозиума по химии органических соединений серы. Рига: Изд-во ин-та орган. синтеза АН ЛатвССР, 1980. 242 с.
7. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ЯМР ^{13}C . М.: Мир, 1975, с. 63.
8. V. Formáček, L. Desnoyer. Data Bank ^{13}C . Copyright Bruker Physik, v. 1, 1976, p. 766.

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

Поступила в редакцию
22.II.1982

УДК 541.64:539.2

О ВЛИЯНИИ УДЕЛЬНЫХ КОГЕЗИОННЫХ ЭНЕРГИЙ ПОЛИМЕРА И ПЕНЕТРАНТА НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Гуль В. Е., Балавинцева Е. К.

Селективность проницаемости является важнейшим параметром при оценке возможности использования полимерного материала в качестве мембраны для разделения газов.

Селективность газопроницаемости выражают отношением коэффициентов газопроницаемости [1]. Однако при оценке барьерных свойств полимерных материалов целесообразно использовать коэффициенты дифу-