

**ВРЕМЕНА СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР ^{13}C
РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

Зыкова В. В., Минкин В. С., Салахутдинов Р. А.

Ранее [1] методом ЯМР ^{13}C спектроскопии нами были изучены структуры разветвленных полисульфидных олигомеров (ПСО). С целью получения наиболее полных сведений о структуре исследованных ПСО необходимо проведение количественных измерений основных и разветвленных звеньев. Качественную оценку характера и типов разветвления проводили по спектрам, записанным в условиях управляемой широкополосной развязки. Измерения времен спин-решеточной релаксации T_1 отдельных ядер углерода необходимы для выбора времени задержки $5T_1$ при съемке спектров данным методом.

В настоящей работе измерены T_1 отдельных углеродов различных групп молекул ПСО с разной степенью разветвленности. В работе использовали ПСО, синтезированные общепринятым способом [2], их ха-

Таблица 1

Характеристики исследованных ПСО

Образец	\overline{M}_n	η при 25°, Па·с	Содержание общей серы, %		n_D^{20}
			найдено	вычислено	
T-1	1430	11,5	39,0	38,7	1,5725
T-2	1640	11,9	40,1	39,2	1,5724
T-3	1600	10,8	39,5	39,0	1,5709
T-4 *	1210	8,7	39,5	38,8	1,5698

* Без разветвляющего агента.

Таблица 2

Времена T_1 отдельных функциональных групп линейной и разветвленной молекулы ПСО, измеренные методами инверсии с последующим восстановлением (верхние значения) и прогрессивного насыщения (нижние значения)

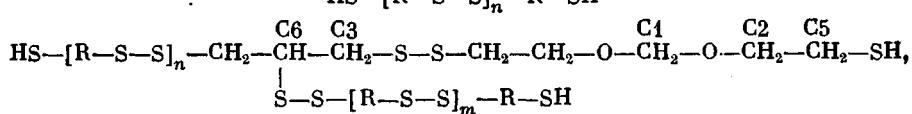
Образец	Времена T_1 (с) функциональных групп					
	C_1 OCH_2O	C_2 OCH_2	C_3 SCH_2	C_4 $-CH-$ Cl	C_5 CH_2-SH	C_6 CH $S-S-$
T-1	0,39 0,43	0,29 0,41	0,53 0,61	0,28 0,39	0,93 1,02	0,31 0,39
T-2	0,48 0,55	0,38 0,48	0,45 0,52	0,31 0,43	0,91 1,00	0,33 0,41
T-3	0,25 0,39	0,29 0,35	0,23 0,35	0,29 0,35	0,85 0,92	0,34 0,4
T-4	0,37 0,42	0,34 0,41	0,41 0,5	—	—	—

рактеристики, найденные по известным методикам [3], приведены в табл. 1. Количество введенного разветвляющего агента 1,2,3-трихлорпропана (**TXII**) во всех образцах составляло 2 мол. %.

Измерения T_1 проводили на импульсном ЯМР-спектрометре WP-80 при 55° , резонансная частота на ^{13}C 20,115 МГц, длительность 90°-ного импульса 8,25 мкс.

Времена T_1 измеряли методами прогрессивного насыщения [4] и инверсии с последующим восстановлением [5]. Для улучшения отношения сигнал/шум проводили 100–200 накоплений.

Структура линейного и разветвленного олигомеров может быть представлена в виде



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

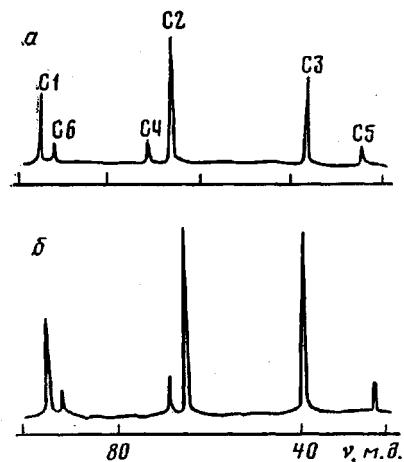
Нами было показано [1], что не весь вводимый TXII участвует в образовании длинноцепочных разветвлений (сигнал углерода C6). Наличие вторичного атома хлора в молекуле TXII приводит к некоторому снижению степени разветвленности олигомеров (сигнала углерода C6) и к наличию в цепи олигомеров фрагментов, содержащих атомы хлора, что приводит к появлению в спектре сигнала ядер углерода C4 (--CHCl--). Резуль-

результаты измерений T_1 приведены в табл. 2.

Знание времени T_1 дало возможность проводить количественные оценки фрагментов $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}-$ в молекулах ПСО по спектрам, записан-



ным в условиях управляемой широкополосной развязки. На рисунке приведены спектры, записанные стандартным образом (*a*) и в условиях управляемой развязки (*b*). Учитывая симметрию молекулы ПСО, сигналы ядер C2 и C3 (групп OH₂— и SCH₂— соответственно) должны иметь оди-

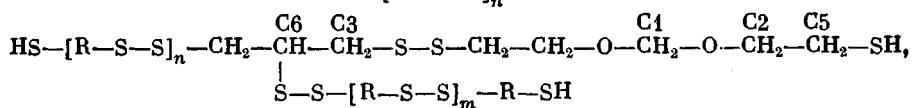
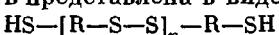


Спектры ЯМР ^{13}C ПСО, записанные стандартным образом (а) и в условиях управляемой широкополосной развязки (б)

Таблица 3

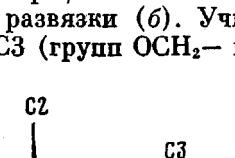
Содержание фрагментов
 --CH-- и --CH--
 $\begin{array}{c} | \\ \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$
в исследованных ПСО

Образец	$(-\text{CH}-)$, % S-S-	$(-\text{CH}-)$, % Cl
T-1	21,9	5,8
T-2	31,6	12
T-3	24,5	5



таты измерений T_1 приведены в табл. 2.

Знание времени T_1 дало возможность проводить количественные оценки фрагментов $-\text{CH}-$ и $-\text{CH}_2-$ в молекулах ПСО по спектрам, записанным в условиях управляемой широкополосной развязки. На рисунке приведены спектры, записанные стандартным образом (а) и в условиях управляемой развязки (б). Учитывая симметрию молекулы ПСО, сигналы ядер C2 и C3 (групп OCH_2- и SCH_2- соответственно) должны иметь одинаковую интенсивность, а сигнал ядра C1 (группы OCH_2O) в 2 раза меньше, поскольку групп OCH_2O в молекуле ПСО в 2 раза меньше. Как видно из рисунка, б, соотношение интегральных интенсивностей $C1 : C2 : C3 = 1 : 2 : 2$ отличается от соотношения интенсивностей $C1 : C2 : C3 = 1 : 1,8 : 1,4$ в спектре молекулы ПСО, записанном в стандартных условиях (рисунок, а).



Таким образом, по полученным спектрам можно проводить количественный анализ содержания фрагментов $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}-$. Используя выше-

приведенные методики, количественно были измерены содержания фрагментов --CH-- и --CH-- в исследован-
 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{S} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \text{S--S--} \end{array}$
ных ПСО. Полученные данные приве-
дены в табл. 3.

Количество разветвленных фрагментов измерено относительно общего числа линейных макромолекул, т. е. во второй графе таблицы приведено процентное содержание разветвленных макромолекул жидкого тиокола. Содержание фрагментов $\text{—CH}_2\text{—}$, полученное относительно введенного

Cl

го ТХП, в исследованных образцах колеблется в пределах от 6 до 12%. Последнее может оказать влияние на кинетику вулканизации и структуру вулканизаторов ПСО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А., Зыкова В. В., Суханов П. П., Нефедьев Е. С., Шляхтер Р. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 712.
2. Апухтина Н. П., Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б. Каучук и резина, 1957, № 6, с. 7.
3. Гармонов И. В. Анализ продуктов производства синтетического каучука. М.-Л.: Химия, 1964, с. 316.
4. Freedman Ray, Hill H. D. D. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 4, p. 3367.
5. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973, с. 43.

Казанский химико-технологический
институт имени С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20.V.1983:

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПЛАВОВ ПОЛИСТИРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЖНЫМ ОЛИГОЭФИРОМ

Гук А.Ф., Морозов А.С., Мальцев В.В.,
Сахарова Е.М., Антонова Л.А.

Постоянное расширение области применения полимерных материалов диктует необходимость создания материалов, обладающих разнообразными свойствами. Эта задача не всегда выполнима при синтезе полимеров. В последнее время широко развивается новое направление — создание и изучение полимерных композиций с целью получения материалов, отвечающих современным требованиям.

Изучению композиций из несмешивающихся полимеров, полимеров с низкомолекулярными либо олигомерными добавками, их реологии, фазовому составу, структурным особенностям и т. д. посвящен ряд работ [1—5].

В этой связи представляло интерес изучение реологических характеристик ПС, модифицированного сложным олигогэфиром, возможности повышения текучести расплава полимера и улучшения его эксплуатационных параметров. Такая задача тем более актуальна, что интервал температур, в котором ведется переработка ПС (200—280°), лежит выше температурного предела (190°), ниже которого маловероятны процессы термоокислительной деструкции. Эти процессы, сопровождающиеся выделением ряда низкомолекулярных соединений, подчас весьма токсичных, приводят к загрязнению воздушной среды при производстве и эксплуатации изделий из ПС [6].

Модификацией ПС олигогэфиром удалось добиться снижения концентрации стирола в массе полимера и соответственно улучшить санитарно-химические характеристики изделий.

В настоящей работе в качестве модификатора ПС использовали олигогэфир, обладающий ограниченной совместимостью с полимером — диокти-