

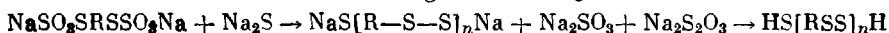
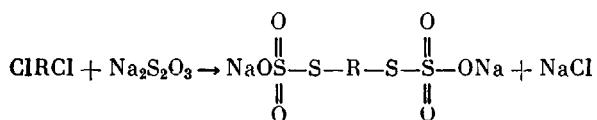
УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ

**Нефедьев Е. С., Павельева Н. П., Аверко-Антонович Л. А.,
Ильясов А. В., Исмаев И. Э., Иоффе Д. С.**

Методом ЯМР ^1H и ^{13}C изучена структура полисульфидных олигомеров, полученных различными методами. В олигомерах, синтезированных через органические дитиосульфаты, содержание циклических продуктов выше, чем в промышленном образце. Показано отрицательное влияние циклов на комплекс свойств вулканизаторов.

В основе одного из известных методов синтеза полисульфидных олигомеров лежит образование органических дитиосульфатов и последующий их перевод в дисульфидные олигомеры, например, под действием сульфида натрия



Синтез органических дитиосульфатов был впервые описан Бунте [1], впоследствии был изучен механизм образования полимера и влияние условий синтеза на выход образующихся продуктов [2]. Однако отсутствуют какие-либо сведения о структуре образующихся полимеров.

При синтезе полисульфидных олигомеров классическим методом путем восстановительного расщепления высокомолекулярных полисульфидов, полученных при взаимодействии органических дихлоридов с дисульфидами щелочных металлов, возможно образование циклических молекул наряду с линейными [3].

В работе изучали полисульфидные олигомеры, полученные тиосульфатным [1] и промышленным способами. В качестве основного мономера применяли 2,2'-дихлордистилформаль, а содержание разветвляющего агента 1,2,3-трихлорпропана варьировалось от 0 до 5 мол. %.

Структуру олигомеров изучали методом ЯМР ^1H и ^{13}C . Спектры записаны на спектрометре WM-250 фирмы «Bruker» на частотах 250, 132 МГц для ядер ^1H и 62,9 МГц для ядер ^{13}C . Для стабилизации резонансных условий применялся CDCl_3 . Хим. сдвиги приведены относительно тетраметилсилина.

С целью улучшения отношения сигнала к шуму в спектрах ^{13}C использовали от 1000 до 10 000 накоплений. Для идентификации сигналов спектры ^{13}C записывали с развязкой и без развязки от протонов, а в случае протонов использовали гомоядерную развязку.

Для установления количества циклических продуктов¹ в изучаемых образцах и идентификации соответствующих этим соединениям сигналов были записаны спектры ЯМР ^1H и ^{13}C полисульфидного олигомера и выделенной циклической фракции со среднечисленной функциональностью, близкой к нулю.

На рис. 1 представлены спектры ЯМР одного из исследуемых образцов полисульфидного олигомера. В табл. 1 приведены хим. сдвиги, относящиеся к соответствующим группам.

¹ Основу циклической части составляют циклические димеры типа, описанных в работе [4].

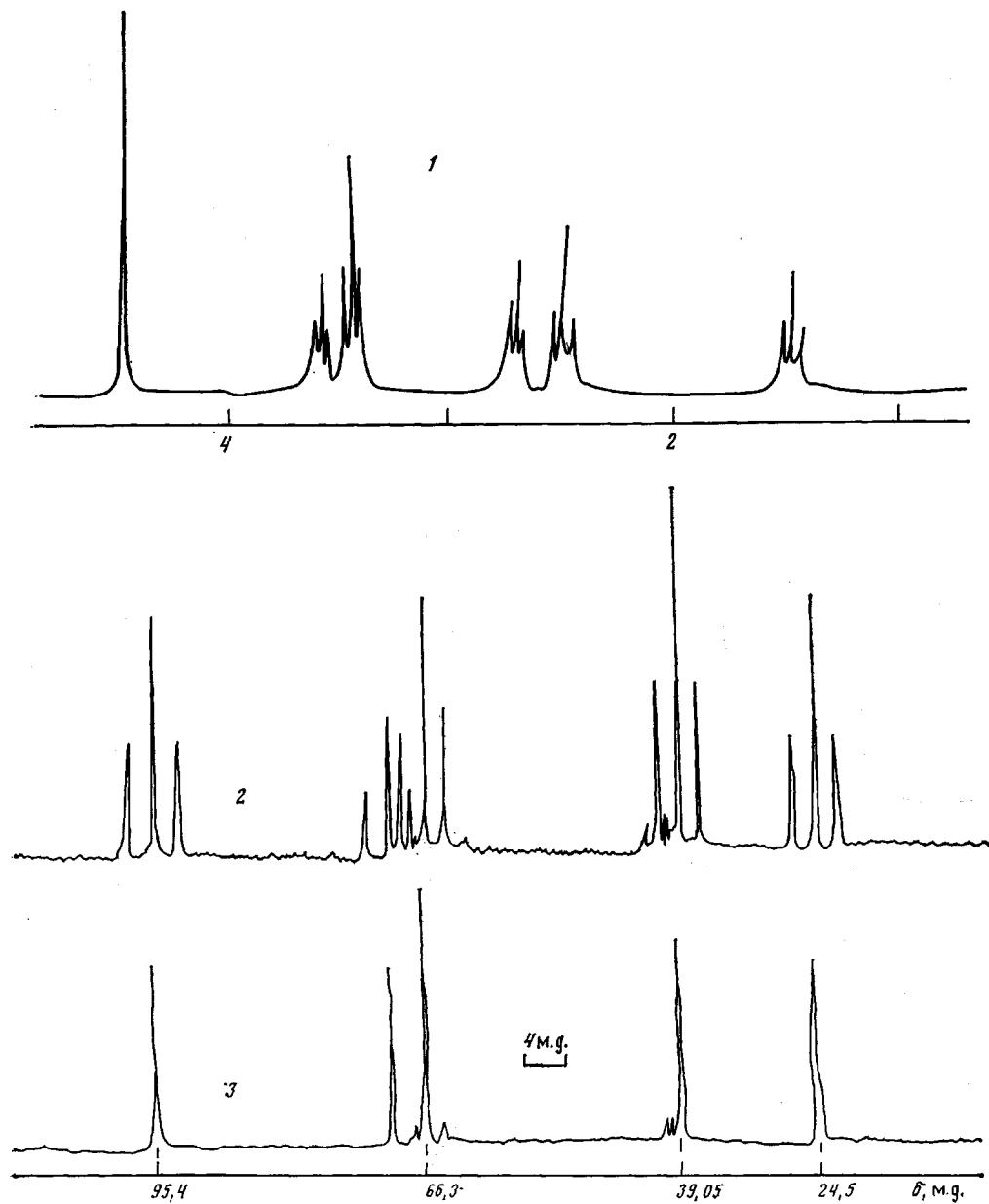
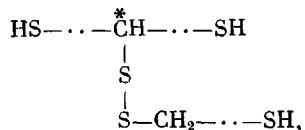


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (1) и ^{13}C (2, 3) полисульфидного олигомера. Спектр 2 записан без подавления взаимодействия ядер углерода и протонов, спектр 3 записан в условиях широкополосной развязки ядер углерода от протонов

Сигналы с величинами хим. сдвигов 67,0 и 40,0 м. д. были отнесены к фрагментам $-\text{OC}\text{H}_2-$ и $-\text{SCH}_2-$ циклических продуктов.

Анализ спектров ЯМР показывает, что полисульфидные олигомеры, полученные различными способами, содержат ассоциаты линейных и циклических молекул. При этом во всех изученных образцах, синтезированных с содержанием разветвляющего агента трихлорпропана от 2 до 5 мол. %, не обнаружен сигнал от ядра углерода, принадлежащий группе



т. е. полученные данные не подтверждают вывода работы [5].

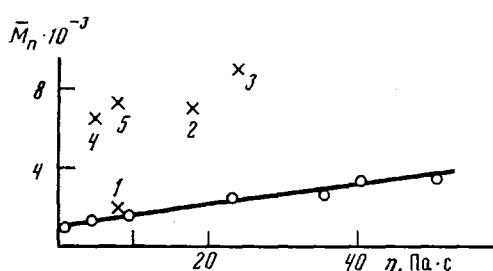


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вязкости полисульфидного олигомера от ММ. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

Рис. 3. Влияние содержания циклических продуктов на сопротивление разрыву σ_p (1) и относительное удлинение вулканизатов L (2)

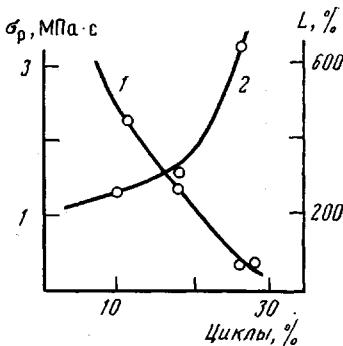


Рис. 3

В табл. 1 приведено содержание циклов, найденное методом ЯМР высокого разрешения для ряда олигомеров, полученных тиосульфатным методом. Значительное содержание циклов приводит к отличию синтезированных образцов от промышленных, для последних известна [3] линейная зависимость вязкости от ММ (рис. 2). Для синтезированных олигомеров эта зависимость не подтверждается.

При термогравиметрическом анализе синтезированных образцов также установлены их принципиальные отличия от промышленных, как по температурам начала потери веса, так и по кинетике выделения газообразных продуктов (табл. 2).

При вулканизации олигомеров по стандартному рецепту (для герметика У-30м) [6] мы установили существование зависимости между прочностными показателями вулканизатов и их относительными удлинениями и содержанием циклов в олигомерах (рис. 3). При этом утверждения об отсутствии влияния циклических продуктов на комплекс свойств герметиков, высказанные ранее в работе [7], не подтвердились. При использова-

Таблица 1

Хим. сдвиги в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C групп в полисульфидных олигомерах

| ЯМР | Хим. сдвиги групп | | | | |
|-----------------|---------------------------------------|--|---|-------------------------------|--------------------------------------|
| | $-\overset{*}{\text{OCH}_2\text{O}}-$ | $\overset{*}{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}}$ | $-\overset{*}{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SS}}-$ | $-\overset{*}{\text{SSCH}_2}$ | $-\overset{*}{\text{CH}_2\text{SH}}$ |
| ^1H | 4,43 | 3,39 | 3,42 | 2,65 | 1,41 |
| ^{13}C | 95,4 | 70,0 | 66,3 | 39,05 | 24,05 |

Примечание. Звездочкой помечена группа, сигнал которой регистрируется.

Таблица 2

Результаты термогравиметрического анализа промышленного (1) и синтезированных тиосульфатным методом (2–5) образцов

| Образец, № | $T^\circ *$ | $k^{**} \cdot 10^2, \text{град}^{-1}$ | Содержание циклов, % |
|------------|-------------|---------------------------------------|----------------------|
| 1 | 200 | 0,74 | 0 |
| 2 | 180 | 1,10 | 10,4 |
| 3 | 80 | 1,20 | 9,5 |
| 4 | 80 | 3,80 | 18 |
| 5 | 80 | 4,30 | 26,5 |

* Температура начала потери веса.

** Константа скорости потери веса.

нии в качестве вулканизующего агента бихромата натрия были получены аналогичные зависимости.

Таким образом, повышение содержания циклических продуктов в полисульфидном олигомере отрицательно влияет на комплекс свойств вулканизаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bunte H. // Ber. 1874. B. 7. S. 646.
2. Milligan B., Svan I. M. // Rev. Pure and Appl. Chem. 1962. V. 12. № 72. P. 72.
3. Насонова Т. П., Шляхтер Р. А., Апухтина Н. П., Церегели И. Ю., Кондратенко Г. П. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 9. С. 635.
4. Шарафутдинова Д. Р., Ефремов Ю. Я., Иоффе Д. С., Гурылева А. А., Тейтельbaum Б. Я. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 334.
5. Зыкова В. В., Минкин В. С., Салахутдинов Р. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 308.
6. Смычкова Р. А., Котлярова С. В. Справочное пособие по герметикам на основе каучуков. М., 1976. С. 71.
7. Насонова Т. П., Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б., Апухтина Н. П., Зевакин И. А. // Синтез и физикохимия полимеров. Вып. 11. Киев, 1973. С. 60.

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

Поступила в редакцию
2.X 1986.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF POLYSULFIDE OLIGOMERS ON VULCANIZATES PROPERTIES

Nefed'ev Ye. S., Pavel'eva N. P., Averko-Antonovich L. A.,
Il'yasov A. V., Ismaev I. E., Ioffe D. S.

Summary

The structure of polysulfide oligomers obtained by various methods has been studied by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. In oligomers synthesized through intermediate organic dithiosulfates the content of cyclic products is higher than in commercial samples. The negative effect of cycles on vulcanizates properties is shown.