

ВЛИЯНИЕ СШИВАНИЯ НА ФРАГМЕНТАРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ЧИС-ПОЛИБУТАДИЕНА

Басаев А. Р., Буданов Н. А., Соловьев М. Е.,
Шапиро Ю. Е.

Известно, что частота локальных движений в эластомерах снижается при сшивании. Об этом свидетельствуют многие косвенные данные, такие как увеличение T_1 после вулканизации [1], смещение переходной области релаксационного спектра в область более низких частот [2], так и непосредственные измерения времени корреляции локальных движений спинондов в сшитых эластомерах [3]. Эти методы позволяют получать информацию о частоте локальных движений, усредненную по всей сетке. Однако сшивание должно в различной мере сказываться на подвижности разных молекулярных группировок. Так, например, в численных экспериментах методом молекулярной динамики [4] показано, что в наибольшей степени снижается подвижность звеньев, непосредственно связанных сшивкой. В работе [5] по уширению линий в спектрах ПМР высокого разрешения было установлено, что в отверженных полиэфирных смолах протоны в группах, образующих узлы сшивки или расположенные рядом с ними, сильно теряют подвижность.

В настоящей работе исследовано влияние на фрагментарную подвижность СКД методом релаксометрии ядер ^{13}C .

Вулканизацию каучука осуществляли тетраметилтиурамдисульфидом в дозировках 5–20 вес. ч на 100 вес. ч СКД с целью получения образцов с разной густотой сетки. Концентрацию поперечных связей определяли методом равновесного набухания в толуоле, используя уравнение Флори – Ренера [6]. Для полного удаления из образцов остатков непрореагированного вулканизующего агента проводили их экстракцию ацетоном.

Спектры ЯМР ^{13}C с широкополосной шумовой развязкой от протонов (ширина полосы 0,9 кГц) получены в режиме фурье-преобразования на спектрометре «Tesla BS-567A» при рабочей частоте 25,142 МГц, ширина 90°-ного импульса составляла 8 мкс, время прослушивания отклика 1,069 с, число сканирований варьировали от 80 до 200 в зависимости от стадии сшивания эластомера. Стабилизацию условий резонанса проводили на ядрахдейтерия D_2O (99,9% обогащения дейтерием) в капилляре диаметром 1 мм, расположенным коаксиально в ампуле диаметром 10 мм, заполненной твердым образцом.

Измерение времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{13}C в твердых вулканизованных и невулканизованных эластомерах проводили методом инверсии с последующим восстановлением, используя импульсную последовательность $180^\circ - \tau - 90^\circ - T$. Величины τ варьировали от T до 0,1 с, а T выбирали более $5T_1$ для полной релаксации ядер. Значение T_1 рассчитывали методом наименьших квадратов на основании зависимости амплитуды индуцированного сигнала после 90°-ного импульса от времени задержки между импульсами [7]. Отнесение сигналов в спектрах вулканизованного и невулканизованного СКД проводили по данным работ [8, 9]. На основании экспериментально определяемых значений времени спин-решеточной релаксации вычисляли эффективное время корреляции τ_c , используя известное выражение [10], основанное на предположении об изотропном случайном блуждании сегментов. Для эластомеров время корреляции, вычисленное таким образом, является приближенным [11]. Однако в связи с отсутствием строгой теории для рассматриваемого случая в настоящей работе оно было использовано в качестве оценки для сравнительного анализа.

В таблице приведены значения времен спин-решеточной релаксации и соответствующих им времен корреляции различных фрагментов углеводородной цепи, а также групп $\text{H}-\text{C}-\text{S}-$, сигнал от которых появляется в образцах вулканизатов и отвечает группам, участвующим в образовании поперечных связей и связанному внутримолекулярно вулканизующему агенту. Как видно, в исходном полимере подвижность различных фрагментов цепи неодинакова: подвижность атомов углерода при двойной связи и в звеньях в присоединении 1, 2 несколько ниже, чем

**Времена спин-решеточной релаксации и соответствующие им времена корреляции
СКД различной степени сшивания**

Образец	T_1 , с	$\tau_c \cdot 10^{11}$, с	T_1 , с	$\tau_c \cdot 10^{11}$, с	T_1 , с	$\tau_c \cdot 10^{13}$, с
	0	$5,16 \cdot 10^{19}$, см $^{-3}$		$10,3 \cdot 10^{19}$, см $^{-3}$		
HC-S-	—	—	$0,57 \pm 0,02$	4,87	$0,37 \pm 0,01$	7,51
-CH=CH ₂	$0,85 \pm 0,02$	3,31	$0,57 \pm 0,05$	4,94	$0,47 \pm 0,02$	5,94
-HC=CH-	$0,873 \pm 0,001$	3,22	$0,830 \pm 0,004$	3,38	$0,693 \pm 0,005$	4,05
-CH=CH ₂	$0,36 \pm 0,03$	3,53	$0,41 \pm 0,03$	3,41	$0,26 \pm 0,03$	5,28
-CH ₂ - <i>транс</i>	$0,49 \pm 0,03$	2,82	$0,50 \pm 0,03$	2,81	$0,359 \pm 0,001$	3,94
-CH ₂ - <i>цис</i>	$0,583 \pm 0,001$	2,41	$0,552 \pm 0,001$	2,54	$0,529 \pm 0,001$	2,65

α -углеродных атомов в *цис*- и *транс-1, 4*-присоединении. При этом времена корреляции последних приблизительно одинаковы. С увеличением степени сшивания подвижность звеньев цепей сетки в целом снижается. Однако для различных фрагментов это выражено в разной степени. В наибольшей степени возрастает время корреляции серосодержащих группировок. Наблюдаемое значение времени корреляции для них усреднено по звеньям, участвующим в образовании поперечных связей и с внутримолекулярным присоединением вулканизующего агента. Поэтому рост τ_c обусловливается как увеличением размеров кинетической единицы, так и простым усилением межмолекулярного взаимодействия в звеньях, содержащих сульфидные группы.

В наименьшей степени меняется подвижность метиленовых атомов углерода в *1,4-цис*-присоединении. Звенья в присоединении *1,4-транс* более заметно реагируют на сшивание лишь для сравнительно густой сетки. Метиновые и винильные группы занимают по подвижности промежуточное положение между метиленовыми и серосодержащими. Возможно, что указанная закономерность отвечает локализации сшивок около тех фрагментов цепи, подвижность которых снижается в наибольшей степени. Кроме того, более высокая чувствительность атомов углерода при двойной связи к концентрации сульфидных групп может быть обусловлена взаимодействием двойной связи с полярными серосодержащими фрагментами по типу *n-l*-комплексообразования [12, 13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бухина М. Ф. Техническая физика эластомеров. М., 1984. С. 167.
2. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. 535 с.
3. Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Вассерман А. М. // Успехи химии и физики полимеров//Под ред. Роговина З. А. М., 1973. С. 31.
4. Готлиб Ю. А., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. 271 с.
5. Булаг А. Х., Урман Я. Г., Савичева О. И., Зильберман Е. Г., Седов Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2276.
6. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca. 1953. 672 р.
7. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье спектроскопия ЯМР. М., 1973. С. 43.
8. Sagre A. L., Deltini M., Conti F., Boicelli A. // Polymer. 1975. V. 16. № 5. P. 338.
9. Werkli F. W., Wirthlin F. Interpretation of ^{13}C NMR Spectro. Heiden; L., 1976. P. 318.
10. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963.
11. Шафер Дж. // Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М., 1980. С. 185.
12. Fridman M., Cavin I. F., Wall I. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 3672.
13. Guttenplan I., Cohen S. // J. Chem. Commun. 1969. № 3. P. 247.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
18.VIII.1987