

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frenkel S. Ya. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. № 58. P. 195.
2. Giddings J. C., Grushka E., Cates I. // Advances in Chromatography. V. 1. N. Y., 1982. 286 p.
3. Белоусов Ю. П. Противотурбулентные присадки для углеводородных жидкостей. Новосибирск, 1986. 144 с.
4. Григорашенко Г. И., Зайцев Ю. В., Кукин В. В., Мамедов Ю. Г., Мирзаджанзаде А. Х., Хасаев А. М., Шеецов И. А. Применение полимеров в добывче нефти. М., 1978. 213 с.
5. Frank F. C., Keller A., Mackley M. R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 467.
6. Odell J., Keller A., Miles M. J. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 1. P. 7.
7. Frenkel J. // Acta Phys.-Chim. USSR. 1944. V. 19. № 1. P. 51.
8. Brestkin Yu. V., Saddikov I. S., Agranova S. A., Baranov V. G., Frenkel S. Ya. // Polymer Bull. 1986. V. 15. P. 147.
9. Brestkin Yu. V. // Acta Polymerica. 1987. V. 38. № 8. S. 470.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21.07.88

УДК 541.64:539.199

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

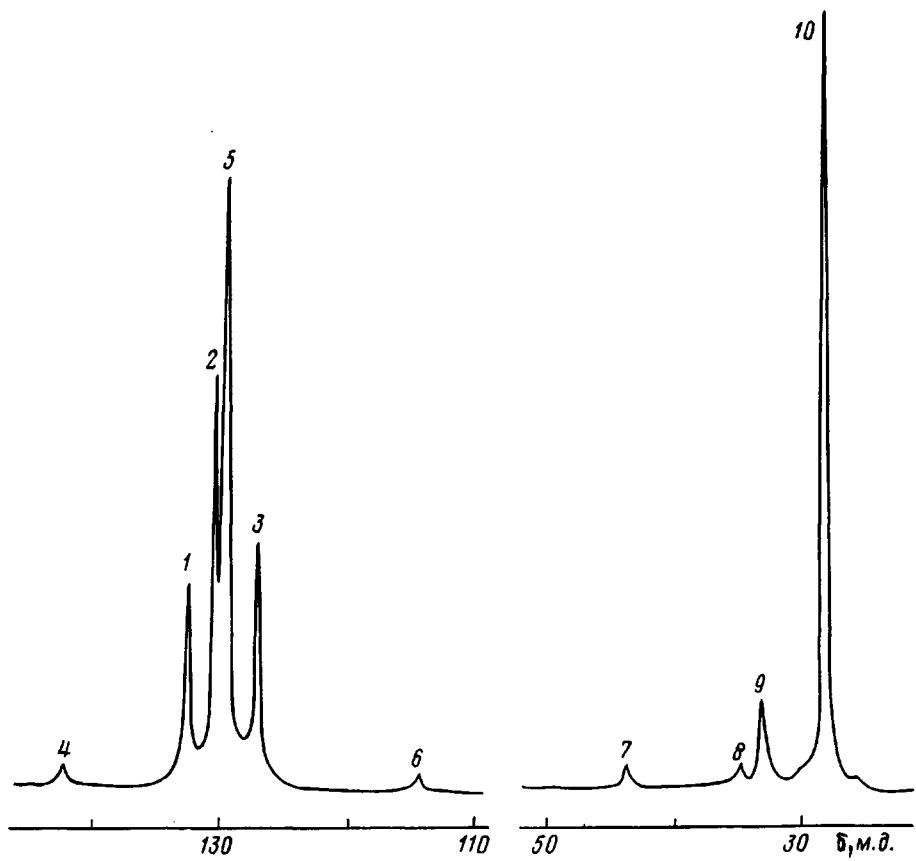
## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФРАГМЕНТАРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ СШИТОГО *цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА

Методом релаксометрии ЯМР  $^{13}\text{C}$  изучено влияние набухания спищого полибутадиена СКД в *o*-дихлорбензоле на фрагментарную подвижность сетки и растворителя. Подвижность различных ядер *o*-дихлорбензола по-разному меняется с изменением его концентрации в полимере. Наиболее чувствительной к концентрации является неполярная часть молекулы растворителя. С увеличением концентрации растворителя в наибольшей степени возрастает подвижность атомов углерода метиленовых групп полимера в присоединении 1,2, которые в отсутствие растворителя наиболее заторможены.

Исследование частоты локальных движений в сетчатых эластомерах представляет значительный интерес, поскольку позволяет получать важную информацию о структуре сетки [1] и ее взаимосвязи с релаксационными и механическими свойствами.

Ранее [2] методом релаксометрии ядер  $^{13}\text{C}$  было исследовано влияние степени сшивания *цис*-полибутадиена СКД на фрагментарную подвижность групп цепи, а также групп, непосредственно соединенных с поперечными связями. Было показано, что различные группы цепи неодинаково реагируют на появление химической сетки. Можно ожидать, что при заданной густоте сетки различные группы цепи по-разному должны реагировать на изменение термодинамических параметров системы, например наличия низкомолекулярной добавки. Это влияние должно в первую очередь отражать особенности структурной организации сетчатого полимера — характер упаковки цепей, типы взаимодействующих групп.

Объектом исследования служил вулканизованный полибутадиен СКД с содержанием звеньев 1,4-*цис* (85,77%), 1,4-*транс* (10,73%) и 1,2 (3,5%). Сшивание проводили тетраметилтиурамдисульфидом при дозировке 5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Для полного удаления из образцов остатков непрореагировавшего вулканизующего агента проводили их экстракцию ацетоном. Концентрацию поперечных связей в спищом полимере определяли методом равновесного набухания в толуоле, используя уравнение Флори — Ренера [3]. Для исследованных вулканизаторов концентрация поперечных связей составляла  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В качестве низкомолекулярной до-



Спектр ЯМР<sup>13</sup>С {<sup>1</sup>H} частично спицтого полибутадиена, набухшего в ДХБ (концентрация ДХБ 20 вес.%) при 25°. Отнесение сигналов ДХБ: 1–3 – см. табл. 1; полибутадиена: 4 – H<sub>2</sub>C=, 5 – –HC=CH–, 6 – –HC=CH<sub>2</sub>, 7 – –CH–CH=CH<sub>2</sub>, 8 – –CH<sub>2</sub>–CH–CH=CH<sub>2</sub>, 9 – CH<sub>2</sub>-*транс*, 10 – CH<sub>2</sub>-*цис*

бавки использовали *o*-дихлорбензол (ДХБ), вводимый в спицтый образец методом набухания при дозировках 0–60 вес.%.

Спектры ЯМР<sup>13</sup>С с широкополосной развязкой от протонов (ширина полосы 0,9 кГц) при 25° получали 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. При изменении времен релаксации растворителя проводили 20 сканирований, а эластомера – 150. Стабилизацию условий резонанса проводили на ядрах дейтерия D<sub>2</sub>O (99,9% обогащения дейтерием), помещенных в капилляр диаметром 1 мм, расположенный коаксиально в ампуле диаметром 10 мм, заполненной твердым образцом. Измерение времени спин-решеточной релаксации *T*<sub>1</sub> ядер <sup>13</sup>С вулканизованного эластомера и растворителя проводили методом инверсии с последующим восстановлением, используя импульсную последовательность 180°–90°–*T*. Величины *t* варьировали от *T* до 0,1 с, а *T* выбирали более 5*T*<sub>1</sub> для полной релаксации ядер. Значение *T*<sub>1</sub> рассчитывали методом наименьших квадратов на основании зависимости амплитуды индуцированного сигнала после 90-градусного импульса от времени задержки между импульсами [4].

На рисунке представлен спектр спицтого СКД в присутствии 20 вес.% ДХБ. Отнесение сигналов в спектре эластомера проведено на основании работ [5, 6] и показано на рисунке. В табл. 1 представлены времена релаксации *T*<sub>1</sub> различных ядер ДХБ в чистом виде, а также введенного в полимер в различных дозировках. В последнем случае молекулы ДХБ играют роль своеобразного зонда. Если сопоставить времена релаксации различных ядер ДХБ в чистом виде, то можно заметить, что наблюдается закономерное снижение *T*<sub>1</sub> от ядер атомов непосредственно связанных

Таблица 1

**Время релаксации  $T_1$  ядер ДХБ в зависимости от его содержания в вулканизате**

Концентрация ДХБ, вес. %	Время релаксации $T_1$ ядер $^{13}\text{C}$ , с		
	1	2	3
100	45,1	10,5	10,2
43	25,4	5,3	4,0
33	21,7	4,0	3,5
20	12,5	2,7	1,9

*Примечание.* Принята следующая нумерация атомов углерода:

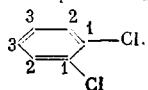


Таблица 2

**Время релаксации  $T_1$  спицового полибутадиена,  
набухшего в ДХБ**

Концентрация ДХБ, вес. %	Время релаксации $T_1$ ядер $^{13}\text{C}$ , с						
	4	5	6	7	8	9	10
43	1,88	0,39	0,66	0,47	0,27	0,42	0,63
33	0,94	0,58	0,75	0,82	0,51	0,57	0,92
20	0,59	0,64	0,32	0,39	0,18	0,36	0,56
0	0,39	0,39	0,35	0,28	0,06	0,18	0,15

*Примечание.* Обозначения номеров ядер атомов углерода — см. в подписи к рис. 1.

Таблица 3

**Коэффициенты уравнений регрессии зависимости времени корреляции ( $\tau_c \cdot 10^{11}$ , с) ядер атомов полимера от весовой доли ДХБ**

Ядро $^{13}\text{C}$ , №	$b_0$	$b_1$	$S^2$
4	3,614	-6,539	0,0408
5	6,200	-1,073	3,4969
6	8,841	-10,972	3,7336
7	9,625	-12,302	3,6557
8	20,084	-43,683	21,8396
9	7,295	-11,854	1,8654
10	8,154	-17,567	9,4899

*Примечание.* Обозначения номеров ядер атомов углерода — см. в подписи к рис. 1.

с атомами хлора по направлению к атомам наиболее удаленным от него. Возможно, это связано с тем, что в чистом виде ДХБ образует ассоциаты, в которых неполярная часть молекул более плотно упакована.

При введении ДХБ в полимер время релаксации различных ядер атомов углерода меняется неодинаково. С уменьшением концентрации растворителя наиболее сильно снижается время релаксации ядер  $^{13}\text{C}$  неполярной части молекул ДХБ, т. е. атомов углерода, наиболее удаленных от хлора. Это иллюстрирует достаточно очевидную картину распределения

молекул растворителя в полимере: молекулы ДХБ, будучи помещенными в небольшом количестве в полимер, распределяются ассоциируясь преимущественно своей неполярной частью с углеводородными цепями. Цепи полимера оказываются как бы окружеными «шубой» молекул ДХБ, обращенных неполярной частью к полимеру. При больших дозировках растворителя разница в подвижности различных ядер углерода ДХБ снижается и начинает приближаться к таковой для чистого растворителя, что свидетельствует о появлении областей, близких по структуре к чистому растворителю.

В табл. 2 представлены значения  $T_1$  различных групп полимера. В отсутствие растворителя наиболее подвижными являются концевые группы  $=\text{CH}_2$  звеньев в присоединении 1,2. Это согласуется с результатами численных расчетов распределения энергии по длине углеводородных цепей [7], указывающими на более высокую энергию концевых групп. Наименее подвижны метиленовые группы в присоединении 1,2 и соседние с ними третичные атомы углерода. Таким образом, звенья бутадиена в присоединении 1,2 — менее подвижные структуры по сравнению со звеньями в присоединении 1,4, что согласуется с известными представлениями о более жестком характере цепей полибутадиенов с преимущественным содержанием звеньев в присоединении 1,2 [8].

Для оценки влияния добавок ДХБ на подвижность различных групп цепи зависимость времени корреляции различных фрагментов цепи от весовой доли растворителя аппроксимировали уравнением линейной регрессии

$$y_i = b_{0i} + b_{1i}x,$$

где  $y_i$  — время корреляции  $i$ -го фрагмента цепи;  $b_{0i}$  — коэффициент, характеризующий время корреляции в отсутствие растворителя;  $b_{1i}$  — коэффициент, характеризующий влияние растворителя на время корреляции  $i$ -го фрагмента;  $x$  — вес. доля ДХБ.

Значения коэффициентов  $b_{0i}$  и  $b_{1i}$  и соответствующие дисперсии неадекватности линейного приближения  $S^2$  приведены в табл. 3. Как видно из представленных данных, наиболее сильное влияние растворитель оказывает на подвижность фрагментов звеньев в присоединении 1,2, которые в отсутствие растворителя наиболее малоподвижны. Кроме того, достаточно сильно возрастает подвижность метильных групп звеньев в присоединении 1,4, из которых 1,4-цис-конфигурация оказывается более чувствительной к растворителю по сравнению с 1,4-транс-конфигурацией. Можно предположить, что при температурах выше температуры плавления кристаллов в частично спитом полибутадиене присутствуют микродомены, составленные из звеньев различной геометрической структуры, имеющие различное сродство к растворителю и вследствие этого обладающие разной чувствительностью к изменению фрагментарной подвижности в присутствии растворителя.

В наименьшей степени наличие растворителя сказывается на подвижности атомов углерода при двойной связи. На фоне общего роста подвижности остальных фрагментов цепи этот факт может быть объяснен тем, что взаимодействие молекул ДХБ с полимерной цепью осуществляется именно по двойной связи, что должно приводить к неравномерному распределению плотности молекул ДХБ вдоль длины цепи полимера, а следовательно, к неодинаковому изменению подвижности различных фрагментов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булат А. Х., Урман Я. Г., Савичева О. И., Зильберман Е. Г., Серов Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2276.
2. Басаев А. Р., Буданов Н. А., Соловьев М. Е., Шапиро Ю. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 570.
3. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, 1953. 672 р.
4. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М., 1973. С. 43.

5. Segre A. L., Delfini M., Conti F., Boicelli A. // Polymer. 1975. V. 16. № 5. P. 338.
6. Wehrli F. W., Wirthlin F. Interpretation of  $^{13}\text{C}$  NMR Spektro. Heiden; L. N. Y., 1976. P. 318.
7. Балабаев Н. К., Гриевцов А. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 1. С. 121.
8. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Химия эластомеров. М., 1981. 376 с.

Ярославский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
22.07.88

УДК 541.64:547.458.82

Е. А. Плиско, Л. А. Нудьга, Г. А. Петропавловский

## ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА К АЛЛИЛКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЗЕ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Изучена привитая полимеризация винилацетата к аллилкарбоксиметилцеллюзой в водном растворе при инициировании пероксадисульфатом аммония в зависимости от содержания непредельных групп в эфире целлюлозы, концентрации эфира в растворе и времени реакции. Показано, что количество привитого ПВА, эффективность реакции и конверсия мономера увеличиваются с возрастанием степени замещения эфира целлюлозы по аллильным группам. Повышение концентрации аллилкарбоксиметилцеллюзы в растворе, напротив, уменьшает перечисленные параметры. Эти наблюдения объясняются участием аллильных групп в первичном акте инициирования привитой полимеризации и диффузионным характером процесса. При сравнении с результатами прививки винилацетата на аллилоксиэтилцеллюзозу выявлено влияние полимерной матрицы на процесс прививки.

Одним из методов направленного изменения свойств целлюлозы и ее производных является привитая полимеризация [1–3]. В результате прививки на водорастворимые производные целлюлозы получены водорастворимые сополимеры [4], устойчивые водные дисперсии [5, 6], пленки [7]. Среди исследованных винильных мономеров винилацетат обладает самой низкой активностью, он не прививается к целлюлозе [8] или образует привитые сополимеры с низкой степенью прививки [9]. Введение в целлюлозу аллильных групп позволяет привить 25–30% винилацетата [7]. Нами получены привитые сополимеры винилацетата на аллильных производных оксиэтил- и карбоксиметилцеллюлозы с высокими степенями прививки. В настоящей работе приведены результаты исследования привитой полимеризации винилацетата на аллилкарбоксиметилцеллюзу (АКМЦ) в водном растворе.

АКМЦ с различным содержанием аллильных групп синтезировали по методике, описанной в работе [10]. В табл. 1 приведены условия синтеза и характеристика образцов. Для синтеза использовали Na-карбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ) со степенью замещения 48, степенью полимеризации 600, растворимостью 99,0%. Винилацетат дважды перегоняли, использовали фракцию с т. кип. 72,5–72,8°. Пероксадисульфат аммония (ПСА) перекристаллизовали из воды. Привитую полимерацию, очистку и анализ сополимера проводили по методике, описанной в работе [11].

Степень и эффективность прививки и конверсия винилацетата зависят от содержания непредельных аллильных групп  $\gamma_A$  в эфире целлюлозы (рис. 1). При отсутствии аллильных групп прививка проходит с низкой степенью и эффективностью. Чем больше  $\gamma_A$ , тем выше значения этих параметров в ходе прививки. Это свидетельствует о том, что аллильные группы являются реакционными центрами, по которым проходит привитая полимеризация. Как нами было показано при изучении непредельных