

окружении химически связанных других групп. Поэтому можно предположить, что в этом случае в результате деструкции ПИБ из линейного полимера превратился в разветвленный. C_p образца, подвергавшегося деструкции в течение 3 ч, имеет промежуточное значение (кривая 3). Однако и в этом случае очевидно отклонение от линейности структуры полимера.

О возможности образования разветвленных структур в процессе катализитической деструкции ПИБ свидетельствует также характер изменения плотности, рассчитанной по методике работы [5]. Как видно из таблицы, плотности деструктированных образцов ПИБ ниже исходного, и это закономерно, так как образование разветвлений должно привести к уменьшению плотности полимера [6, 7].

В результате калориметрических исследований стало очевидным, что в процессе деструкции ПИБ под действием катализатора Фриделя — Крафтса наряду с уменьшением ММ происходит образование также разветвленных структур. Это подтверждается термодинамическими характеристиками, приведенными в таблице. Как видно, теплоемкость, приращения энталпии и энтропии с увеличением продолжительности деструкции закономерно уменьшаются. Это свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий в деструктированных образцах ПИБ, которые могут быть обусловлены также образованием разветвленных макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khalafov F. R., Novrusova F. A., Marek M., Halaška V. // IUPAC VII Intern. Symp. on Cationic Polymerization and Related Processes. Jena, 1985. P. 31.
2. Khalafov F. R., Novrusova F. A., Krentsel B. A. // XXXI IUPAC Macromolec. Symp. Macro-87. Merseburg, 1987. P. 181.
3. Халафов Ф. Р., Новрузова Ф. А., Кренцель Б. А. М., 1987. 5 с.- Деп. в ВИНТИ 20.03.87, № 1995-В87.
4. Джабаров О. И., Мехтиев С. А., Кулиев А. М. М., 1987. 15 с.- Деп. в ВИНТИ 13.04.87, № 2541-В87.
5. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. С. 416.
6. Гейлорд Н. Г., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры. М., 1962. С. 342.
7. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 1002.

Институт теоретических проблем
химической технологии АН АзССР

Поступила в редакцию
23.06.89

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Ю. К. Гусев, А. С. Молчадский, Э. И. Яковенко

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ И КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ КАУЧУКОВ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Методами ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии исследована структурная неоднородность карбоксилсодержащих бутадиен-нитрильных и бутадиен-стирольных каучуков по распределению звеньев метакриловой кислоты. Показано отсутствие звеньев блочной метакриловой кислоты в макромолекулах каучука. При дозировании всей метакриловой кислоты в начале полимеризации получается композиционно неоднородный по распределению кислоты каучук, дробное дозирование позволяет выровнять ее распределение между макромолекулами и улучшить качество вулканизатов.

Влияние количества карбоксильных групп в макромолекуле на свойства карбоксилсодержащих каучуков хорошо известно [1—3], в то время как влияние композиционной и структурной неоднородности каучуков, обусловленной различием в распределении функциональных группировок, значительно менее изучено. Возможность неоднородного распреде-

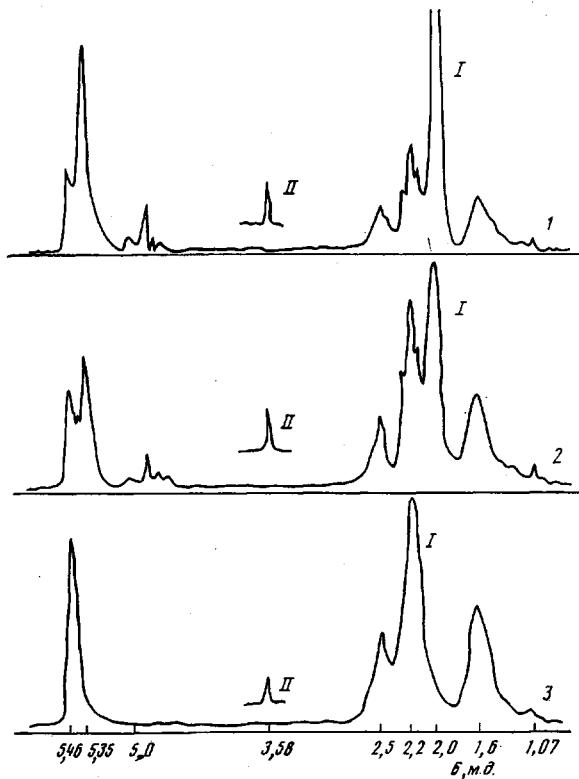


Рис. 1. Полные ЯМР ^1H -спектры карбоксилсодержащих каучуков СКН-18-5 (1), СКН-26-5 (2), СКН-50-3 (3) (I) и область метоксильных протонов метилированных каучуков (II)

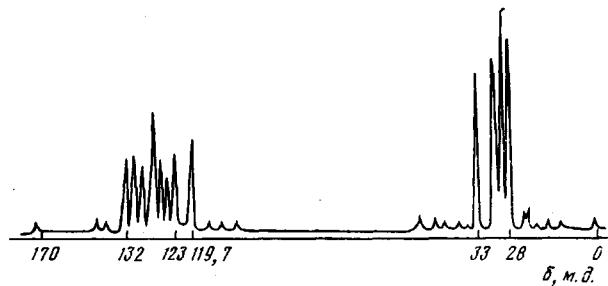


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C каучука СКН-26-5

ления метакриловой кислоты (МАК) в карбоксилсодержащих каучуках обусловлена различиями в константах сополимеризации бутадиена, стирола и нитрила акриловой кислоты (НАК) с МАК. Действительно, при синтезе карбоксилсодержащих бутадиен-стирольного и низкомолекулярного бутадиен-нитрильного каучуков установлено образование обогащенного МАК каучука на начальных стадиях и обедненного к концу полимеризации [4, 5]. Наличие композиционной неоднородности в карбоксилсодержащих каучуках указывает на возможность и структурной неоднородности: образования микроблочных участков метакриловой кислоты в полимерных цепях.

Наиболее надежным методом оценки последовательности распределения звеньев в сополимерных каучуках является ЯМР-спектроскопия. Например, для бутадиен-нитрильных каучуков распределение звеньев

бутадиена и НАК изучалось достаточно детально [6]. Карбоксилсодержащие каучуки изучены значительно меньше, при этом экспериментальные данные имеют противоречивый характер [7–10] и указывают на взаимосвязь между методом синтеза и структурой полимера.

Цель настоящей работы – исследование структурной и композиционной неоднородности карбоксилсодержащих СКН и СКС, полученных методом эмульсионной полимеризации. Изучены каучуки с содержанием связанного НАК от 18 до 50 вес.% и МАК – от 1 до 7 вес.%.

Каучуки получали методом эмульсионной полимеризации, используя в качестве инициатора гидропероксид изопропилбензола, в качестве эмульгатора – алкилсульфонат натрия.

Спектры ЯМР снимали на спектрометре БС-567А фирмы «Тесла». Рабочая частота 100 МГц при анализе на ядрах ^1H и 25 МГц – на ядрах ^{13}C . Стабилизация – по ядрам дейтерия CDCl_3 . Для протонного резонанса готовили растворы в дейтерированном хлороформе с концентрацией 2%, для резонанса на ядрах ^{13}C – 10%. Спектры ЯМР ^{13}C записывали в режиме фурье-преобразования с шумовой развязкой от протонов, с квадратурным детектированием, длительность импульса 8 мкс, число сканирований 10 000. Эталон – гексаметилдисилоксан.

Анализировали карбоксилсодержащие каучуки и их метилированные аналоги. Метилирование проводили, барботируя диазометан в раствор каучука в хлороформе. Диазометан синтезировали по известной методике [11].

На рис. 1 представлены спектры ЯМР ^1H карбоксилсодержащих СКН. Отнесение сигналов проводили в соответствии с работой [10]: олефиновые протоны звеньев бутадиена-1,4–5,0; 5,6 м. д.; звена бутадиена-1,2–4,5; 5,0 м. д.; метиновые протоны звеньев акрилонитрила – 2,8 м. д., протоны метильной группы МАК – 1,07 м. д.

Сигнал метильной группы МАК частично перекрывается сигналом метиленовых протонов акрилонитрила, поэтому для более точной идентификации МАК анализировали также каучуки, модифицированные диазометаном. Метилированный каучук дает изолированный сигнал протонов метоксильной группировки с хим. сдвигом 3,58 м. д. Отсутствие резонансного поглощения протонов метоксильной группировки с хим. сдвигом при 3,70 м. д., характерного для полиметилметакрилата, указывает на отсутствие расположенных в блоке звеньев МАК. Аналогичные результаты были получены при изучении бутадиен-стирольного карбоксилсодержащего каучука СКС-30-3, композиционная неоднородность которого хорошо известна [4]. Обработанный диазометаном каучук также не содержит пика метоксильных протонов в области 3,72 м. д.

Изучение карбоксилсодержащих СКН методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии подтверждает этот вывод. На рис. 2 приведен спектр каучука СКН-26-5. Анализ триадного состава (отнесение сигналов произведено в соответствии с работами [6, 9]) показывает, что во всех типах каучуков отсутствуют резонансные пики в области 138,7 и 139,6 м. д., отвечающие триадам МММ.

Вместе с тем известно, что синтез карбоксилсодержащих СКН методами полимеризации в массе приводит к получению каучуков с микроблочным распределением МАК [8, 9]. Эти различия, очевидно, связаны с двумя факторами: влиянием полярности среды на ассоциацию молекул кислоты и фазовым состоянием реакционной системы.

В жидком состоянии карбоновые кислоты ассоциированы, а в водно-эмульсионной системе ассоциаты разрушаются из-за образования водородных связей кислоты с водой. Кроме того, дополнительное влияние оказывает микрогетерогенность эмульсионной системы, когда полимеризация предшествует диффузия мономера в полимер-мономерную частицу.

Отсутствие звеньев блочной МАК в макромолекулах каучука не свидетельствует, однако, о его композиционной однородности. Действительно, при синтезе каучука СКН-26-5 на начальных стадиях процесса образуется сополимер, обогащенный кислотой, а к концу полимеризации – обедненный. Использование дробного (в три приема) дозирования позво-

Влияние способа подачи МАК при синтезе каучука СКН-26-5 на свойства его резиновых смесей и вулканизатов

Рецептура *, №	Способ подачи МАК	Параметры подвулканизации по Мунни при 140°		Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительная деформация после разрыва, %	Время вулканизации, мин
		t_5 , мин	Δt_{30} , мин				
1	Разовое введение	3,50	4,25	35,5	638	12	80
	Дробное введение	2,75	2,75	40,4	702	10	80
2	Разовое введение	2,50	2,25	19,6	730	8	60
	Дробное введение	2,0	2,0	20,3	665	10	60
3	Разовое введение	4,0	3,50	17,3	668	4	80
	Дробное введение	3,25	3,0	19,9	684	4	80

*1: каучук — 100, стеариновая кислота — 2, рубракс — 5, оксид магния — 10, косид цинка — 1, тетраметилтиурамдисульфид — 2 вес. ч.; 2: каучук — 100, стеариновая кислота — 2, оксид цинка — 10 вес. ч.; 3: каучук — 100, стеариновая кислота — 2, рубракс — 5, оксид цинка — 5, тетраметилтиурамдисульфид — 2 вес. ч.

ляет выровнять распределение МАК в каучуке. Композиционная неоднородность каучука сказывается на параметрах вулканизации и физико-механических свойствах вулканизатов. Более однородный каучук имеет и лучшие свойства (таблица).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Береснев В. Н., Хрусталева Т. Д., Зимин Э. В. // Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л., 1976. С. 397.
2. Гусев Ю. К., Титов А. П., Яковенко Э. И., Романова А. Б., Моисеев В. В. Карбоксилатные эластомеры. М., 1983.
3. Гусев Ю. К., Герасимова Э. Ф. Модификация каучуков эмульсионной полимеризации. М., 1986.
4. Богуславский Д. Б., Куценок Б. Е., Узина Р. В., Достян М. С. // Каучук и резина. 1959. № 1. С. 6.
5. Дмитриева Т. С., Валуев В. И., Тризна Н. Н., Шляхтер Н. А. // Каучук и резина. 1977. № 10. С. 6.
6. Katsitsky A. R., Weiss D. E. // J. Chem. Soc. 1974. V. 2. № 13. P. 1542.
7. Saitala Maria, Wojtczak Zbignew // Makromolek. Chem. Phys. 1986. B. 187. № 10. S. 2419; 2411.
8. Грузинов Е. В., Панов В. П., Гусев В. В., Фросин В. Н., Рыбчинская В. С. // Тез. пленар. и стенд. докл. III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 120.
9. Грузинов Е. В., Панов В. П., Гусев В. В., Фросин В. Н., Рыбчинская В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 373.
10. Kanakavel M., Sebastian T. V. // Makromolek. Chem. Phys. 1985. B. 186. № 6. S. 1313.
11. Синтезы органических препаратов. Сб. 2. М., 1949. С. 174.

Воронежский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
27.06.89