

УДК 541.6+541.515

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Я. КАПЛУНОВА, А. Л. КОВАРСКИЙ, Т. С. ФЕДОСЕЕВА,  
А. М. ВАССЕРМАН, А. С. КУЗЬМИНСКИЙ, С. С. ВОЮЦКИЙ

# ПРИМЕНЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ К РЕШЕНИЮ ВОПРОСА О ВЗАИМОДИФФУЗИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

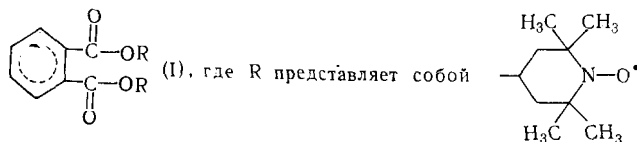
(Представлено академиком К. А. Андриановым 14 X 1971)

Известно, что образование прочной связи между совместимыми полимерами происходит в результате взаимодиффузии сегментов макромолекул. В последнее время различными методами: световой и люминесцентной микроскопии (<sup>1</sup>), методом меченых атомов (<sup>2, 3</sup>) и при помощи электронной микроскопии (<sup>4</sup>) было установлено существование переходного диффузного слоя между термодинамически несовместимыми полимерами, который обеспечивает прочную связь. Это подтверждается также результатами механических и релаксационных исследований в полимерных композициях (<sup>5</sup>).

В настоящей работе для изучения взаимодиффузии двух полимеров был использован метод парамагнитного зонда (<sup>6</sup>). Метод основан на исследовании вращательной подвижности стабильных азотокисных радикалов, помещенных в полимерную матрицу. Объектами исследования были два термодинамически несовместимых каучука, существенно различающиеся температурами стеклования: 1,4-цис-полибутадиен СКД (Юропрен-цис) с  $T_c = 159^\circ \text{K}$  и бутадиенстирольный каучук СКС-50 с  $T_c = 227^\circ \text{K}$ .

Стабильный азотокисный радикал химически прививался к макромолекулам полибутадиена и выполнял роль парамагнитной метки. При этом предполагалось, что в случае взаимодиффузии полимеров, резко различающихся молекулярной подвижностью, будет наблюдаться изменение частоты вращения радикала-метки.

В работе использовался бирадикал:



Прививка бирадикала проводилась в процессе механической деструкции смеси полимера и бирадикала. В результате механодеструкции происходит рекомбинация образующихся макрорадикалов полимера с бирадикалом. При этом часть бирадикалов оказывается «пришитой» к одному из активных центров макромолекул полимера. Деструкция каучука,

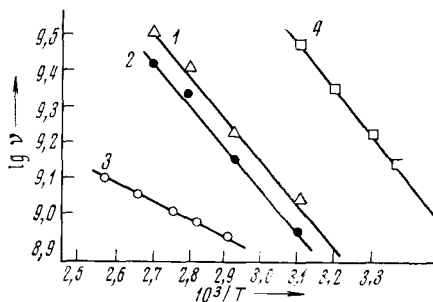


Рис. 1. Связь между  $\lg \nu$  и  $1/T$  для вращения радикала-метки I в СКД (1) и в смеси СКД + СКС-50 (2) и радикала-зонда II в СКС-50 (3) и СКД (4)

содержащего бирадикал, осуществлялась в вибромельнице специальной конструкции <sup>(7)</sup> при температуре 77° К в течение нескольких суток в вакуумированных стеклянных ампулах. Для того чтобы избежать сшивания макромолекул, ампулу после измельчения смеси, не размораживая, вскрывали на воздухе. При этом образовавшиеся свободные полимерные радикалы блокировались кислородом воздуха, и полученный «меченый» полимер был полностью растворим в бензоле.

Процесс прививки контролировали по исчезновению спектра э.п.р., состоящего из пяти линий сверхтонкой структуры, который характерен для азотокисных бирадикалов, и появлению триплетта «пришитого» монорадикала. Отмывку непрореагировавшего бирадикала и низкомолекулярных

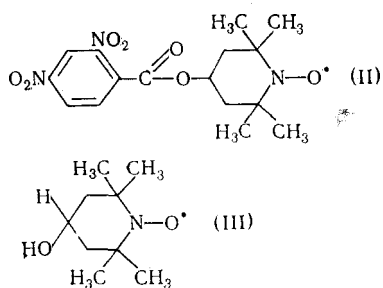
продуктов проводили экстракцией в ацетоне до полного исчезновения сигнала э.п.р. в экстракте.

Пленки «меченого» СКД приводили в контакт с пленкой СКС-50 и подвергали многократному перемешиванию в соотношении 1 : 1 с прессованием при 293° К и давлении 10 атм. для увеличения площади контакта между полимерами. «Меченый» СКД подвергался перемешиванию и прессованию при тех же условиях.

Т а б л и ц а 1  
Значения энергии активации  $E$   
и предэкспоненциальных множителей  
 $\nu_0$  вращения радикалов в СКД

| Радикал   | $E \pm 0,5$ ,<br>ккал/моль | $\nu_0$ , сек <sup>-1</sup> |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|
| I (метка) | 5,9                        | $7,5 \cdot 10^{12}$         |
| II        | 5,7                        | $2,5 \cdot 10^{13}$         |
| III       | 5,8                        | $1,0 \cdot 10^{14}$         |

Для сопоставления частот вращения наряду с химически привитыми радикалами в работе использовались радикалы-зонды II и III, введенные в каучуки при набухании. Радикалы-зонды имели следующие структуры:



Частоту вращения радикалов рассчитывали из спектров э.п.р. <sup>(6)</sup>.

Температурные зависимости частот вращения радикалов в каучуках представлены на рис. 1, из которого видно, что частота вращения метки в смеси полимеров меньше, чем в «меченом» СКД. Это свидетельствует о том, что происходит диффузия полимера в полимер. Частота вращения радикала-зонда II в СКД значительно больше, чем в каучуке СКС-50. Это говорит о том, что в СКД интенсивность молекулярных движений выше, поэтому диффузия в системе «меченый» СКД — СКС-50 приводит к уменьшению частоты вращения парамагнитной метки. Поскольку разность частот вращения метки в смеси полимеров и в СКД невелика, можно заключить, что лишь небольшая часть парамагнитных меток участвует в диффузии полимеров, т. е. диффузионный слой имеет малую толщину.

В дублированных образцах, не подвергавшихся многократному перемешиванию, изменения частоты вращения метки не наблюдалось. Очевидно, при малой площади контакта количества продиффундировавшего радикала недостаточно для того, чтобы обнаружить изменения в спектре э.п.р. Изменения частот вращения метки во времени (в течение 160 час.) не наблюдалось. По-видимому, диффузионное равновесие устанавливается за время перемешивания полимерных пленок. Интересно сопоставить пара-

метры вращательной диффузии радикала I, химически связанного с макромолекулой, и радикалов-зондов II и III, введенных в полимер без прививки.

Как видно из данных табл. 1, эффективные энергии активации вращения метки и радикалов-зондов близки. Это говорит о том, что температурная зависимость частот вращения радикалов в полимере определяется температурной зависимостью его молекулярной подвижности и не зависит от размера зонда.

Таким образом, применение стабильных радикалов в качестве парамагнитных меток позволило обнаружить существование диффузного слоя на границе контакта двух термодинамически несовместимых полимеров.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Л. Бучаченко за ценные советы и интерес к работе, а также В. А. Радцигу, А. Б. Шапиро и Э. Г. Розанцеву за ознакомление с неопубликованной работой.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
15 IX 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. П. Морозова, Н. А. Кротова, ДАН, **115**, 747 (1957); Колл. журн., **20**, 59 (1958). <sup>2</sup> F. Bueche, W. H. Cashin, P. Debye, J. Chem. Phys., **20**, 1956 (1952). <sup>3</sup> С. Е. Бреслер, Г. М. Захаров, С. В. Кириллов, Высокомол. соед., **3**, 1072 (1961). <sup>4</sup> А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Высокомол. соед., **7**, 696 (1965); **A11**, 402 (1969); **B8**, 574 (1970). <sup>5</sup> А. Б. Айвазов, Кандидатская диссертация, М., 1970. <sup>6</sup> А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко и др., Высокомол. соед., **10A**, 1930 (1968). <sup>7</sup> П. Ю. Бутягин, ДАН, **140**, 145 (1961).