

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ
БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ МЕТОДОМ
РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

**Л. В. Масагутова, Л. Ю. Златкевич, В. И. Гусева,
В. Г. Никольский**

Проведение полимеризации в растворе на алкиллитиевом катализаторе дает возможность получения сополимеров бутадиена со стиролом, различающихся распределением мономерных звеньев в молекулярной цепи, степенью и типом разветвлений и т. д. [4].

При изучении ряда импортных бутадиенстирольных каучуков (БСК) растворной полимеризации была отмечена существенная разница в свойствах резин на их основе, несмотря на то, что все исследованные сополимеры имели одинаковый состав (75% бутадиена и 25% стирола). Изучение свойств растворимых БСК проводили в сравнении с эмульсионным каучуком — европреном 1500, также содержащим 75% бутадиена и 25% стирола (табл. 1).

Наблюдаемые различия в свойствах резин на основе различных БСК (табл. 2) связаны, по-видимому, главным образом с особенностями строения их молекулярных цепей, а также с разницей в молекулярно-весовых распределениях (МВР) и с влиянием некаучуковых компонентов, которых в эмульсионном каучуке содержится 8, а в растворимых ~ 2%.

В настоящей работе для изучения структурных особенностей БСК применен метод радиотермолюминесценции (РТЛ), основанный на регистрации свечения во время разогрева органических твердых веществ, предварительно облученных при низкой температуре электронами или γ -лучами [2, 3]. Характерная особенность РТЛ заключается в том, что интенсивность свечения резко увеличивается (проходит через максимумы) в тех интервалах температур, в которых начинается движение отдельных сегментов или молекул в целом.

**Таблица 1
Характеристика БСК, содержащих 25% стирола**

Марка каучука	Фирма, выпускающая каучук	Страна	Способ полимеризации	МВР	[η] в бензолн.	Углеводороды, %
Дюраден Тафден 2000	Файрстоун Асахи Кемикал Индустри	США Япония	В растворе »	Узкое »	1,4 1,5	98 98
Соллпрен 1204	Филлипс Петро- леум	США	»	»	1,75	98
Европрен 1500	Анич	Италия	В эмульсии	Широкое	1,80	92

Таблица 2

**Свойства резин на основе БСК
(50 вес. ч. сажи HAF, 5 вес. ч. масла ПН-6)**

Показатели	Дюраден	Тафден 2000	Соллпрен 1204	Европрен 1500
Сопротивление разрыву, $\kappa\text{Г/см}^2$	280	220	150	300
Модуль при 300% растяжения, $\kappa\text{Г/см}^2$	150	70	120	130
Сопротивление раздирну, $\kappa\text{Г/см}$	53	59	52	63
Твердость по Шору	70	67	70	63
Эластичность по отскоку (%) при 20°	47	46	38	40
	100°	54	50	52
Коэффициент внутреннего трения K по Бидерману, $\kappa\text{Г/см}^2$	29,0	28,9	32,6	27,0
Динамический модуль E по Бидерману, $\kappa\text{Г/см}^2$	70,0	67,2	75,6	59,0

Основной максимум РТЛ расположен в области температур стеклования T_c эластомера и определяется началом процесса β -релаксации (изменение конформации молекулярной цепи за счет движения ее крупных сегментов). При температурах ниже T_c могут наблюдаться другие, как правило, более слабые максимумы РТЛ, которые связаны с процессами γ или δ -релаксаций, т. е. с вращением или колебанием боковых групп основной цепи или ее минимальных повторных изомеров.

Анализируя форму кривой высвечивания (зависимость интенсивности люминесценции от температуры), наличие на ней максимумов, изломов,

форму отдельных максимумов, можно оценить положение структурных переходов, их характер, однородность вещества и т. д.

В частности, аномальное расширение β -максимума может наблюдаться только тогда, когда в силу каких-либо причин исследуемое вещество характеризуется некоторым набором значений T_c (вещество не является полностью однородным по структуре кинетических сегментов).

На рисунке представлены кривые высвечивания исследуемых каучуков. Прежде всего обращает на себя внимание различие в положении основного β -максимума на кривых высвечивания. Определенные по положению этого максимума T_c дюорадена и таффдена 2000 оказались на 10–12° ниже, чем у других сополимеров (табл. 3). Это, вероятно, связано с тем, что у дюорадена и таффдена 2000 содержание бутадиеновых мономерных единиц в положении 1, 2 сравнительно невелико.

Более высокая T_c солпрена 1204 в сравнении с дюораденом объясняется очень большим содержанием в нем структурных единиц бутадиена в положении 1, 2, в то время как более высокое значение T_c европрена 1500, по всей вероятности, определяется прежде всего высокой концентрацией структур *транс*-1,4. Известно, например, что T_c *транс*-полибутадиена почти на 30–40° выше, чем *цикло*-полибутадиена [4].

Наряду с методом РТЛ T_c исследуемых эластомеров определяли дилатометрическим методом и по температурной зависимости эластичности по отсоку на приборе Марея [5]. При этом наблюдается удовлетворительная сходимость в результате измерения T_c всеми перечисленными методами (табл. 3). Следует отметить, что при измерении T_c методом РТЛ разброс между параллельными определениями находится в пределах $\pm 0,5^\circ$, в то время как точность дилатометрического метода составляет $\pm 3^\circ$.

Таблица 3

Структурные характеристики БСК

Марка	Содержание бутадиеновых звеньев, %*			T_c , °C		
				методы		
	1,4-цикло	1,4-транс	1,2	РТЛ	дилатометрический	эластометрический
Дюораден	44	46	10	–66	–68	—
Таффден 2000	42	46	12	–68	–69	—
Солпрен 1204	28	38	34	–56	—	–58
Европрен 1500	8	74	18	–53	–56	–56

* От общего количества бутадиеновых звеньев.

Остановимся теперь на форме β -максимума исследуемых каучуков. Узкий β -максимум с резким подъемом и спадом наблюдается только у дюрадена, что указывает на однородность этого эластомера по структуре кинетических сегментов. Однородными, очевидно, являются сополимеры со статистическим расположением мономерных звеньев, так как состав сегментов вдоль молекулярной цепи в этом случае практически одинаков. Подтверждением этому может служить быстрый спад РТЛ (в пределах 10°) на кривой высвечивания европрена 1500, для которого характерно статистическое распределение мономерных звеньев в молекулярной цепи.

Нарушение статистичности в расположении мономерных единиц в полимере должно проявиться в том, что в нем появятся сегменты, различающиеся потенциальными барьерами вращений и колебаний, что приведет к появлению широкого спектра времен релаксаций. Как следствие этого, должно наблюдаться уширение температурного интервала стеклования и соответственно уширение β -максимума на кривых высвечивания.

С этой точки зрения представляет интерес рассмотрение β -максимума тафдена 2000 и солпрена 1204 (рисунок, кривые 3, 4). Как следует из рисунка, β -максимумы этих полимеров уширены, свечение после прохождения максимума спадает медленно, и его можно наблюдать до 250—260° К. Такая форма максимумов указывает на наличие в солпрене 1204 и тафдене 2000 участков, различающихся по T_c на 10—20°. По-видимому, аномальное большое уширение β -максимума у солпрена 1205 определяется также и тем, что в нем есть участки молекулярных цепей с более высоким содержанием бутадиена, чем среднее (плохо разрешенный широкий максимум на кривой высвечивания в области 180—200° К), что должно приводить к повышению содержания стирола в остальных участках молекулярных цепей.

Дальнейшее рассмотрение кривых высвечивания показывает, что исследуемые каучуки различаются также интенсивностью и характером термолюминесценции в области температур ниже T_c . Более интенсивная люминесценция, наблюдаемая у европрена 1500 и солпрена 1204, в принципе может быть связана с повышенной разветвленностью, т. е. с более мощным процессом γ -релаксации в этих эластомерах или с повышением содержания в них примесей, влияющих на стабилизацию зарядов.

Выводы

1. Методом радиотермолюминесценции проведен анализ структурных особенностей ряда бутадиенстирольных эластомеров растворной (солпрен 1204, дюраден и тафден 2000) и эмульсионной (европрен 1500) полимеризации.

2. Определены температуры стеклования T_c указанных сополимеров. Отмечено, что разница T_c каучуков связана с различиями в их молекулярной структуре.

3. Установлено, что для тафдена 2000 и солпрена 1204 характерен более широкий температурный интервал стеклования по сравнению с дюраденом и европреноем 1500. Это указывает на меньшую степень однородности их молекулярных цепей по составу и структуре кинетических сегментов.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
13 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. H. L. Hirsch, Rubber and Plast. Age, 46, 394, 1965.
2. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
3. В. Г. Никольский, Диссертация, 1966.
4. M. Takeeda, K. Tanaka, R. Nagao, J. Polymer Sci., 57, 517, 1962.
5. А. И. Марей, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 274.