

УДК 541.64:547.315.2

**О ПРИРОДЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТРУКТУРНЫХ
ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ И СОПОЛИМЕРАХ
БУТАДИЕНА**

**Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Николаева О. А.,
Шершнев В. А.**

Структура аморфных полибутадиенов изучена методами термомеханическим, диффузионно-сорбционным и ИК-спектроскопии. Выше температуры стеклования обнаружено несколько структурных переходов. Размер, а возможно, и характер формирующихся в матрице полибутадиенов упорядоченных микрообластей *цис*- и *транс*-звеньев зависит от ММ полимера. Обсуждается молекулярный механизм высокотемпературных структурных переходов в полимерах и сополимерах бутадиена.

Ранее на примере бутадиен-нитрильных [1] и бутадиен-стирольных [2] сополимеров было показано, что диффузионно-сорбционный метод и ИК-спектроскопия могут быть использованы для получения информации о молекулярном механизме высокотемпературных структурных переходов в эластомерах. Анализ температурных изменений ИК-спектров позволил установить, что высокотемпературные переходы в области 50–55 и 70–85° обусловлены бутадиеновой частью сополимера [3, 4].

В связи с этим представлялось важным рассмотреть природу возможных высокотемпературных структурных переходов в полибутадиенах (ПБ).

В работе использовали некристаллизующиеся каучуки марки СКДЛ, синтезированные на *n*-бутил-Li, изомерного состава 43,3% *цис*-1,4 47% *транс*-1,4 и 9,7% 1,2-структур с $M_w=1,02 \cdot 10^5$ и $M_w/M_n=1,4$ (ПБ-І) и состава 47% *транс*-1,4, 44,2% *цис*-1,4 и 8,8% 1,2-структур с $M_w=15 \cdot 10^5$ и $M_w/M_n=1,05$ (ПБ-ІІ). ИК-спектры пленок эластомеров получены на спектрометре UR-10 с использованием высокотемпературной кюветы в температурной области 30–95°. Пленки полимеров получены на КВт-дисках при медленном испарении растворителя из разбавленных растворов в CCl₄. Точность измерения температуры ±0,5°. Методом, описанным в работе [5], проверено, что вкладом теплового излучения образца и кюветы можно пренебречь. При записи ИК-спектров использовали скачкообразный подъем температуры на 5–7° с последующим терmostатированием полимерной пленки при постоянной температуре в течение 90 мин. Пленку полимера, помещенную в высокотемпературную кювету, подвергали в течение 1 сут сначала нагреванию до ~95°, а затем охлаждению до ~30°. Такой цикл повторялся для каждой пленки трижды. Интенсивность полос поглощения измеряли на частотах максимумов полос. Точность измерения оптической плотности полос поглощения ±1%. Для удобства сравнения оптическая плотность полос поглощения для всех образцов нормирована к единице при 30–35°.

Скорость растворения низкомолекулярных веществ определяли диффузионно-сорбционным методом [6]. Ошибка метода ±5%. В качестве молекулярного зонда полимерной матрицы были выбраны сера, дифенилгуанидин (ДФГ) и гексахлор-*n*-циклогексан (ГХК), т. е. компоненты вулканизующей группы для каучуков СКДЛ. Пенетранты предварительно очищали перекристаллизацией из растворов в соответствующих растворителях.

Термомеханические кривые эластомеров получены на приборе УИП-70 в режиме одноосного сжатия при постоянном нагружении и скорости подъема температуры 1,25 град/мин.

Рассмотрим особенности процесса растворения кристаллических низкомолекулярных веществ в ПБ-І. Температурные зависимости скорости растворения пенетрантов серы и ДФГ в ПБ-І имеют линейный характер и подчиняются уравнению Аррениуса в интервале 25–110°. Скорость растворения серы изменяется с ростом температуры скачкообразно в об-

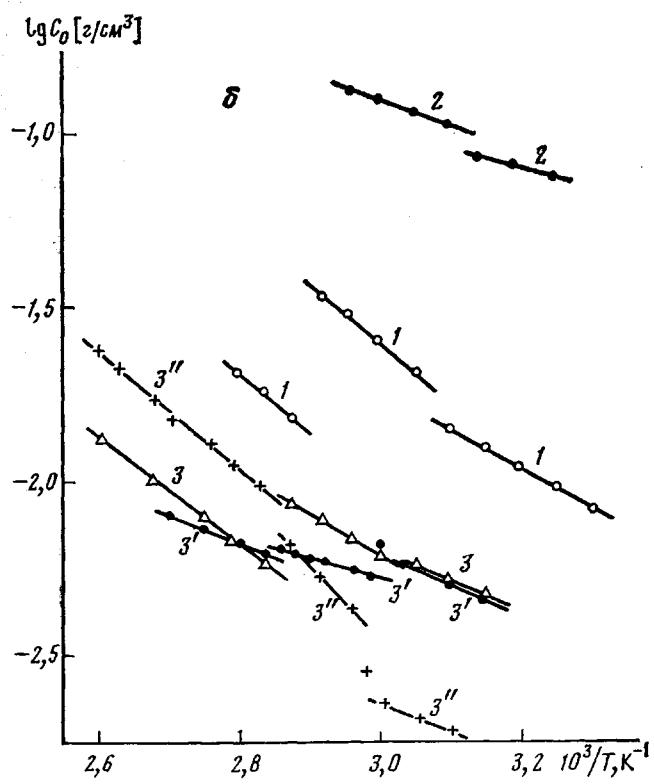
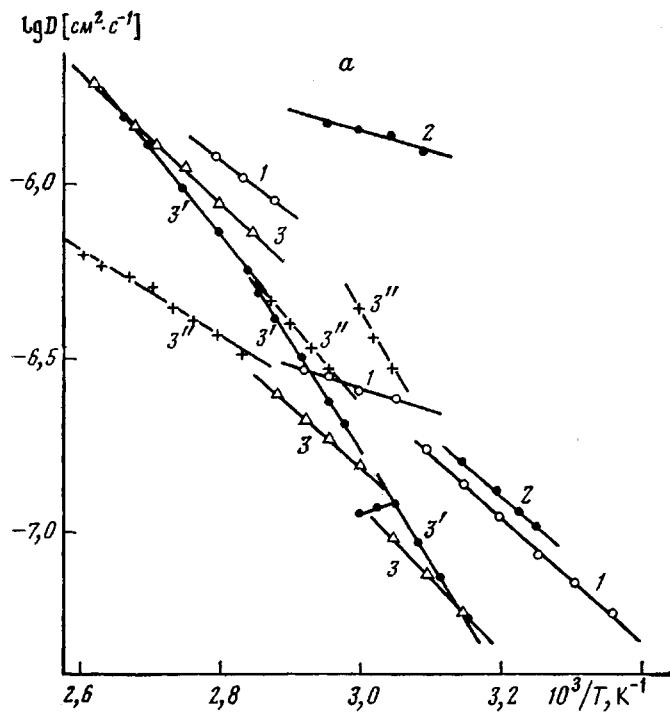


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента диффузии D (а) и равновесной растворимости C_0 (б) серы (1), ГХК (2) и ДФГ (3, 3', 3'') в ПБ-І (1-3) и ПБ-ІІ (3', 3''), подвергнутом предварительному прогреванию при 85° в течение 1 ч (3'')

Параметры диффузии и растворимости твердых низкомолекулярных веществ в полибутадиенах

Пенетрант	T°	E_p	E_D	H_p	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{с}$	$C_o \cdot 10^2, \text{ г}/\text{см}^3$	
		кДж/моль					
ПБ-І							
ГХК	45	47,7	33,7	10,0	1,6	8,5	
	65	33,5	11,7	13,4	14,7	15,0	
Сера	45	57,4	34,8	21,4	1,5	1,5	
	65	55,7	12,6	33,0	2,8	3,0	
	85	67,0	29,3	32,3	11,9	2,7	
ДФГ	45	61,2	40,2	16,8	0,6	0,46	
	65	58,7	33,9	25,1	1,9	0,66	
	85	70,4	35,6	30,2	9,0	0,65	
ПБ-ІІ							
ДФГ	45	82,5	64,9	15,9	0,6	0,45	
	65	68,3	59,5	11,7	2,3	0,55	
	85	68,3	48,2	16,8	7,3	0,66	
ПБ-ІІ (прогрет при 85°)							
ДФГ	45	—	—	—	2,9	0,20	
	65	64,5	45,2	38,9	3,0	0,43	
	85	64,5	23,9	32,7	3,8	1,1	

Примечание. H_p — теплота растворения. Точность метода $\pm 4,19$ кДж/моль.

ласти 50–55 (структурный переход I) и 70–75° (структурный переход II), а ДФГ соответственно в области температур 55–60 и 75–80°. Интересно, что величина кажущейся энергии активации E_p при структурном переходе I практически не изменяется как в случае серы, так и в случае ДФГ. В то же время при структурном переходе II величины E_p ДФГ и серы увеличиваются (таблица). Скачкообразное изменение скорости растворения пенетрантов с ростом температуры обусловлено скачкообразным характером изменения их коэффициента диффузии D и равновесной растворимости C_o (рис. 1). Энергия активации диффузии E_D серы в результате структурного перехода резко уменьшается, тогда как в случае ДФГ уменьшение E_D незначительно. В результате перехода II величины E_D серы и ДФГ возрастают. В рамках концепции свободного объема обнаруженное скачкообразное изменение параметров растворения пенетрантов с ростом температуры свидетельствует о скачкообразном характере изменения свободного объема полимерной матрицы в исследованном температурном интервале. Наиболее интенсивно свободный объем эластомера изменяется в области $\sim 75^\circ$, равновесная растворимость серы при этом уменьшается в 2 раза, ДФГ в 1,5 раза (рис. 1).

Наблюдаемое смещение температур структурных переходов при замене серы на ДФГ (рис. 1) объясняется увеличением мольного объема молекулы пенетранта. Диффузионное перемещение таких молекул пенетранта, как сера и ДФГ, сопровождается кооперативным движением большого числа сегментов макромолекулярных цепей, и чем больше размер молекулы пенетранта, тем значительнее возмущение полимерной цепи матрицы при ее диффузионном переносе. Очевидно, температуры структурных переходов, определенные по диффузии серы, являются более точными.

Сопоставление температурных изменений D и C_o серы и ДФГ в ПБ-І показывает, что при структурном переходе I происходит скачкообразное увеличение D и C_o пенетрантов, тогда как при переходе II наблюдается резкое увеличение D и уменьшение C_o этих пенетрантов (таблица и рис. 1). Характер изменения D и C_o пенетрантов в области обнаруженных переходов свидетельствует о различии их природы.

Особое место в выбранном ряду пенетрантов занимает ГХК. Он обладает высокой равновесной растворимостью, но его коэффициент диффузии

близок значениям D других низкомолекулярных соединений (таблица). Благодаря этой особенности ГХК оказывает пластифицирующее действие на ПБ-І: температура перехода I понижается до $45\text{--}50^\circ$, хотя мольный объем ГХК ($198 \text{ см}^3/\text{моль}$) больше, чем у серы ($130 \text{ см}^3/\text{моль}$) и ДФГ ($177 \text{ см}^3/\text{моль}$). Другими словами, в присутствии ГХК температура перехода I понижается на $\sim 10^\circ$. В отличие от серы и ДФГ в случае ГХК величина E_p резко понижается. Уменьшение величины E_p при структурном переходе для ГХК близко наблюдаемому для случая серы. Интересно, что в период структурного перехода D для ГХК возрастает на порядок (таблица), что свидетельствует об интенсивном изменении свободного объема в это время. Все это позволяет считать, что ГХК, молекулярно растворенный в матрице эластомера, облегчает протекание структурного перехода I.

Характер изменения параметров растворения низкомолекулярных веществ в ПБ с ростом температуры позволяет допустить, что обнаруженные переходы обусловлены перестройкой существующих в матрице эластомера микрообластей, внутрь которых такие большие молекулы пенетрантов не проникают. Последнее указывает на более плотную упаковку фрагментов макроцепей внутри этих микрообластей, чем в остальной части эластомера.

Рассмотрим особенности температурных изменений ИК-спектров полимеров ПБ-І и ПБ-ІІ, содержащих стереоблоки *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньев, разделенные изолированными 1,2-звеньями [7]. В качестве основных полос поглощения, характеризующих колебания *цис*-1,4-звеньев, использовали полосы при 740 см^{-1} деформационных колебаний С—Н и при 1650 см^{-1} валентных колебаний С=С группы *цис*- $(-\text{CH}=\text{CH}-)$, для *транс*-1,4-звеньев — полосу поглощения при 967 см^{-1} деформационных колебаний С—Н группы *транс*-1,4- $(-\text{CH}=\text{CH}-)$ и для 1,2-структур — полосы поглощения при 910 и 993 см^{-1} деформационных колебаний СН₂ и СН группы (СН₂=СН—) [8]. Для ПБ-І температурные зависимости интенсивности полос поглощения изменяются скачкообразно в областях $55\text{--}59$ и $76\text{--}81^\circ$ (рис. 2). Интенсивность полос поглощения в ходе охлаждения (первый цикл) пленки ПБ-І восстанавливается полностью (при 740 , 910 , 1403 , 1650 см^{-1}) или увеличивается (при 993 , 967 , 1308 и 1432 см^{-1}) (рис. 3). Для второго и третьего циклов интенсивность всех этих полос поглощения восстанавливается полностью, что указывает на релаксационный характер наблюданного температурного поведения интенсивности полос поглощения. Интенсивность полосы поглощения при 1350 см^{-1} не изменяется в течение трех последовательных циклов нагревания. Очевидно, изменения толщины пленки полимера в ходе исследования не превышали 1%.

Сопоставим температурные зависимости интенсивности полос поглощения, характеризующих колебания бутадиеновых изомеров. Для первого цикла нагревания в результате структурного перехода $50\text{--}55^\circ$ наиболее сильно уменьшается интенсивность полосы поглощения при 740 см^{-1} (рис. 2, а), в меньшей степени полоса поглощения при 910 и 993 см^{-1} . Интересно поведение полосы поглощения при 967 см^{-1} : в течение первого цикла при нагревании пленки до 76° интенсивность ее не изменяется (рис. 2), последующее охлаждение приводит к заметному увеличению ее интенсивности. При повторном нагревании пленки (третий цикл) интенсивность этой полосы поглощения уменьшается скачкообразно в области 52 и 70° на 8%, что меньше, чем в случае *цис*-звеньев, хотя содержание *цис*- и *транс*-формы в полимере различается незначительно. Наблюданное поведение полосы поглощения при 967 см^{-1} позволяет считать, что в течение первого цикла нагревания *транс*-звенья не участвуют в релаксационном процессе макромолекул, тогда как при последующих циклах их вклад в релаксационный процесс становится достаточно большим, но значительно меньше, чем *цис*-звеньев. Интересно, что в случае ПБ-ІІ наблюдается аналогичный характер температурного изменения интенсивностей этой полосы поглощения (рис. 2, б). Расширение температурного интервала первого цикла до 90° позволяет понять причину изменения с температурой интенсивности полосы поглощения при 967 см^{-1} . С ростом температуры до 68° ее интенсивность не изменяется, далее в области $68\text{--}90^\circ$ происхо-

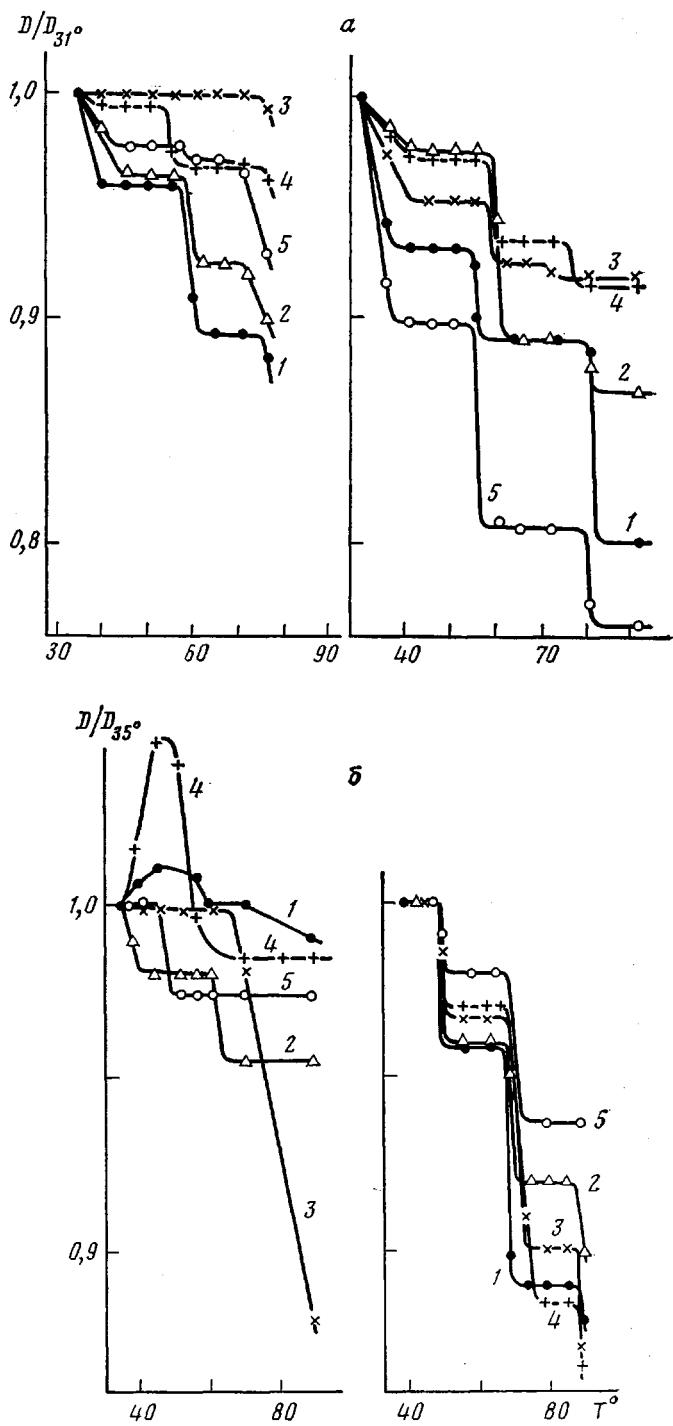


Рис. 2. Температурные зависимости оптической плотности полос поглощения при 740 (1), 910 (2), 967 (3), 993 (4) и 1650 (5) см^{-1} ИК-спектра ПБ-І (а) и ПБ-ІІ (б) для первого и третьего циклов

дит значительное уменьшение интенсивности. Последующее охлаждение приводит к увеличению интенсивности этой полосы, и характер ее температурной зависимости приобретает обычный вид для последующих циклов нагревания (рис. 2, б).

Что касается участия 1,2-структур в релаксационном процессе ПБ-І, то оно больше, чем транс-звеньев, хотя содержание этих структур в эластомере <10 вес. % (рис. 2). Из двух выбранных полос поглощения при 910

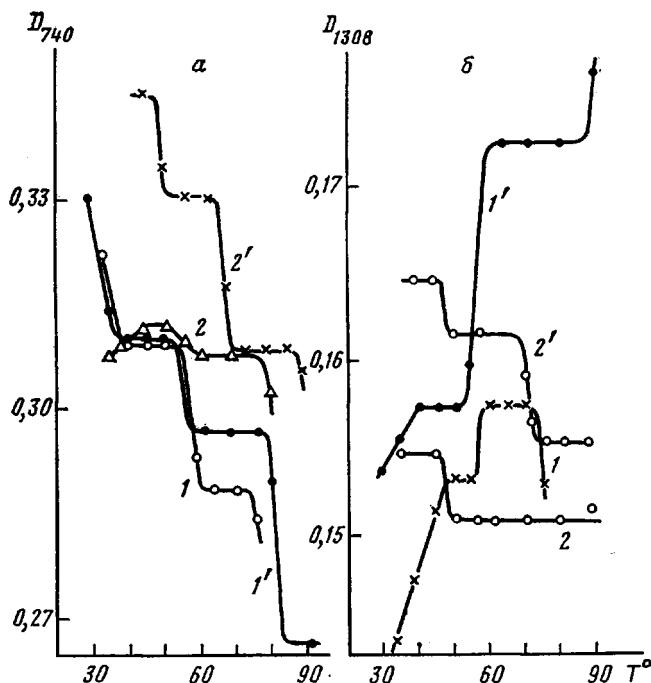


Рис. 3. Изменение оптической плотности полос поглощения при 740 (а) и 1308 см⁻¹ (б) ИК-спектров ПБ-І (1, 1') и ПБ-ІІ (2, 2') в течение первого (1, 2) и третьего (1', 2') циклов

и 993 см⁻¹ первая является более чувствительной для исследования релаксационного процесса 1,2-структур.

Расчет степени изменения интенсивности полос поглощения, характеризующих колебания изомеров ПБ-І, на одно повторяющееся звено ПБ показывает, что скорость и степень релаксации последних различна: наиболее быстро релаксируют 1,2-структуры, наиболее медленно — *транс*-звенья (рис. 2, а). Заметим, что температура стеклования 1,2-ПБ выше, чем *цис*-1,4-ПБ, т. е. следовало бы ожидать, что в исследованном температурном интервале скорость релаксации *цис*-звеньев выше, чем 1,2-структур. Однако это не происходит. Очевидно, при формировании пленки СКДЛ из раствора возникает два вида упорядоченных микрообластей: один состоит из стереоблоков *цис*-звеньев, другой — стереоблоков *транс*-звеньев. Микрообласти *цис*-звеньев, подобно аналогичным в *цис*-1,4 ПБ [9], распадаются в области 50–55°, тогда как микрообласти *транс*-звеньев приобретают способность к перестройке при 75–80°. Наблюдаемый характер температурных зависимостей интенсивности полос поглощения при 740 и 967 см⁻¹ позволяет допустить, что значительная часть этих звеньев входит в состав микрообластей и поведение полимера при релаксации определяется наличием этих микрообластей и их стабильностью. С ростом ММ полимера должно увеличиваться число микрообластей, через которые проходит одна и та же макромолекула, что приведет к увеличению времени релаксации полимера. Действительно, увеличение ММ полимера от $1,02 \cdot 10^5$ до $15 \cdot 10^5$ привело к заметному замедлению релаксационных процессов, о чем свидетельствует характер и степень изменения интенсивности полос поглощения в области 700–1700 см⁻¹ с ростом температуры (рис. 2). Если в случае ПБ-І температурные зависимости интенсивности полос поглощения в первый день нагревания имели единобразный четко выраженный характер (кроме полосы при 967 см⁻¹), то для ПБ-ІІ этого не наблюдается (рис. 2). Например, в случае ПБ-І оптическая плотность полосы поглощения при 740 см⁻¹ изменяется скачкообразно дважды в области 57 и 75°, тогда как для ПБ-ІІ наблюдается излом температурной зависимости оптической плотности этой полосы в области

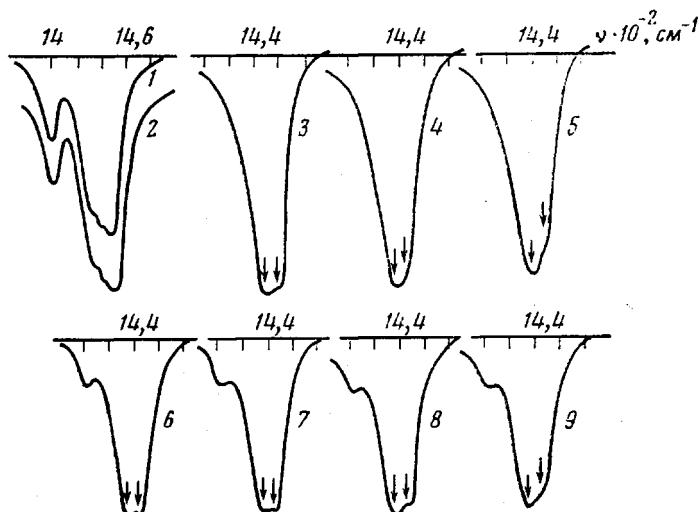


Рис. 4. Влияние температуры на ИК-спектр цис-1,4-ПБ (1, 2), СКН-18 (3–5) и ПБ-І (6–9): 1 – 34, 2 – 89, 3 – 36, 4 – 87, 5 – 130, 6 – 30, 7 – 70, 8 – 74, 9 – 89°

70° (рис. 2). Степень изменения ее оптической плотности за время первого цикла нагревания для ПБ-І составляет 11%, для ПБ-ІІ только 1,5%. Повторные нагревания пленки ПБ-ІІ приводят к увеличению степени изменения интенсивности этой полосы, но она ниже чем в случае ПБ-І. Интенсивность полос поглощения в области 700–1700 cm^{-1} заметно увеличивается в результате каждого цикла нагревания, что свидетельствует о значительном изменении межмолекулярного взаимодействия в полимерной системе ПБ-ІІ в результате перестройки структуры матрицы эластомера (рис. 2).

Сопоставление температурных зависимостей интенсивности полос поглощения, характеризующих колебания изомеров ПБ, показывает, что для ПБ-ІІ в период первого цикла наибольшей скоростью релаксации отличается 1,2-структура (полосы при 910 и 993 cm^{-1}). Релаксационный процесс этих звеньев характеризуется переходом в области 50°. Цис- и транс-звенья ПБ-ІІ приобретают возможность релаксировать только при температурах выше 70°. Можно предположить, что стереоблоки этих звеньев образуют при формировании пленки из раствора в CCl_4 более упорядоченные и(или) большего размера микрообласти, чем в ПБ-І.

Очевидно, отмеченное различие в температурном поведении полос поглощения ИК-спектров ПБ-І и ПБ-ІІ – результат разных скоростей релаксационных процессов в полимерах с практически одинаковой химической структурой, но разной ММ. Влияние ММ каучука СКДЛ на характер температурной зависимости тангенса угла механических потерь отмечали также авторы работы [10].

Возникает вопрос, почему реализация структурного перехода в области 70° обусловливает возможность перестройки структуры полимерной матрицы ПБ-І и особенно ПБ-ІІ. Согласно данным рентгеновского метода, при температурах до 75° происходит активное термическое разрыхление упаковки макромолекул СКДЛ [11]. Транс-1,4-ПБ существует в виде двух кристаллических модификаций I и II. Модификация I стабильна до 50°, в области 50–70° она существует с модификацией II. В области 70–130° (точка плавления) существует только модификация II. Переход от одной псевдогексагональной модификации (I) к другой (II) происходит в области 50–70° [12–14]. Кристаллическая решетка транс-1,4-ПБ становится при этом такой, что полимерные цепи более свободно перемещаются, о чем свидетельствует аналогичность ИК-спектров кристаллической модификации II, расплава и раствора полимера [15]. Переход в области 70° в транс-1,4-ПБ обусловлен вращением вокруг диаллильной связи С–С [16] и изменением торсионного угла $\text{CH}=\text{CH}_2$ [17].

Можно ожидать, что вращение вокруг диалильной связи С—С, существующее в кристаллическом *транс*-1,4-ПБ, имеет место и в сополимерах, содержащих микроблоки (СКДЛ, СКС, СКН и т. п.) или большие блоки *транс*-звеньев (блок-сополимеры). Рассмотрим область колебаний поворотных изомеров *транс*-1,4-ПБ: одного *транс*- и двух *гош*- (левый и правый) [16]. В ИК-спектре СКДЛ в этой области находятся интенсивные полосы поглощения при 1432 и 1447 см^{-1} ножничных деформационных колебаний групп $-\text{CH}_2-$ *гош*- и *транс*-поворотных изомеров соответственно (рис. 4). С ростом температуры до 70° соотношение интенсивностей этих полос поглощения практически не изменяется. В области $>70^\circ$ происходит перераспределение интенсивностей полос поглощения при 1432 и 1447 см^{-1} , т. е. уменьшается содержание *транс*-поворотных изомеров и увеличивается содержание *гош*-изомеров. При охлаждении пленки СКДЛ происходит восстановление соотношения интенсивностей этих полос поглощения. В случае СКДЛ в этой области спектра находятся также полосы поглощения ножничных деформационных колебаний групп $-\text{CH}_2-$ *цис*-звеньев, для которых такая температурная зависимость отсутствует в области 25 – 95° [18].

Для того чтобы исключить возможное влияние полос поглощения от поворотных изомеров *цис*-звеньев на характер температурной зависимости интенсивности полос поглощения при 1432 и 1447 см^{-1} от изомеров *транс*-звеньев, рассмотрим ИК-спектр СКН-18М. Бутадиеновая часть этого сополимера содержит 90% *транс*- и 10% 1,2-структур. Для СКН-18М температурное поведение интенсивности полос поглощения при 1432 и 1447 см^{-1} аналогично наблюдаемому для СКДЛ (рис. 4). Другими словами, в области 70 – 80° происходит понижение содержания *транс*-поворотных изомеров *транс*-1,4 последовательностей в СКДЛ, СКН-18М, т. е. вращение вокруг диалильной связи С—С. Реализация этого структурного перехода может приводить к перестройке упорядоченных микрообластей, образованных *транс*-звеньями. Увеличение подвижности *транс*-звеньев (стереоблоков) при температурах выше 80° облегчает перегруппировку *цис*-звеньев, связанных с ними, что сопровождается перестройкой полимерной матрицы.

Таким образом, для исследованной температурной области различие в скоростях релаксации ПБ-І и ПБ-ІІ может быть результатом неодинакового размера и (или) характера упорядоченных областей *цис*- и *транс*-звеньев. Последнее находит дополнительное подтверждение в характере температурной зависимости интенсивности полосы поглощения при 1308 см^{-1} (полоса «аморфности») [8]. В ИК-спектре ПБ-І интенсивность этой полосы поглощения увеличивается в области 30 – 60° , а при температурах выше 70° ее интенсивность уменьшается (первый цикл) (рис. 3). При повторном нагревании пленки интенсивность этой полосы поглощения увеличивается скачкообразно дважды в области 55 – 60 и 90° в целом на 16,5% (третий цикл), что свидетельствует об изменении степени упорядоченности полимерной системы. В случае ПБ-ІІ интенсивность этой полосы поглощения, наоборот, уменьшается скачкообразно в области 50° (первый цикл). Во время повторного нагревания пленки ее интенсивность уменьшается скачкообразно в области 50 и 70° , что в целом составляет 6% (третий цикл). Очевидно, выбранная скорость нагревания пленки близка скорости релаксации полимерной системы в случае ПБ-І, что позволяет наблюдать ее перестройку с температурой. В случае ПБ-ІІ удается обнаружить только отклик системы на ее термическое возмущение: скорость нагревания пленки и скорость релаксации системы заметно отличаются.

О влиянии ММ на структуру матрицы ПБ указывают также данные диффузионно-сорбционного метода (рис. 1). В интервале 45 – 105° для ПБ-ІІ обнаружены два структурных перехода: в области 55 – 63° (І) и $77,5$ – 80° (ІІ). Структурный переход І происходит в более широкой температурной области, тогда как переход ІІ, наоборот, в более узкой, чем в случае ПБ-І. Кроме того, наблюдается увеличение величины E_p и особенно E_d ДФГ в ПБ-ІІ по сравнению с ПБ-І. Величина E_d низкомолекулярных веществ в эластомерах отражает работу, затраченную против сил

когезии полимера на создание необходимого для диффузии объема полимера [19]. Поэтому E_D зависит от величины свободного объема и гибкости полимерных цепей. Другими словами, обнаруженное увеличение E_D ДФГ при переходе от ПБ-І к ПБ-ІІ обусловлено уменьшением величины свободного объема полимерной матрицы.

Таким образом, анализ температурных изменений ИК-спектров и данные диффузионно-сорбционного анализа показывают, что в матрице СКДЛ формируются два вида упорядоченных микрообластей из *транс*- и *цис*-микроблоков соответственно. Размер, а возможно, и характер этих микрообластей зависит от ММ сополимера, что проявляется в скорости и степени их релаксационного процесса. Микрообласти *транс*-звеньев более стабильны, чем *цис*- и способны перестраиваться подобно кристаллической структуре *транс*-1,4 ПБ при 70–80° в результате вращения вокруг диаллильной связи С–С. Согласно данным термомеханического анализа для ПБ-І, высокотемпературные релаксационные переходы обнаружены при 42, 54, 99 и 121° при напряжении ($\sigma=0,00124$ МПа), для ПБ-ІІ при –22, 2, 32, 84 и 126° ($\sigma=0,00265$ МПа). Последний релаксационный переход, температура которого близка $T_{пл}$ кристаллической модификации II *транс*-1,4-ПБ [14], обусловлен, вероятно, распадом упорядоченных микрообластей *транс*-звеньев.

В связи с этим можно было бы ожидать влияния предварительного прогревания эластомера на параметры диффузии и растворимости низкомолекулярных веществ. Очевидно, такое влияние должно быть ярче выражено в случае ПБ с высокой ММ. На рис. 1 представлены температурные зависимости D и C_0 ДФГ в ПБ-ІІ, подвергнутом предварительному прогреванию в течение 1 ч при 85°, т. е. при температуре выше структурного перехода II, но ниже температуры распада *транс*-микрообластей. Такое прогревание при наличии в матрице ПБ микрообластей *цис*- и *транс*-звеньев, макроцепи которых обладают различной гибкостью, должно привести к увеличению размера первых микрообластей и уменьшению размера последних. Действительно, прогревание эластомера привело к увеличению D в области <65°, смещению температуры структурного перехода I до 60–65° и к значительному понижению E_D и D ДФГ в ПБ-ІІ в области >65° (таблица).

Анализ особенностей релаксационного процесса *транс*-стереоблоков показывает, что формирование и перестройка упорядоченных микрообластей происходит в том же температурном интервале, что и кристаллизация гомополимера – *транс*-1,4-ПБ [13–15]. Очевидно, в матрице некристаллизующегося сополимера образуются микрообласти, по структуре близкие тем, что возникают на начальной стадии кристаллизации гомополимера, но, возможно, более дефектные. Можно ожидать, что роль образующихся микрообластей в матрице эластомера велика в релаксационном процессе, так как время релаксации этих образований достаточно большое, несмотря на то что полимеры находятся в высокоэластическом состоянии.

Проведенный анализ температурных изменений ИК-спектров СКДЛ, СКН [1] и СКС [4] позволяет допустить, что в полимерной матрице как кристаллизующегося гомополимера, так и его некристаллизующихся сополимеров формируются микрообласти из однотипных звеньев и микроблоков цепи. Однако пока остается неясным, представляют ли собой эти микрообласти отдельную фазу (очень дефектные кристаллические образования) или их следует рассматривать как флуктуации плотности аморфного полимера [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 314.
2. Соколова Л. В., Николаева О. А., Шершнев В. А. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. «Пути повышения эффективности использования эластичных материалов в производстве шин и РТИ». Ярославль: Ярославск. политехн. ин-т, 1982, с. 196.
3. Соколова Л. В., Данченко А. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2713.
4. Соколова Л. В., Николаева О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1544.

5. Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А. Журн. прикл. спектроскопии, 1968, т. 9, № 1, с. 167.
6. Соколова Л. В., Гришин Б. С., Шершнев В. А., Туторский И. А., Юровская И. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 122.
7. Mochel V. D. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, № 10, p. 1009.
8. Дехант И., Данц Р., Киммерер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 354.
9. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Николаева О. А., Шершнев В. А. Тез. докл. III Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. Ташкент: Фан, 1983, с. 80.
10. Сидорович А. В., Марей А. И., Гаштольд Н. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1333.
11. Боян Э. Б., Овчинников Ю. И., Маркова Г. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 376.
12. Бучаченко А. Л., Рафиков С. Р. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1963, № 11, с. 1118.
13. Evans H., Woodward A. E. Macromolecules, 1976, v. 9, № 1, p. 88.
14. Никитин В. Н., Волкова А. А., Михайлова Н. В. Баклагина А. И. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 7, с. 1094.
15. Neto N., Zando C. Europ. Polymer J., 1967, v. 3, № 4, p. 645.
16. Михайлова Н. В., Никитин В. Н. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 11, с. 615.
17. Suehiro K., Takayanagi K. J. Macromolec. Sci. Phys., 1970, v. 4, № 1, p. 39.
18. Нельсон К. В. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. М.-Л.: Химия, 1965, с. 8.
19. Гришин Б. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1973, с. 12.
20. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 19.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5.VII.1983

ON THE NATURE OF HIGH-TEMPERATURE STRUCTURAL TRANSITIONS IN POLYMERS AND COPOLYMERS OF BUTADIENE

*Sokolova L. V., Chesnokova O. A., Nikolaeva O. A.,
Shershnev V. A.*

Summary

The structure of amorphous polybutadienes has been studied by thermomechanical, diffusion-sorption and IR-spectroscopy methods. Above glass transition temperature several structural transitions are observed. The dimensions and possibly the character of ordered microregions of *cis*- and *trans*-units formed in polybutadiene matrix depend on MM of the polymer. The molecular mechanism of high-temperature relaxational transitions in polymers and copolymers of butadiene is discussed.