

УДК 541.64:539.2

О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СТРУКТУРНОМ ПЕРЕХОДЕ ПОЛИБУТАДИЕНОВ

Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершинев В. А.

В *цис*-1,4-полибутадиене методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и диффузионным методом обнаружен структурный переход в области 55° , обусловленный распадом упорядоченных областей. Обнаруженный переход относится к числу переходов типа жидкость – жидкость. Введение в макромолекулярные цепи *транс*-1,4- и (или) 1,2-бутадиеновых звеньев приводит к появлению новых структурных переходов. Переход жидкость – жидкость для таких полибутадиенов находится в области $T = T_c + 150^\circ$, где T_c – температура стеклования наименее гибкоцепного гомополимера, звенья которого введены в макроцепь *цис*-1,4-полибутадиена.

Матрица *цис*-1,4-полибутадиена (СКД) имеет ярко выраженный структурно-неоднородный характер, о чем свидетельствуют исследования его реологического поведения и данные релаксационной спектроскопии [1]. На основании сопоставления реологических свойств растворов СКД разной концентрации, механических свойств пленок и данных электронной микроскопии показано, что одним из структурных элементов являются глобулы [2]. В полимере с высоким содержанием 1,2-структур обнаружены микрообласти среднего размера 300 Å, объемная доля которых составляет 0,25 [3].

Исследование структуры полибутадиенов разного изомерного состава в работе проведено методами ИК-спектроскопии, ДСК, термомеханического анализа (ТМА) и диффузионным методом.

В работе использовали стереорегулярный СКД марки «Карифлекс ВР-11» ($\bar{M}_w=2,3 \cdot 10^5$) и бутадиеновые каучуки: СКДЛ изомерного состава (43,3% *цис*-1,4, 47% *транс*-1,4 и 9,7% 1,2-структур ($\bar{M}_w=1,02 \cdot 10^5$)), СКБ-СР 70% 1,2-структур и 30% *транс*-1,4 звеньев (вязкость по Муни 42 ед.) и СКДС (81,7% *цис*-1,4, 8,5% *транс*-1,4 и 9,8% 1,2-структур ($\bar{M}_w=3 \cdot 10^5$)), предварительно очищенные из раствора в толуоле метиловым спиртом.

В качестве молекулярного зонда полимерной матрицы использовали дифенилгидантидин (ДФГ), предварительно очищенный двукратной перекристаллизацией из раствора в серном эфире. Скорость растворения ДФГ в образцах, предварительно прогретых при 70° в течение 2 ч, определяли диффузионным методом и характеризовали обратной величиной времени, за которое растворяется 10% вещества. Ошибка метода $\pm 5\%$.

Термомеханические кривые полимеров получены на приборе УИП-70 в режиме одноосного сжатия при постоянной нагрузке и скорости нагревания 1,25 град/мин. Образцы готовили прессованием под давлением при 60° в течение 1 ч.

Термограммы полимеров получали на микрокалориметре ДСМ-2М при скорости сканирования 8 град/мин. Во всех случаях навеска образца составляла 43 мг. В качестве калибровочного стандарта использовали высокочистые металлы индий и ртуть.

ИК-спектры пленок СКД снимали на спектрометре UR-40 с использованием высокотемпературной кюветы в интервале 30–96° по методике [4]. Пленку СКД, помещенную в кювету, в течение 1 сут сначала нагревали до 95°, а затем охлаждали до $\sim 30^\circ$. Такой цикл повторяли для каждой пленки трижды.

Рассмотрим температурные зависимости интенсивности полос поглощения ИК-спектра СКД в области 700–1700 см⁻¹ (рис. 1). Оптическая плотность полос поглощения при 740 см⁻¹ деформационных колебаний С–Н и при 1650 см⁻¹ валентных колебаний С=C-*цис*(–CH=CH–)-группы, при 1403 см⁻¹ деформационных колебаний СН в плоскости С=C,

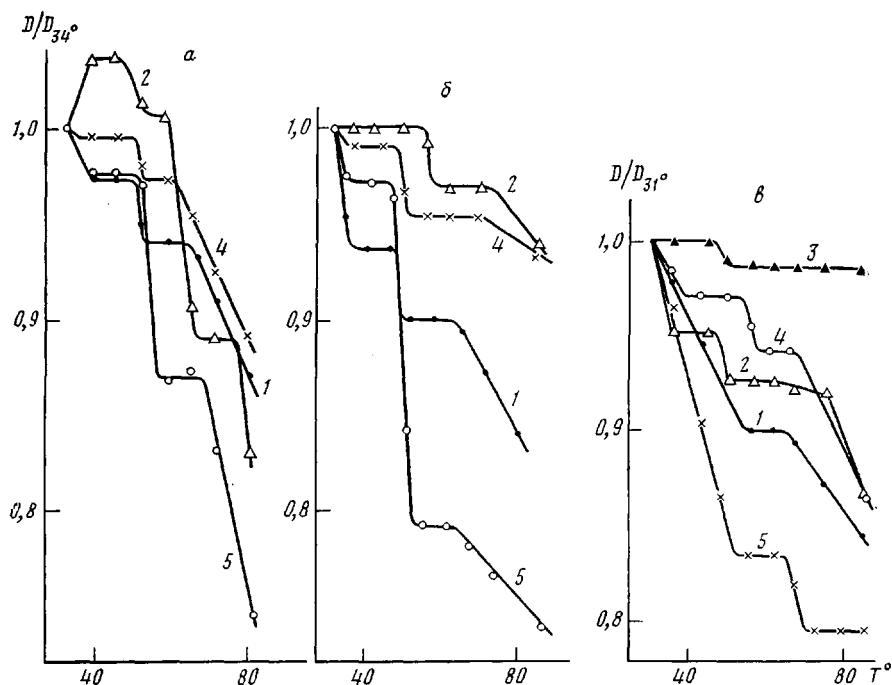


Рис. 1. Температурные зависимости относительной оптической плотности полос поглощения при 740 (1), 1235 (2), 1410 (3), 1450 (4) и 1650 см^{-1} (5) ИК-спектра СКД для циклов нагревания I (а, б) и II (б). Время термостатирования пленок 90 (а, б) и 30 мин (в)

а также при 1432 и 1450 см^{-1} ножничных колебаний ($-\text{CH}_2-$)-группы [5, 6] изменяется скачкообразно в области 52 – 58° для первого цикла нагревания (рис. 1). Степень изменения оптической плотности этих полос поглощения различна и колеблется в пределах 10 – 26% . Наиболее сильно изменяется оптическая плотность полосы поглощения при 1650 см^{-1} . Аналогичная закономерность в изменении оптической плотности этой полосы наблюдалась в случае сополимеров бутадиена (СКДЛ [4]) с акрилонитрилом [7], стиролом и метилстиролом [8]. Оптическая плотность полосы поглощения при 1305 см^{-1} веерных деформационных колебаний ($-\text{CH}_2-$) в течение трех последовательных циклов нагревания пленки практически не изменяется, что свидетельствует о незначительном изменении ее толщины ($\leq 1\%$) в ходе измерений в температурном интервале 30 – 95° .

Наблюдаемое скачкообразное изменение интенсивности рассмотренных полос поглощения является результатом высокотемпературного структурного перехода, так как интенсивность рассмотренных полос поглощения восстанавливается полностью при охлаждении пленки до $\sim 30^\circ$. Полное восстановление интенсивности полос поглощения в области 700 – 1700 см^{-1} в течение трех последовательных циклов нагревания свидетельствует также об отсутствии заметных изменений в химической структуре полимера во время эксперимента.

Повторные нагревания пленки СКД приводят к небольшому смещению температуры перехода до 50 – 53° и изменению относительной оптической плотности указанных выше полос поглощения (рис. 1).

Для рассмотренной области ИК-спектра пленки СКД обнаружено несколько неожиданное температурное поведение интенсивности полосы поглощения при 1235 см^{-1} (рис. 1 и 2). В ходе первого цикла нагревания пленки интенсивность этой полосы сначала увеличивается на $3,7\%$, а затем после достижения 50° уменьшается на $\sim 21\%$. При повторном нагревании пленки СКД оптическая плотность полосы не восстанавливается полностью, а степень уменьшения ее интенсивности составляет 6% .

Следует отметить, что по изменению интенсивности полосы поглощения при 1235 см^{-1} определяют степень кристалличности СКД [5, 9], т. е.

Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы поглощения при 1235 см^{-1} в ИК-спектре СКД в течение циклов нагревания I и II. Время термостатирования полимерной пленки 90 мин

Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента диффузии ДФГ в СКД (1), СКД, содержащем 0,5 вес.% ВМ (2), СКД, содержащем 0,2 вес.% ТГМ-3 (3), СКДС (4), СКДЛ (5) и СКБ-СР (6)

Рис. 4. Влияние содержания пластификаторов: ВМ (1, 1') и ТГМ-3 (2, 2') на коэффициент диффузии ДФГ в СКД при 55 (1, 2) и 75° (1', 2')

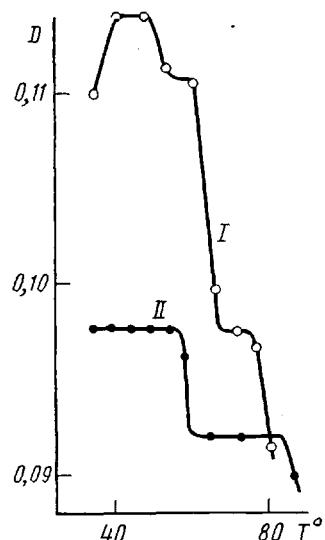


Рис. 2

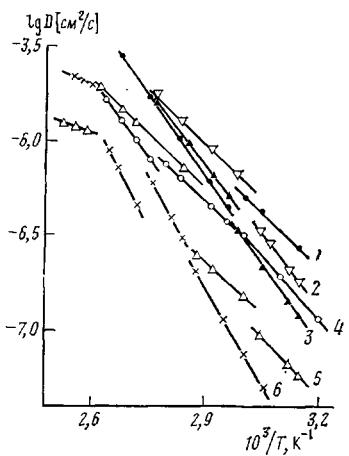


Рис. 3

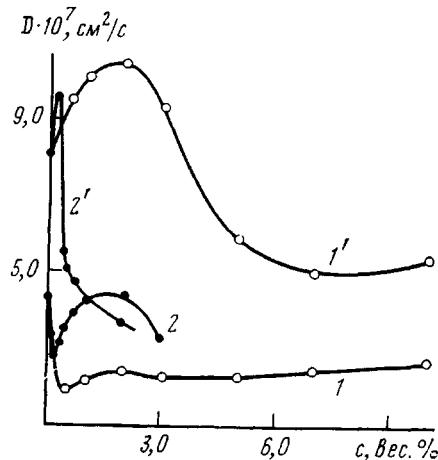


Рис. 4

этая полоса является конформационно-чувствительной. Если допустить, что наблюдаемый переход обусловлен существованием областей упорядоченно расположенных фрагментов макроцепей СКД, то становится понятным наблюдаемый характер изменения интенсивности полосы поглощения при 1235 см^{-1} с повышением температуры. Возможно, при медленном нагревании пленки СКД происходит частичное снятие перенапряжений на фрагментах макроцепей с ограниченной подвижностью в силу их химической связи с упорядоченными областями. Последнее может приводить к изменению размера этих областей, что и проявляется в росте интенсивности полосы поглощения при 1235 см^{-1} в области $34-50^\circ$. Вероятно, в результате обнаруженного перехода происходит полный распад упорядоченных областей матрицы СКД. Соответственно в ходе последующего охлаждения пленки до $\sim 30^\circ$ происходит только частичное восстановление таких упорядоченных областей, о чем свидетельствует температурное поведение оптической плотности полосы при 1235 см^{-1} : интенсивность ее не восстанавливается полностью после охлаждения пленки, и степень ее изменения уменьшается при последующих циклах нагревания (рис. 2).

Уменьшение времени термостатирования пленки в 3 раза приводит к изменению характера температурных зависимостей интенсивности полос поглощения, особенно при $1235, 1650, 740 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Однако при по-

вторных нагреваниях этой пленки СКД устанавливается четкое единобразие в изменении интенсивности рассмотренных полос поглощения с температурой (кроме полосы при 1650 см^{-1}). Очевидно, от цикла к циклу происходит «тренировка» структуры образца эластомера. Структурный переход при этом смещается в область $52-54^\circ$ (цикл III).

Сопоставление температурных изменений интенсивности полос поглощения ИК-спектра СКД, полученных при различных временах термостатирования пленок, показывает, что структура пленки в конце каждого цикла иная. Например, для второго цикла степень уменьшения оптической плотности полос поглощения при $740, 1235, 1650 \text{ см}^{-1}$ составляет 27, 19 и 25% соответственно для случая термостатирования в течение 30 мин и 16, 6 и 26% — для 90 мин. Другими словами, данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют о наличии достаточно большого времени релаксации для СКД в исследованном температурном интервале, что косвенно подтверждает возможность существования упорядоченных областей в полимерной пленке. Более того, вклад этих областей в релаксационный процесс полимера велик. В противном случае нельзя было бы наблюдать столь большую разницу в изменении ИК-полос поглощения с ростом температуры при таких временах термостатирования пленки эластомера.

Формирующиеся в матрице СКД упорядоченные области являются термодинамически стабильными образованиями, о чем свидетельствует термограмма, содержащая эндотермический эффект в области 57° (величина теплопоглощения 1,3 кДж/кг).

Очевидно, диффузионное перемещение молекул пенетранта с большим мольным объемом, каким является ДФГ, должно быть чувствительно к процессу распада таких областей. Действительно, скорость растворения ДФГ в СКД в области $60-65^\circ$ возрастает с температурой скачкообразно. Кажущаяся энергия активации процесса растворения ДФГ при этом увеличивается (таблица). Обнаруженный характер температурной зависимости скорости растворения ДФГ в СКД обусловлен скачкообразным изменением в области $60-65^\circ$ его коэффициента диффузии и равновесной растворимости (рис. 3, таблица).

Температура структурного перехода, обнаруженного диффузионным методом, выше температуры перехода по данным методов ДТА [10], ДСК и ИК-спектроскопии (рис. 1), что объясняется использованием в

Энергетические параметры растворения ДФГ в полибутидиенах

Эластомер	T°	E_p	E_d	H_p	$\Phi, \%$
		кДж/моль			
СКД	50	70,4	36,4	35,6	10,3
	100	80,5	54,5	25,9	0
СКД с 0,5 вес. % ВМ	50	62,5	50,2	13,6	20,2
	100	69,2	51,0	18,0	0
СКД с 0,2 вес. % ТГМ-3	50	65,2	50,6	9,7	19,1
	100	65,2	41,4	27,6	0
СКДЛ	50	58,6	39,6	16,5	33,3
	70	56,1	33,6	28,0	20,3
	100	69,7	35,6	30,5	3,5
	120	29,3	11,3	17,2	0
СКДС	50	57,4	42,0	13,4	19,5
	70	46,9	36,0	10,9	13,1
	100	75,3	51,4	19,2	0
СКБ-СР	50	75,4	64,0	15,5	60,1
	75	100,0	78,0	27,2	17,5
	100	94,8	75,4	20,9	12,6
	120	20,6	14,0	7,7	0

Примечание. E_p — кажущаяся энергия активации растворения, H_p — теплота растворения.

качестве молекулярного зонда полимерной матрицы пенетранта с достаточно большим мольным объемом [4].

Структурный переход в области $45-55^\circ$ наблюдали диффузионным методом, ТМА и ДСК в бутадиен-нитрильных [7, 11] и в области $53-59^\circ$ в бутадиен-стирольных сополимерах [8, 12, 13], который, согласно данным ИК-спектроскопии [7, 8], связан с распадом упорядоченных областей *cis*-1,4-бутадиеновых звеньев.

Температура структурного перехода, обнаруженного в СКД, на $\sim 155^\circ$ выше T_c (-108°), на $\sim 105^\circ$ выше температуры максимальной скорости его кристаллизации и на $\sim 55^\circ$ выше $T_{\text{пл}}$. Наличие такого перехода свидетельствует о достаточно высокой термодинамической стабильности областей упорядоченно расположенных стереорегулярных фрагментов макроцепей СКД.

Рассмотрим влияние пластификаторов на структурный переход в СКД. В качестве молекулярного пластификатора использовали вазелиновое масло (ВМ), структурного — триоксиэтилен- α,ω -диметакрилат (ТГМ-3) [14]. Введение молекулярного пластификатора в количестве до 10 вес.% и структурного — в количестве до 3 вес.% в СКД не приводит к вырождению обнаруженного перехода (рис. 3). Скорость растворения, коэффициент диффузии и равновесная растворимость ДФГ с ростом содержания пластификатора изменяются экстремально как в случае ВМ, так и в случае ТГМ-3 (рис. 4). Таким образом, согласно данным диффузионного метода, различие в действии выбранных пластификаторов заключается в первую очередь в том, что наибольшее изменение свободного объема полимерной матрицы (о чем свидетельствуют значения коэффициентов диффузии (рис. 3 и 4), энергия активации диффузии и объемное содержание упорядоченных областей, непроницаемых для пенетранта — ф (таблица) в случае структурного пластификатора наблюдается при введении его в количестве 0,2 вес.%, тогда как в случае молекулярного пластификатора — 2 вес.%. Кроме того, пластификация СКД 0,2 вес.% ТГМ-3 приводит к понижению температуры обнаруженного перехода до $55-60^\circ$, введение 0,5 вес.% ВМ — к незначительному повышению температуры перехода до $62,5-65^\circ$ (рис. 3).

Ранее аналогичные изменения диффузионных параметров гомополимера — *cis*-1,4-полизопрена наблюдали при введении небольших количеств молекулярных и структурных пластификаторов [15]. Все это позволяет считать, что как структурные, так и молекулярные пластификаторы распределяются исключительно в неупорядоченной части матрицы. Неравномерное распределение пластификатора приводит к изменению межмолекулярного взаимодействия в граничных слоях упорядоченных областей и соответственно к изменению свободного объема этой части матрицы, что облечает определенные конформационные перестройки в ней. В зависимости от химической природы пластификатора свободный объем граничных слоев упорядоченных микрообластей может как увеличиваться, так и уменьшаться, определяя направление перестройки структуры полимерной матрицы. Структурный и молекулярный пластификаторы не снимают структурной неоднородности полимера, они лишь изменяют ее размер и дефектность.

Интересной особенностью структурного перехода в СКД является вызываемая им инверсия зависимостей скорости растворения, коэффициента диффузии и равновесной растворимости низкомолекулярного пенетранта от содержания пластификатора (рис. 4), что указывает на избыточный прирост свободного объема матрицы в результате полного распада упорядоченных областей. Структурный переход, обнаруженный в СКД, может быть отнесен к числу переходов жидкость — жидкость.

Интересно, что для *cis*-1,4-полизопрена температура перехода типа жидкость — жидкость выше его T_c также на $\sim 150^\circ$ [15, 16]. Если допустить, что уравнение $T_{\text{ж}} \approx T_c + 150^\circ$ применимо и для других гомополимеров, то можно ожидать, например, присутствия аналогичного по природе структурного перехода в области $\sim 100^\circ$ для 1,2-полибутадиена и соответственно для каучуков СКДС и СКБ, содержащих 1,2-структуры.

Температурные зависимости скорости растворения, коэффициента диффузии (рис. 3) и равновесной растворимости ДФГ в СКДС подчиняются уравнению Аррениуса в области 45–120° и свидетельствуют о наличии двух структурных переходов: в области 60–65 и 85–90°. Температура первого из них совпадает с температурой структурного перехода, обнаруженного в СКД диффузионным методом (рис. 2). Переход в области 85–90° отсутствует в СКД и СКДЛ [4], как по данным диффузии ДФГ (рис. 3), так и альтакса [17], но характерен для СКБ (90–94°) (рис. 3). Переходы в СКДС были обнаружены также методом ТМА в области –75 (T_c), –16, 53, 102° (0,0066 МПа) и ДСК в области –102 (T_c), –46 (T_{cr}), –17 ($T_{n,p}$), 26, 57, 78, 91°. Формирование дополнительных упорядоченных областей 1,2-бутадиеновых звеньев (таблица) обусловливает наблюдаемое замедление диффузационного переноса молекул ДФГ в СКДС по сравнению с СКД. О заметном различии в величинах свободного объема этих эластомеров с близкими значениями ММ свидетельствуют также значения их плотности (0,9029 и 0,8974 г/см³ для СКД и СКДС соответственно), полученные методом гидростатического взвешивания. В случае СКБ-СР (0,8918 г/см³) замедление диффузии пенетрантов выражено в еще большей степени (рис. 3, таблица). В СКБ-СР структурные переходы диффузионным методом обнаружены в области 50–55, 65–70° (по диффузии серы) и 70–75, 90–94 и 105–110° (по диффузии ДФГ), ТМА — в области –45 (T_c), –23, 68, 88 и 116° (0,0066 МПа) и ДСК в области –51 (T_c), –30, –20, 0, 15, 26, 47, 55, 80, 115 и 123°.

Таким образом, введение в СКД 1,2 и(или)транс-1,4-бутадиеновых звеньев [4] приводит к появлению дополнительных высокотемпературных переходов (рис. 3, таблица). Температура перехода жидкость — жидкость, согласно представленным данным, связана с их T_c уравнением $T_{ж} = T_c + +150^\circ$. В случае СПЛ (статистических, привитых и блок-сополимеров) T_c — это T_c наименее гибкоцепного гомополимера, звенья которого входят в состав макроцепей СПЛ [8]. В области температур выше перехода $T_{ж}$ для исследованных диеновых эластомеров, как пластифицированных, так и непластифицированных (рис. 3, [11, 13]), зависимость между энергией активации диффузии E_d и предэкспоненциальным членом D_0 в уравнении температурной зависимости коэффициента диффузии типа Аррениуса имеет вид

$$\lg D_0 = -5,7 + 0,233E_d,$$

тогда как при ~30°, где существуют упорядоченные области однотипных звеньев, непроницаемые для молекул пенетрантов, зависимость приобретает вид: $\lg D_0 = -7,25 + 0,333E_d$. Иными словами, наличие двух уравнений компенсационного эффекта при переносе в полимере низкомолекулярного пенетранта связано с изменением стерических трудностей организации элементарного акта диффузии в плотной среде в результате реализации структурного перехода $T_{ж}$. Первое уравнение позволяет оценить объемное содержание областей, непроницаемых для низкомолекулярного пенетранта в исследованных полибутадиенах (таблица) и других эластомерах.

Таким образом, температура структурного перехода $T_{ж}$, обнаруженного в СКД, СКДС, СКБ, а также в цис-1,4-полиизопрене [15, 16] на ~100° выше температуры перехода жидкость — жидкость T_n , описанного в работах [18, 19]. В работе [19] полагают, что переход T_n объясняется утратой фундаментального свойства макромолекулярной цепи — кооперативности. Однако для исследованных нами эластомеров в области температур выше перехода T_n наблюдается еще несколько структурных переходов, которые, согласно данным диффузионного метода и ДСК, сопровождаются интенсивной перестройкой полимерной матрицы. Характер изменения коэффициента диффузии и равновесной растворимости твердого пенетранта в исследованных эластомерах (рис. 4, [15, 16]) позволяет считать, что только переход $T_{ж} \approx T_c + 150^\circ$ можно рассматривать как переход полимерной системы к полностью бесструктурной жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айвазов А. Б., Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В., Лигидов М. Х. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 73.
2. Зубов П. И., Михеев А. И., Киселев М. Р. Колloid. журн., 1969, т. 31, № 6, с. 837; 1974, т. 36, № 5, с. 551.
3. Чалых А. Е., Смехов Ф. М., Санжаровский А. Г., Якубович С. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1748.
4. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Николаева О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 352.
5. Нельсон К. Б. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. М.-Л.: Химия, 1965, с. 18.
6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 354.
7. Соколова Л. В., Данченко А. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2713.
8. Соколова Л. В., Николаева О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1544.
9. Семенова Л. П., Клаузен Н. А., Зайдес А. Л. Каучук и резина, 1970, № 7, с. 16.
10. Geisler W. A., Koutsky J. A., Dibenedetto A. T. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 1, p. 89.
11. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 314.
12. Соколова Л. В., Николаева О. А., Шершнев В. А. Каучук и резина, 1983, № 8, с. 8.
13. Соколова Л. В., Николаева О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 6, с. 1297.
14. Счастливая Н. Н., Межиковский С. М., Логапова Е. К., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 175.
15. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. В кн.: Тез. докл. Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984.
16. Соколова Л. В., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 892.
17. Соколова Л. В., Коновалова О. А., Шершнев В. А. Коллоид. журн., 1982, т. 44, № 4, с. 716.
18. Boyer R. I. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 10, p. 1245.
19. Лобанов А. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1045.

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

Поступила в редакцию
24.V.1985

ON HIGH-TEMPERATURE STRUCTURAL TRANSITION IN POLYBUTADIENES

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

Summary

The structural transition related with decay of ordered regions in *cis*-1,4-polybutadiene has been observed near 55° using IR-spectroscopy, DSC and diffusional method. This transition is of the «liquid-liquid» type. Introducing of *trans*-1,4 and (or) 1,2-butadiene units into the macromolecular chain results in appearance of new structural transitions. The «liquid-liquid» transition for such polybutadienes proceeds in the $T \approx T_g + 150^\circ$ region, T_g is the glass transition temperature of the most rigid among the introduced homopolymers.