

Участие спироfosфорана I в процессе инициирования также позволяет вводить его фрагменты в полимерную молекулу, что сказывается на термостабильности полимера. На рис. 3 представлена зависимость температуры T_0 начала разложения ПММА от концентрации спироfosфорана I в исходной смеси. Видно, что повышение содержания спироfosфорана способствует росту T_0 , если инициатором является ДАК, и снижает T_0 , если инициатор — ПБ. При этом предельная температура T_0 в обоих случаях оказывается равной ≈ 543 К, что связано, видимо, с инициированием деполимеризации fosфорсодержащими концевыми группами. Участие спироfosфорана I в процессах передачи цепи и инициирования приводит к включению его фрагментов в молекулы ПММА. Поэтому температуры начала разложения полимера в обоих случаях совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. С. 250.
2. Пузин Ю. И. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БФ АН СССР, 1985. 122 с.
3. Anschits L., Brocker W., Never R. //Chem. Ber. 1943. B. 76. S. 218.
4. Мономеры. Т. 1/Под ред. Коршака В. В. М., 1951.
5. Гладышев Г. П., Гибов К. М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата, 1968.
6. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1962.
7. Mayo F. //J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 8. P. 2342.
8. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1969.
9. Леплянин Г. В., Рафиков С. Р. //Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 2. С. 376.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
30.V.1986

УДК 541.64:539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЖЕЛЕЗОТРИКАРБОНИЛЬНЫХ π -КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТАДИЕНА И БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Воищев В. С., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М.,
Хасанова Л. В., Еремин В. С.

В последние годы проводятся систематические исследования релаксационных свойств полибутадиена (ПБ) и бутадиен-стирольных эластомеров [1, 2]. Наличие большого количества ненасыщенных связей в цепях макромолекул открывает возможность химической модификации таких полимеров путем создания на их основе полимерных π -комплексов с переходными металлами [3]. В литературе отсутствуют данные по исследованию влияния железотрикарбонильных диолефиновых π -комплексов на молекулярную подвижность и структурные особенности ПБ и стирол-бутидиен-стирольных блок-сополимеров.

В связи с этим в настоящей работе методом релаксации дипольной поляризации исследованы особенности молекулярной подвижности в полимерных железотрикарбонильных π -комплексах, полученных на основе ПБ и промышленного эластомера ДСТ-30.

Исходный блок-сополимер ДСТ-30 содержал ~30 всс.% ПС и соответственно ~70 вес.% ПБ, $M_n=1,06 \cdot 10^5$. Для этих блок-сополимеров характерно образование сплошной ПБ- и дисперсной ПС-фаз [4]. Важно было изучить, как отразится на молекулярной подвижности ПБ-фазы наличие сильно полярных железотрикарбонильных групп, связанных с сопряженными диеновыми фрагментами, образующимися в ходе синтеза. Был исследован ряд комплексов, содержащих 2,4; 3,8; 5,0% железа, что соответствует степени комплексообразования т. е. проценту двойных связей, участвующих в комплексообразовании: 12,4; 20,3; 26,2%. Кроме этих комплексов, для сравнения были изучены железотрикарбонильные π -комpleксы, на основе ПБ,

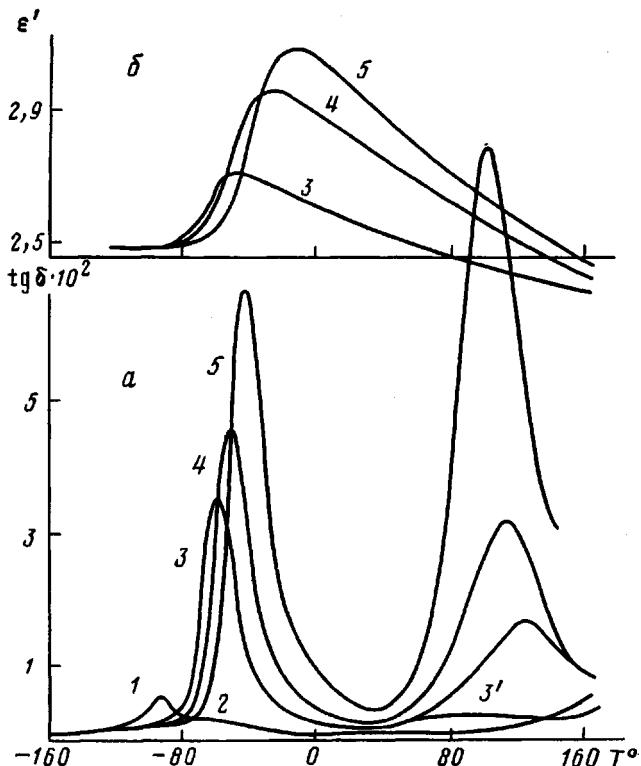


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (а) и ϵ' (б) для ПБ (1), DST-30 (2), а также для железотрикарбонильных полимерных π -комплексов на основе блок-сополимера DST-30, содержащих 2,4 (3, 3'); 3,8 (4) и 5% Fe (5); 3 – режим отверждения

содержащие 2,0 и 5,0% железа. Образцы представляли собой прозрачные пленки толщиной 80–100 мкм с серебряными электродами, нанесенными термическим напылением в вакууме. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и относительной диэлектрической проницаемости ϵ' определяли по методикам, описанным ранее [5, 6].

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' , измеренные на частоте 10^3 Гц для комплексов на основе DST-30 с различным содержанием в них железа, а также (для сравнения) зависимости $\operatorname{tg} \delta(T)$ для исходного DST-30 и ПБ с $M \sim 1 \cdot 10^5$, содержащего ~93% 1,4-циклических звеньев. Для DST-30 наблюдается максимум диэлектрических потерь небольшой интенсивности при $T_{\max} = -77^\circ$, обусловленный расстекловыванием ПБ-фазы. Видно, что интенсивность максимума $\operatorname{tg} \delta$ для DST-30 на ~30% меньше, чем для ПБ. Это связано с уменьшением числа релаксаторов, поскольку в данном блок-сополимере 30% звеньев ПБ замещены ПС-звеньями, не участвующими в дипольно-сегментальном тепловом движении в указанной области температур.

Введение в DST-30 полярных железотрикарбонильных групп приводит к смещению температуры максимума $\operatorname{tg} \delta$ в сторону более высоких зна-

чений и росту его интенсивности в максимуме, что свидетельствует не только об увеличении времени релаксации дипольно-сегментального процесса, но и о возрастании полярности его кинетических сегментов. При этом наблюдается линейная зависимость значений T_{\max} и $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ от содержания железа в ДСТ-30 (рис. 2). Величина кажущейся энергии активации процесса дипольно-сегментальной релаксации, определенная из тем-

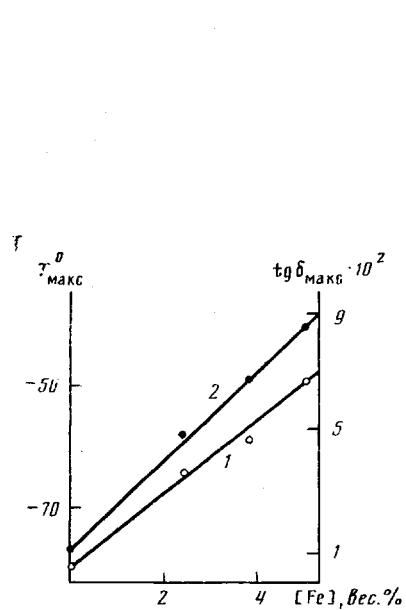


Рис. 2

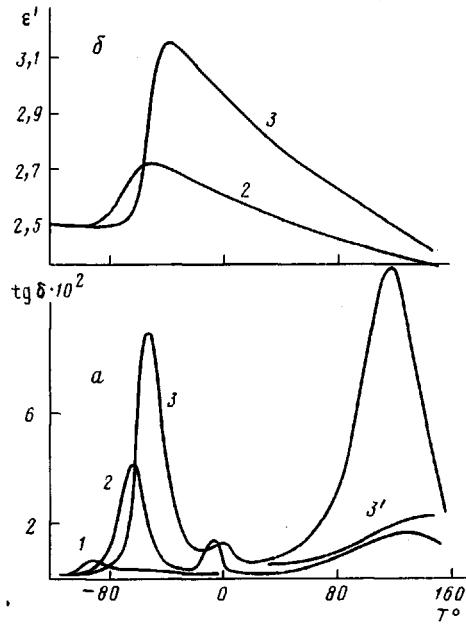


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ (1) и T_{\max} (2) соответствующей максимуму $\operatorname{tg} \delta$ от содержания железа в ДСТ-30

Рис. 3. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (а) и ϵ' (б) для ПБ (1) и железотрикарбонильных полимерных π -комплексов на основе ПБ с 2,0 (2) и 5,0% Fe (3, 3'); 3' – режим отверждения

пературно-частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ монотонно возрастает в исследуемом ряду полимерных комплексов от 0,83 до 1,2 эВ.

Таким образом, введение в ДСТ-30 полярных железотрикарбонильных групп модифицирует именно ПБ-фазу. Ее жесткость увеличивается вследствие образования связей железотрикарбонильных групп с ненасыщенными связями диеновых фрагментов [3]. Этот вывод убедительно подтверждается характером изменения зависимостей $\operatorname{tg} \delta \sim T$ для железотрикарбонильных π -комплексов, полученных на основе ПБ (рис. 3). При расстекловывании полибутидиеновых π -комплексов увеличиваются интенсивность $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и смещение величины T_{\max} в сторону более высоких значений. Величина кажущейся энергии активации процесса дипольно-сегментальной релаксации для образца, содержащих 2,4 и 5,0% железа равна 0,75 и 1,08 эВ соответственно. Зависимости $\epsilon' \sim T$ проходят через максимум в области расстекловывания полимерных π -комплексов (рис. 1, 3), что характерно для полярных полимеров [7], при этом величина скачка возрастает пропорционально содержанию железа в ПБ-фазе.

Для ПБ комплексов, содержащих 2,0 и 5,0% железа, при измерениях в режиме нагревания на высокотемпературном склоне максимума $\operatorname{tg} \delta$ в области -10 или 0° , наблюдается небольшой максимум, положение которого не зависит от частоты измерения (рис. 3). Указанного максимума нет на зависимостях $\operatorname{tg} \delta(T)$, измеренных в режиме охлаждения. Это позволяет предположить, что максимум $\operatorname{tg} \delta$ обусловлен полярными фрагмен-

тами ПБ-макроцепей, вовлекаемых в тепловое движение при плавлении кристаллической фазы, которая образуется в ПБ при его охлаждении. Известно, что температура плавления ПБ, содержащего 94% 1,4-циклоизобутадиенового звеньев равна $-17,7^{\circ}$. Небольшое увеличение температуры плавления кристаллической фазы в полибутадиеновом π-комплексе может быть связано с некоторым усилением межмолекулярных взаимодействий вследствие повышения полярности ПБ-макроцепей.

Для всех исследуемых железотрикарбонильных π-комплексов, полученных на основе как ПБ, так и ДСТ-30, в области $105\text{--}125^{\circ}$ характерен еще один интенсивный максимум $\text{tg } \delta$ (рис. 1, 3). Существенным отличием этого максимума $\text{tg } \delta$ от максимума $\text{tg } \delta$ обусловленного расстекловыванием ПБ-фазы, является тот факт, что его положение на температурной шкале остается неизменным при изменении частоты измерения. После прогревания образца до 160° данный максимум не наблюдается на зависимости $\text{tg } \delta(T)$, измеренной в режиме охлаждения. Учитывая это, можно предположить, что наблюдаемый максимум $\text{tg } \delta$ обусловлен некоторым структурным переходом в ПБ-фазе, природа которого пока не совсем ясна. Особенно отметим, что максимум $\text{tg } \delta$ в области 120° восстанавливается после выдержки образца при комнатной температуре в течение $12\text{--}15$ ч, что указывает на восстановление в полимерной системе исходного структурного состояния. Для исходных ПБ и ДСТ-30 такого максимума $\text{tg } \delta$ не наблюдается, (возможно из-за недостаточной чувствительности измерительных приборов), вследствие очень низкой полярности олефиновых групп. Увеличение полярности кинетических единиц при образовании железотрикарбонильных π-комплексов позволяет наблюдать диэлектрическим методом структурные превращения в ПБ-фазе, хотя методы ЯМР-спектроскопии и рентгеновского анализа не показали заметных изменений структуры исследуемых образцов до и после их прогревания до 120° .

Таким образом путем введения в бутадиен-стирольные блок-сополимеры определенного количества железотрикарбонильных фрагментов можно получать термоэластопласти с заданной температурой расстекловывания ПБ-фазы и кроме того, изучать структурные переходы в ней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физические свойства эластомеров / Под ред. Марей А. И. Л., 1975. С. 136.
2. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
3. Валецкий П. М., Губин С. П., Ким В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. А. с. 919330 СССР // Б. И. 1982. № 43. С. 285.
4. Слукин А. Д., Кузнецова В. А., Лазбень В. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 15. № 7. С. 1523.
5. Воищев В. С., Бурцева Т. А., Воищева О. В., Валецкий П. М., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 12. С. 912.
6. Воищев В. С., Белоглазов В. А., Сторожук И. П., Мордвинов В. В., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2197.
7. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б. И. М., 1977. 192 с.

Воронежский сельскохозяйственный
институт им. К. Д. Глинки
Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
6.VI.1986