

УДК 541.64:539.199

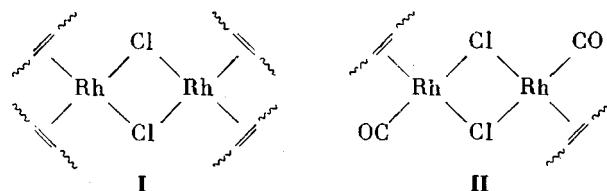
**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИБУТАДИЕНА И ПОЛИ(СТИРОЛ-БУТАДИЕНОВОГО)
БЛОК-СОПОЛИМЕРА**

Воищев В. С., Мирзоева Е. Ш., Бронштейн Л. М.,
Валецкий П. М., Еремин В. С., Дьячкова В. П.,
Кобзева Л. А., Виноградова С. В., **[Коршак В. В.]**

Методами релаксации дипольной поляризации исследованы особенности молекулярной подвижности в комплексах ПБ и поли(стирол-бутадиенового) блок-сополимера с хлоридом и карбонилхлоридом родия. Независимо от типа соединения родия процесс комплексообразования затрагивает лишь полибутадиеновый блок сополимера. Общий для всех исследованных комплексов является сегрегация ПБ-микрофазы по крайней мере на две компоненты. Полимерные комплексы с хлоридом родия образуют частую химическую сетку, а в комплексах с карбонилхлоридом родия доля межмолекулярных связей при комплексообразовании мала.

В литературе есть сведения о том, что введение химически связанных комплексов металлов в каучуки приводит к значительной модификации их свойств [1, 2]. В частности, согласно работе [3], введение комплексов родия в ПБ и поли(стирол-бутадиеновый) блок-сополимер ДСТ-30 (содержание олигостирольной фазы 30 вес. %) приводит к изменению физико-механических характеристик пленок на основе указанных полимеров. Однако в литературе отсутствуют данные по исследованию влияния комплексообразования с соединениями родия на молекулярную подвижность полибутадиеновой микрофазы.

В связи с этим в настоящей работе методами релаксации дипольной поляризации исследованы особенности молекулярной подвижности полимерных комплексов ПБ и ДСТ-30 с соединениями родия: хлоридом родия RhCl_3 (ХР) и карбонилхлоридом родия $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (КХР). Структура полимерных комплексов по данным работ [3, 4] показана на схеме



Исходный ПБ ($M_n = 1,48 \cdot 10^5$) содержит 1,4-циклические звенья 34,1%; 1,4-транс-звенья 56,8% и 1,2-звенья 9,1% (по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии). ДСТ-30 ($M_n = 1,01 \cdot 10^5$) включает в себя 70 вес.% ПБ-фазы с такой же микроструктурой. Комплексообразование осуществляли по методикам, описанным в работах [3, 4], при взаимодействии ПБ или ДСТ-30 с ХР или КХР. Все исследованные образцы представляли собой тонкие (80–120 мкм) пленки с нанесенными методом термического распыления в вакууме серебряными электродами диаметром ~20 мм. Измерения величин ϵ' и $\tan \delta$ проводили с помощью моста переменного тока ВМ-400 на частоте 1 кГц с погрешностью <1,5%. Токи термостимулированной деполяризации (ТСД) измеряли с помощью электрометра Е6-14 с погрешностью <2,5% в режиме линейного нагревания со скоростью ~0,05 град/с. Напряженность поляризующего поля ~20 кВ/см. Температуры переходов измеряли также методом ДСК на приборе ДСК-111 «Сетарам»¹ со скоростью подъема температуры 5 град/мин.

¹ Авторы благодарят Н. П. Бессонову (НИФХИ им. Л. Я. Карпова) за исследование комплексов родия, иммобилизованных на полимере, методом ДСК.

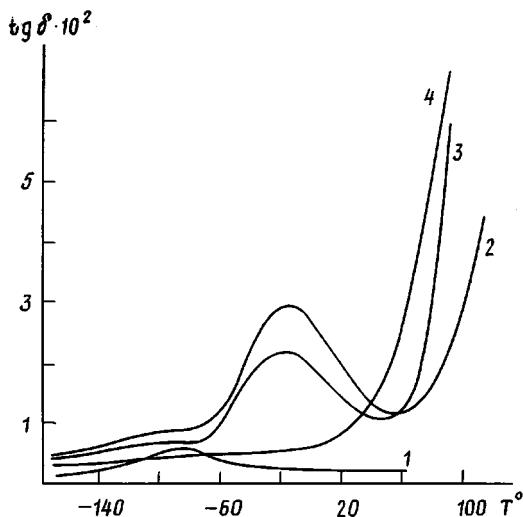


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ исходного ПВ (1) и комплексов ПВ+ RhCl_3 с содержанием Рх 1,5 (2); 3,9 (3) и 18 вес.% (4)

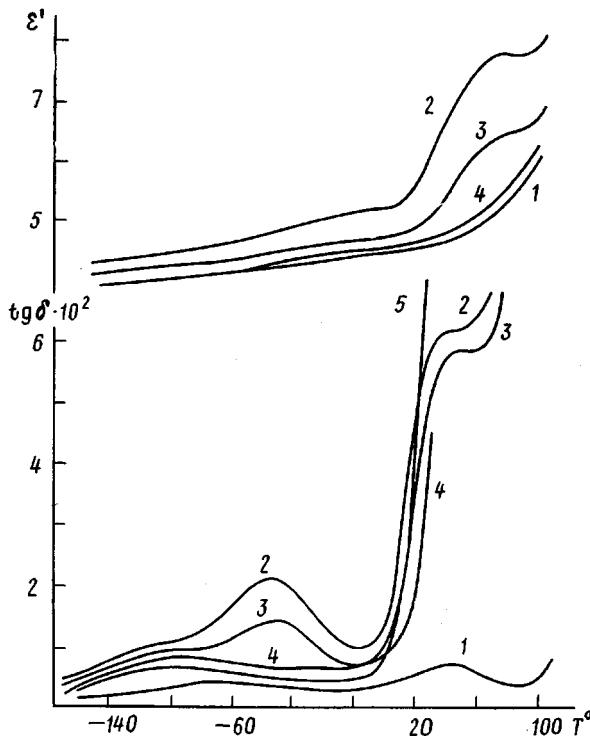


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ' исходного ДСТ-30 (1) и комплексов ДСТ-30+ RhCl_3 с содержанием Рх 1,5 (2), 3,7 (3); 10,6 (4) и 12 вес.% (5)

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для исходного ПВ и его комплексов с ХР разного состава. Для исходного ПВ наблюдается всего один максимум в области -85° , обусловленный размораживанием дипольно-сегментальной подвижности в полимере [2]. Введение в ПВ комплексов I даже при содержании родия 1,45 вес.% приводит к появлению в области -15° интенсивного пика на зависимости $\text{tg } \delta(T)$. Одновременно с этим на $\sim 10^\circ$ в область более низких температур сдвиг-

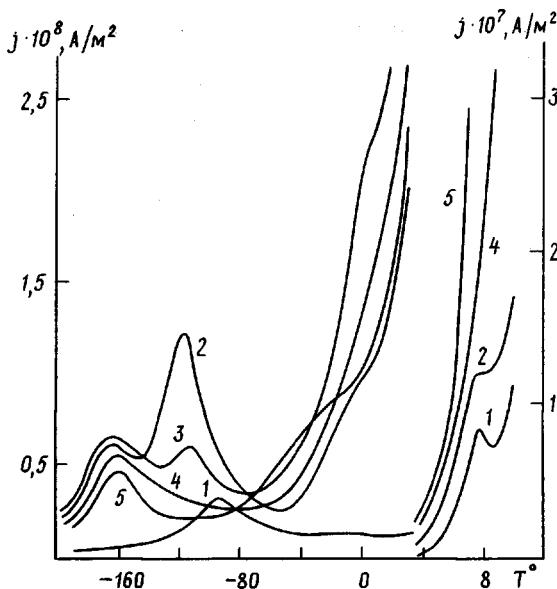


Рис. 3. Термограммы токов j ТСД исходного ДСТ-30 (1) и комплексов ДСТ-30+ RhCl_3 с содержанием Rh 1,5 (2); 3,7 (3), 10,6 (4) и 12 вес. % (5)

тается первый максимум, ответственный за неполярную компоненту ПБ-микрофазы. Дальнейшее увеличение содержания родия в ПБ-матрице приводит к уменьшению максимальных значений обоих пиков $\text{tg } \delta$, вплоть до полного их вырождения, что наблюдается при содержании родия ~18 вес. %.

Такой характер зависимостей $\text{tg } \delta(T)$ можно, видимо, объяснить следующими обстоятельствами. При образовании комплексов тетраолефинового типа возникают межмолекулярные связи, причем подвижность цепей вблизи узлов резко отличается от подвижности участков макромолекул, удаленных от комплекса. Таким образом происходит сегрегация ПБ-матрицы на две компоненты — полярную и неполярную с различными температурами стеклования. При низком содержании родия количество сшивок невелико, а полярность цепи за счет появления комплексов увеличилась значительно, поэтому максимум в области -15° достаточно интенсивный. При увеличении содержания родия частота сшивок резко возрастает, что влечет за собой вырождение дипольно-сегментальной подвижности в данных комплексах [5].

Аналогичная картина в поведении температурных зависимостей от концентрации родия наблюдается и для комплексов на основе ДСТ-30 (рис. 2). Введение малого количества родия (~1,5 вес. %) приводит к сегрегации ПБ-микрофазы на две компоненты с последующим уменьшением обоих пиков $\text{tg } \delta(T)$ по мере увеличения содержания комплексов родия в полимере. Полного вырождения дипольно-сегментальной подвижности в ПБ-микрофазе ДСТ-30 наблюдать не удалось, что, возможно, обусловлено разрыхляющим действием олигостирольной фазы. Кажущееся увеличение пиков $\text{tg } \delta(T)$ в области 90° , обусловленное размораживанием дипольно-сегментальной подвижности в ПС-блоке ДСТ-30, связано с ростом уровня сквозной проводимости комплексов по мере увеличения содержания в них родия.

Тот факт, что образование комплексов с ХР происходит только в ПБ-микрофазе ДСТ-30 [3], подтверждается из термограмм токов ТСД данных комплексов, представленных на рис. 3. Действительно, введение всего 1,5 вес. % родия приводит к резкому изменению характера дипольно-сегментальной подвижности в ПБ-микрофазе ДСТ-30. Появляются две

компоненты с температурами стеклования, близкими к -160 и -110° , причем более полярная компонента обладает достаточно низким значением энергии активации, поскольку увеличение частоты с 10^{-2} (ТСД) до 10^3 Гц приводит к смещению максимума на 80° . Согласно работе [6], процессу с такими параметрами должна соответствовать энергия активации, определяемая из зависимости $\lg f \sim 1/T_{\max}$ (T_{\max} – температурное положение релаксационных пиков), величиной $\sim 0,5$ эВ. Такое малое значение энергии активации для полярной компоненты ПБ-микрофазы обусловлено, видимо, большим значением свободного объема в ней, что можно связать с атомным объемом родия.

Данные ДСК не показывают сегрегации ПБ-микрофазы, что связано с невозможностью достижения требуемой температуры на данном приборе. Однако пластификация ПБ-микрофазы очевидна. Так если температура стеклования T_c ПБ-микрофазы ДСТ-30 соответствует -88° , то комплекс ДСТ-30 с ХР при содержании родия 1,5 вес. % имеет $T_c = -103^\circ$.

Дальнейшее увеличение концентрации родия в данных комплексах, как и для зависимостей $\tg \delta \sim T$, приводит к уменьшению максимумов токов ТСД, характеризующих дипольно-сегментальную подвижность в обеих компонентах микрофазы. Отметим, что пик токов ТСД, относящийся к процессу размораживания подвижности сегментов в полярной компоненте уменьшается гораздо быстрее, чем низкотемпературный пик. Это позволяет предположить, что распределение комплексов по цепи, не строго статистическое, а имеются флуктуации в их расположении, т. е. возникновение тетраолефинового комплекса I в ПБ-микрофазе облегчает дальнейшее комплексообразование в макроцепях, прилегающих к комплексу, вследствие сближения макромолекул. Поэтому подвижность полярной компоненты с ростом содержания родия уменьшается быстрее, чем неполярной, при том, что длина участков макроцепей между комплексами меняется мало.

Совершенно иное влияние на дипольно-сегментальную подвижность ПБ-микрофазы ДСТ-30 оказывает комплексообразование с КХР (комплекс II). На рис. 4 представлены температурные зависимости $\tg \delta(T)$ данных комплексов с различным содержанием в них родия. В области отрицательных температур, как и для исходного ДСТ-30, наблюдается всего один максимум, который, однако, лежит на $\sim 20^\circ$ ниже, чем для исходного ДСТ-30. По мере увеличения содержания родия температурное положение максимума $\tg \delta(T)$ практически не меняется, а лишь возрастает его интенсивность по закону, близкому к линейному (рис. 5, кривая 1). Однако из анализа термограмм токов ТСД изученных комплексов (рис. 6) можно видеть, что введение КХР в эластомер ДСТ-30 все же приводит к сегрегации его ПБ-микрофазы на две компоненты, правда, не столь резкой, как в случае комплексов с ХР. Наличие второй компоненты проявляется лишь в виде плеча на высокотемпературных склонах пиков токов ТСД. Вторая компонента не наблюдается на температурных зависимостях $\tg \delta(T)$ по той причине, что разрешающая способность данного метода гораздо ниже, чем метода токов ТСД [6, 7].

Интенсивность максимумов токов ТСД также увеличивается по мере увеличения содержания родия в данных комплексах (рис. 5, кривая 2). Вплоть до концентраций родия $\sim 11,5$ вес. % не наблюдается уменьшения интенсивности максимумов релаксационных процессов, поэтому можно заключить, что развитая химическая сетка в данных комплексах отсутствует, т. е. процесс комплексообразования протекает в основном внутримолекулярно. Однако незначительная сегрегация ПБ-микрофазы на две компоненты все же свидетельствует о наличии межмолекулярных комплексов, что согласуется с данными работы [2].

Как видно из рис. 6, при комплексообразовании происходит пластификация ПБ-микрофазы по сравнению с исходным ДСТ-30. По всей вероятности, это связано с образованием довольно значительной доли низкомолекулярных фракций в полимере, которые и являются пластификаторами, так как, по данным ГПХ и вискозиметрии комплексообразование, в случае как ХР [3], так и КХР сопровождается деструкцией исходного

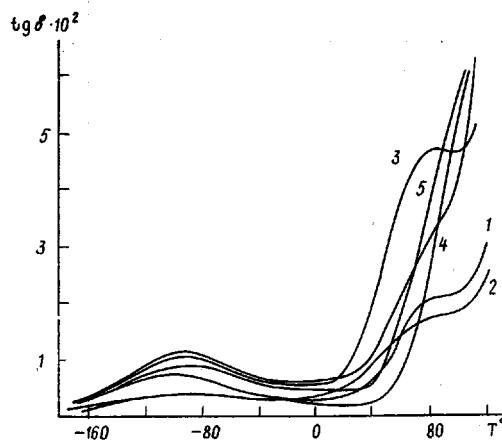


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ исходного ДСТ-30 (1) и комплексов ДСТ-30+ $[\text{RhCl}(\text{CO}_2)]_2$ с содержанием Rh 1,45 (2); 5,02 (3), 10,6 (4) и 11,5 вес. % (5)

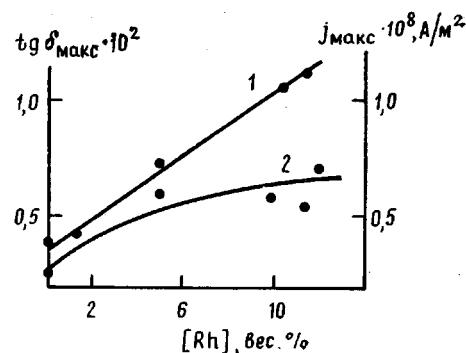


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость максимальных значений $\operatorname{tg} \delta$ (1) и j (2) в области температуры размягчения ПБ-микрофазы комплексов ДСТ-30+ $[\text{RhCl}(\text{CO}_2)]_2$ от содержания Rh

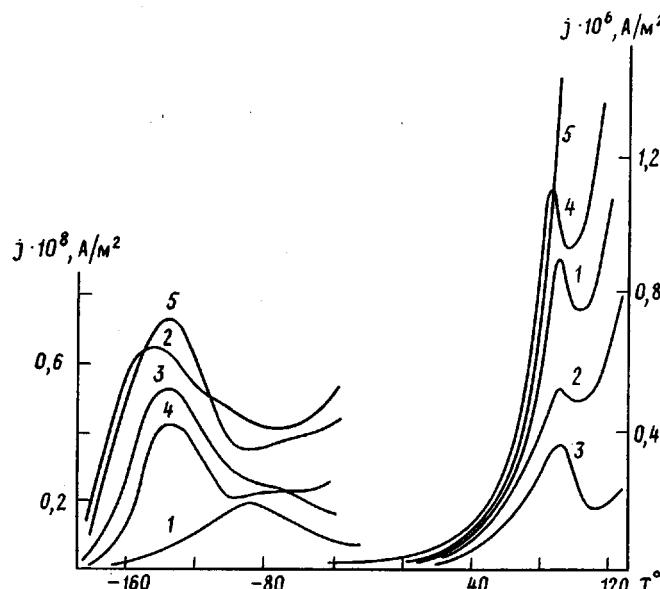


Рис. 6. Термограммы токов j ТСД исходного ДСТ-30 (1) и комплексов ДСТ-30+ $[\text{RhCl}(\text{CO}_2)]_2$ с содержанием Rh 5,02 (2); 10,6 (3); 11,5 (4) и 12,0 вес. % (5)

полимера. По данным ДСК, для комплекса ДСТ-30 с КХР (5,02 вес. % Rh) наблюдается только одна температура размягчения в области -87° (T_c ПБ-микрофазы ДСТ-30 -88°). Однако, по данным вискозиметрии, для этого комплекса не наблюдается уменьшения характеристической вязкости реакционного раствора, т. е. деструкции не происходит. В тех случаях когда наблюдается деструкция полимера, имеет место и пластификация ПБ-микрофазы. Так комплекс ДСТ-30 с КХР при содержании родия 1,45 вес. % Rh имеет $T_c = -103^\circ$. Микросегрегацию наблюдать не удалось, вероятно, по тем же причинам, что и в случае комплекса с ХР.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Воищев В. С., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М., Хасанова Л. В., Еремин В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 185.

3. Мирзоеева Е. Ш., Козырева Н. М., Валецкий П. М., Бронштейн Л. М., Коршак В. В. М., 1985.—Деп. в ВИНТИ 24.10.85. № 7414-85.
4. Мирзоеева Е. Ш., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Яновская И. М., Я드리цева Т. С., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 948.
5. Бартенев Г. М. // Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
6. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Е. И. Л., 1977. 192 с.
7. Лущейкин Г. А. // Полимерные электреты. М., 1983. 180 с.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
16.III.1988

**MOLECULAR MOBILITY OF RHODIUM-CONTAINING
COMPLEXES ON THE BASIS OF POLYBUTADIENE
AND POLY(STYRENE-BUTADIENE) BLOCK COPOLYMER**

Voishchev V. S., Mirzoeva Ye. Sh., Bronshtein L. M.,
Valetskii P. M., Yeremin V. S., D'yachkova V. P.,
Kobzeva L. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V.

S u m m a r y

Features of molecular mobility in complexes of PB and poly(styrene-butadiene) block copolymer with rhodium chloride and carbonyl chloride have been studied by dipole polarization relaxation methods. For both types of rhodium compounds the complex formation proceeds only with participation of polybutadiene block of the copolymer. For all complexes under study the segregation of the PB microphase at least into two components is observed. The polymer complexes with rhodium chloride form the dense chemical network, while in complexes with rhodium carbonyl chloride the fraction of intermolecular bonds is small.