

номер : ПВП. Так, при переходе от водных растворов к смешанным с ДМСО  $M_c$  увеличивается более чем в 2 раза, чего не удается достичь даже при доведении содержания ПВП в композиции до 50% (табл. 2). К тому же при таком методе формирования сетки полимеров изменение  $M_c$  мало влияет на прочность пленок на их основе, в то время как с увеличением количества ПВП в исходной композиции прочность заметно снижается (табл. 2, опыт 6).

Таким образом, процесс полимеризации ОЭМА в присутствии ПВП проекает с образованием КПЗ между мономером и ПВП; активность этого КПЗ в заметной степени зависит от природы растворителя, в котором ведется полимеризация.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сошко А. И., Суберляк О. В., Тхир И. Г. // Пласт. массы. 1980. № 3. С. 59.
2. Суберляк О. В., Заикина О. С., Сошко А. И., Тхир И. Г., Карпинская В. М., Лавров В. С. // Передовой опыт в пром-сти мед. техники. М.: Экспресс-информ. 1983. № 6. С. 9.
3. Сошко А. И., Суберляк О. В., Бузало А. Ф., Гудзера С. С., Тхир И. Г. А. с. 825448 СССР // Б. И. 1981. № 16. С. 2.
4. Суберляк О. В., Курило М. С., Шекета М. Л. // Вестн. Львов. политехн. ин-та. 1982. № 163. С. 41.
5. Селякова В. А., Кашеварова Ю. А. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М., 1982. С. 170.
6. Суберляк О. В., Скорохода В. И., Порецкая М. Ш. Львов, 1985. 8 с.-Деп. в УкрНИИНТИ 30.05.85, № 1165.
7. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембранны. М., 1981. С. 60.
8. Шварц А. Г., Григоровская В. А. // Коллоид. журн. 1965. № 1. С. 30.
9. Рзаев З. М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. Баку, 1984. С. 234.
10. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 50.
11. Staszewska D. U. // Makromolek. Chem. 1983. B. 118. S. 1.

Львовский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
30.V.1988

УДК 541.64 : 539.199

#### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКАХ

Шутилин Ю. Ф., Яновский Ю. Г., Федюкин Д. Л.,  
Демидова Н. М.

Исследования температурных областей проявления различных релаксационных процессов ВМС широко распространены и оказываются весьма плодотворными для оценки особенностей их структуры и физико-механических и деформационно-прочностных свойств [1–5]. Важное значение указанный подход может иметь и при сравнительном анализе релаксационных свойств полимеров одного гомологического ряда, различающихся однако микроструктурой [6]. Разные варианты стереоприсоединения мономера вызывают весьма существенные изменения физико-химических свойств полимеров. В указанном аспекте чрезвычайно интересным являются диеновые эластомеры, многообразие особенностей микроструктуры цепей которых привлекает к ним широкое внимание как исследователей, так и практиков [7]. В пользу последнего свидетельствует, в частности, многообразие промышленных марок диеновых каучуков. К сожалению, в настоящее время достаточно сложно составить общую картину особенностей релаксационного поведения указанных систем в зависимости от их

Таблица 1

## Микроструктура цепей полибутадиенов

Каучук	Количество звеньев, %				
	чис-1,4 *	транс-1,4 *	1,2 *	1,4 **	1,2 **
СКД	86	10	4	93	7
СКДЛ	44	48	8	90	10
СКД-ЛР	25	24	51	—	—
СКБ-35рщ	20	20	60	—	—
Эмульсионный	—	—	—	81	19
СКД-СР-1	18	17	65	24	76
СКД-СР-2	16	17	67	23	77
СКД-СР-3	15	18	67	—	—
СКД-СР-4	11	13	76	19	81

\* Значения получены методом ИК-спектроскопии и \*\* методом ПМР.

микроструктуры и здесь прежде всего чрезвычайно важна оценка динамики изменения температуры областей проявления основных релаксационных процессов. Описание таких закономерностей в аналитическом виде, анализ микрофазового состояния системы, установление взаимосвязи релаксационных процессов и протяженности областей их физических состояний в ряду стеклообразное — высокоэластическое — вязкотекущее и составляет предмет настоящей работы.

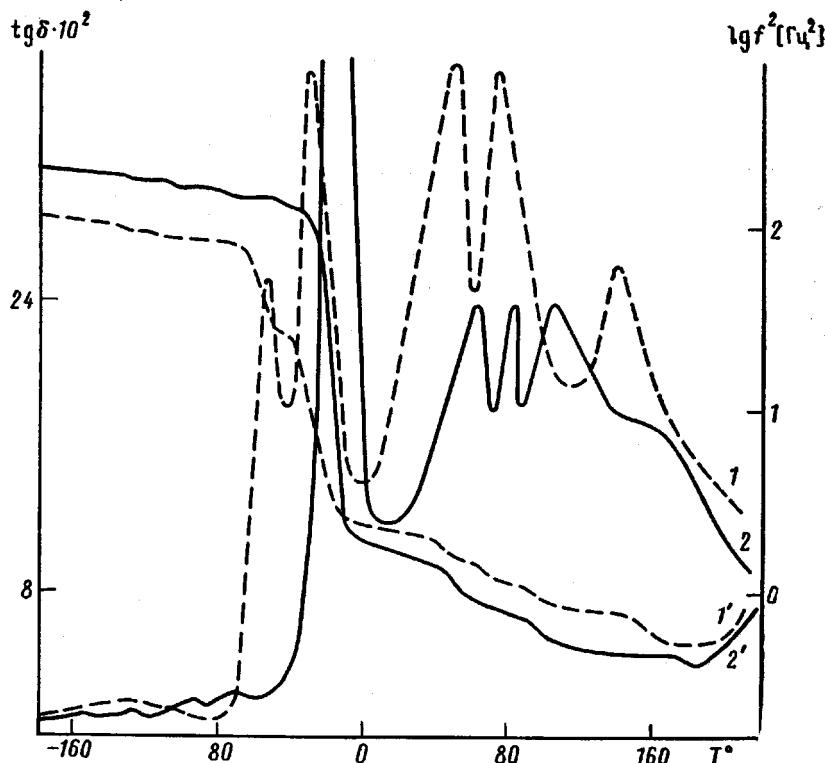
Объектом исследования служила серия ПБ, различающихся микроструктурой цепей, используемых в качестве основы для производства ряда промышленных и полупромышленных образцов каучуков различных марок. Основные структурные характеристики объектов получены методами ИК-спектроскопии и ПМР (табл. 1). СКД получен на комплексном катализаторе, остальные полимеры (кроме эмульсионного ПБ) синтезированы методом анионной полимеризации в массе (СКБ) или в растворе (остальные образцы) в различных условиях.

Эксперименты проводили на автоматизированном обратном крутильном маятнике [8] методом свободно-затухающих колебаний в интервале температур  $-180^{\circ}$ – $+220^{\circ}$ . Данные получали при трех различных частотах в диапазоне 0,5–17 Гц, что позволяло рассчитывать значения кажущейся энергии активации  $\Delta H$ . Используя уравнение Аррениуса, согласно обычной методике [8], осуществляли приведение полученных результатов к «стандартной» частоте 1 Гц. С целью исключения влияния различных рецептурно-технологических факторов на структуру каучуков испытывали образцы в виде пластина, помещенных в двухстороннюю обкладку из алюминиевой фольги для сохранения формы в широком интервале температур. Подобные составные образцы получали методом прессования при  $110^{\circ}$  в течение 5 мин.

Релаксационные переходы устанавливали с точностью  $\pm 0,5^{\circ}$  по положению максимумов тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg}\delta$  на шкале температуры. Они служили качественной характеристикой интенсивности релаксационных процессов в системе. Кроме того, по квадрату частоты  $f^2$  свободнозатухающих колебаний системы образец — обкладка из фольги оценивали жесткость материала. Более высокие значения  $f^2$  отвечают образцам с большей жесткостью. Экспериментальная установка [8] позволяет определять значения  $f$  с погрешностью, не превышающей  $\pm 3\%$ . Опыты проводили в условиях повышения (со скоростью 1 град/мин) температуры, предварительно быстро охлажденных до азотных температур (со скоростью 60 град/мин) образцов.

Типичные результаты экспериментов, показанные на рисунке в виде примера для эмульсионного ПБ и образца СКД-СР, представляют собой зависимости  $\operatorname{tg}\delta$  и  $\lg f^2$  от температуры  $T$ . Обобщение всех экспериментальных данных проведено в табл. 2.

Как видно из рисунка, на зависимостях  $\operatorname{tg}\delta=f(T)$  можно наблюдать появление целого ряда максимумов, которые, согласно распространенной в литературе классификации, идентифицируются как  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и т. п. Примем, что  $\alpha$ -переход отвечает процессу размораживания подвижности



Температурные зависимости механических потерь (1, 2) и квадрата частоты свободнозатухающих колебаний (1', 2') для эмульсионного ПБ (1, 1') и каучука СКД-СР-1 (2, 2')

кинетических сегментов основной цепи или стеклованию. Его максимум определяет температуру стеклования  $T_c$ . Переходы ниже  $T_c$ , обозначаемые обычно  $\beta$ -,  $\gamma$ -, связаны с подвижностью более мелких кинетических единиц. Переходы выше  $T_c$  ( $\lambda$ -, или  $\Pi$ -процессы [1, 3]) обусловлены проявлением подвижности значительных, вплоть до макромолекул элементов.

Анализ результатов, полученных для рассматриваемой серии ПБ, показывает, что в зависимости от микроструктуры системы количество релаксационных переходов и их интенсивность значительно различаются. Например,  $\gamma'$ -переход, проявляющийся при  $-154^\circ$ , наблюдается только у 1,2-ПБ и связан с движением [2, 8, 9] боковых винильных групп совместно с одним-двумя атомами углерода основной цепи с  $\Delta H = -18,4$  кДж/моль.

$\beta$ -Переход авторы работы [4] объясняют подвижностью статистических сегментов Куна. С увеличением в системе доли 1,2-звеньев, т. е. размеров релаксаторов, он несколько смещается вправо. Это приводит к росту температуры переходов каучуков из хрупкого в вынужденно-эластическое состояние [2, 8, 10].

Как видно из рисунка и табл. 2, одной из отличительных особенностей переходов в изученных образцах является существование нескольких температурных областей  $\alpha$ -процесса, соответствующих температурной релаксации сегментов с различным соотношением стереоизомерных звеньев [11]. При этом прослеживается достаточно четкая взаимосвязь между положением переходов на температурной шкале и содержанием в сегментах 1,2-звеньев. Переход вблизи  $-100^\circ$  в каучуках СКД-СР соответствует температуре стеклования 1,4-ПБ [6, 8]; совпадают и энергии активации обоих процессов [8]. Это, по-видимому, можно объяснить образованием в процессе полимеризации каучука СКД-СР, проходящей по анионному

Таблица 2

Температурные переходы в бутадиеновых каучуках, приведенные  
к частоте 1 Гц

Каучук	$T^\circ$	$\Delta H$	$T^\circ$	$\Delta H$	$T^\circ$	$\Delta H$	$T^\circ$	$\Delta H$
	$\beta$		$\alpha_3$		$\alpha_2$		$\alpha_1$	
СКД	-137	34,5	-	-	-	-	-	-
СКДЛ	-133	35,2	-	-	-	-	-	-
СКД-ЛР	-121	-	-	-	-	-	-	-
СКБ-35рщ	-120	42	-	-	-79	178	-	-
Эмульсионный	-134	37	-	-	-	-	-33	335
СКД-СР-1	-119	42	-99	-116	-79	178	-	-
СКД-СР-2	-120	42	-96	116	-74	178	-	-
СКД-СР-3	-124	41	-101	115	-79	178	-	-
СКД-СР-4	-116	43	-	-	-77	178	-46,5	260

Каучук	$T^\circ$	$\Delta H$	$T^\circ$	$\Delta H$	$T^\circ$	$\Delta H$
	$\alpha$		$\lambda_1$		$\lambda_2$	
СКД	-90	119	40	565	64	964
СКДЛ	-80	196	47	-	94	-
СКД-ЛР	-40,5	272	57	-	78	-
СКБ-35рщ	-31	300	65	-	81	-
Эмульсионный	-53	230	52	-	70	-
СКД-СР-1	-22	340	61	-	81	-
СКД-СР-2	-23	337	52	478	72	468
СКД-СР-3	-12	350	44	-	103	-
СКД-СР-4	-27	335	52	-	70	-

механизму [6], микроблоков из 1,4-звеньев с размерами, превышающими кинетический сегмент. Можно предположить, что другие  $\alpha_i$ -переходы, для цепей со структурой, содержащей промежуточное между 100 и 24% количество 1,4-звеньев, вызваны подвижностью кинетических единиц, включающих разное количество 1,4-звеньев, большее для  $\alpha_3$ -процесса и меньшее для  $\alpha_2$ - и  $\alpha_1$ -переходов соответственно.

Общепринято [1, 2] существование нескольких областей стеклования связывать с гетерогенностью (наличием микрофаз) полимерной системы, обусловленной различиями термодинамических [12] и кинетических [10] свойств компонентов. Известно [12], что в работах Скотта на основании модельного подхода (достаточно идеализированного и упрощенного) теоретически была предсказана возможность разделения на фазы сополимеров, содержащих фракции (макромолекулы) с различным соотношением сомономеров. Используя этот подход, в работе [13] рассмотрено выражение для расчета фазовой однородности некоторых деиновых каучуков, содержащих различные варианты присоединения мономеров, которые, согласно подходу Скотта, можно рассматривать как сомономеры 1 и 2. Проведенный для смеси 1,4- и 1,2-ПБ, согласно работе [13], расчет дает критическую разность составов расслоения, равную 22,4%, а обработка данных табл. 2 получено хорошо совпадающее с расчетами экспериментальное условие разделения фаз СКД-СР при 21,5–23,7%. Совпадение здесь, а также и для разделяющего на отдельные фазы анионного растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК [8], означает применимость подхода Скотта для описания фазовой структуры каучуков с неоднородным присоединением сомономеров или стереозвезньев вдоль цепи, т. е. при неоднородности структуры в пределах самой макромолекулы.

При обработке результатов табл. 2 и расчете составов микрофаз учитывали разрыхление их упаковки с соответствующим снижением  $T_{\alpha_i}$  [8].

Поэтому количество 1,2-звеньев в микрофазах определяли по разнице  $\Delta T_\alpha = T_{\alpha_{i-1}} - T_{\alpha_i}$  путем графической обработки данных табл. 2 по зависимости  $T_c$  от концентрации с 1,2-звеньев в ПБ, дающей прямую вида (для частоты 1 Гц)

$$T_c = -87 + 0,93 \cdot c$$

Здесь  $T_c = -87^\circ$  с удивительной точностью совпадает с серединой интервала между  $T_c = -100^\circ$  у *цис*-1,4-ПБ и  $T_c = -75^\circ$  у *транс*-1,4-ПБ, установленного авторами работы [14] для частоты 1 Гц. В сочетании с экспериментально наблюдаемым заниженным против графической прямой (в данной работе она не приведена) значением  $T_c$  у СКД (полученном на комплексном катализаторе [7]) и хорошим согласием с графическим представлением  $T_c$  у анионных ПБ это означает, что при анионной полимеризации бутадиена *цис*- и *транс*-1,4-звенья присоединяются статистически по крайней мере в пределах кинетических сегментов, релаксирующих в области стеклования.

Следует отметить наличие в эмульсионном ПБ двух почти равнозначных по интенсивности проявления  $\alpha$ -переходов (рисунок). Наряду с 1,2-в них участвуют и 1,4-звенья, но низкотемпературный процесс, вероятно, связан с движением имеющих преимущественно *цис*-1,4-, а более высокотемпературный — с перемещением содержащих преимущественно *транс*-1,4-участки основной цепи, возможно частично закристаллизованных. Последнее подтверждается переходом в эмульсионном ПБ наблюдаемым около  $140^\circ$  (рисунок), соответствующим плавлению *транс*-1,4-ПБ [14].

Высокотемпературные  $\lambda$ -, или  $\Pi$ -переходы (табл. 2, рисунок) ранее подробно изучены для многих полимеров [1–3, 10, 15].  $\lambda_1$ -процесс обусловлен началом движения участков цепи между зацеплениями [1, 3, 10]. Он соответствует [8, 10, 15] переходу полимеров в вязкотекущее состояние, т. е.  $T_{\lambda_1} \approx T_t$ . Это подтверждается хорошим совпадением наблюдаемых авторами работы [15] переходов в текучее состояние 1,2- и 1,4-ПБ с их  $T_{\lambda_1}$  (табл. 2), а также резким возрастанием хладотекучести у СКД-СР [7] выше  $T_{\lambda_1} \approx 50^\circ$  (табл. 2).  $\lambda_2$ -переход связывают [3, 10] с движением цепей в самих зацеплениях и всей цепью в целом. На значительные размеры релаксирующих в  $\lambda$ -процессах элементов цепи ПБ указывают высокие (много выше энергии связей С—С) значения кажущейся энергии активации  $\Delta H_\lambda$  (табл. 2).

Имеется тенденция к снижению температур проявления  $\lambda$ -переходов с уменьшением доли 1,2-звеньев в ПБ, хотя у СКД-СР четкой корреляции между микроструктурой цепей и  $T_\lambda$  не наблюдается (табл. 1 и 2). Последнее, возможно, связано с различиями строения и устойчивости структурных образований, определяющих  $\lambda$ -переходы [2]. Этой же причиной обусловлены, вероятно, колебания в пределах от 1,21 до 1,7 (среднее значение 1,4) отношения  $T_{\lambda_1}/T_\alpha$  и от 1,38 до 1,9 (среднее значение 1,55) отношения  $T_{\lambda_2}/T_\alpha$ , хорошо совпадающие со значениями  $T_u/T_\alpha$  (от 1,4 до 1,7) из работы [16], но отличающиеся от приводимых в работе [3]. Отметим также заниженное (среднее значение равно 0,645 при колебаниях от 0,74 у СКД до 0,57 у СКД-СР-3) отношение  $T_\beta/T_\alpha$  в сравнении с известными значениями 0,7–0,8 [3, 4]. Величины указанных констант свидетельствуют о сравнительно широком плато высокоэластичности, но несколько узкой зоне вынужденной эластичности у полибутадиенов в сравнении с другими полимерами.

Таким образом, в ПБ положение  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов на шкале температур коррелирует с общим количеством 1,2-звеньев, а в каучуках с относительно высоким содержанием 1,2-последовательностей при полимеризации формируются участки цепи (и микрофазы) с различной долей 1,2- и 1,4-звеньев. Во всех анионных ПБ *цис*- и *транс*-1,4-стереоизомеры присоединяются в пределах кинетических сегментов статистически, а в эмульсионном — с преобладанием *цис*- или *транс*-1,4-последовательностей.

Строение цепей определяет и свойства ПБ. Например, по положению  $\lambda$ -переходов (учитывая сравнительно слабую зависимость  $T_g$  от условий синтеза каучуков), можно прогнозировать их поведение и выбирать оптимальными условия переработки или эксплуатации. По виду и количеству  $\alpha$ -процессов в различных ПБ можно судить не только о наличии микрофаз, но и о морозостойкости резин. Так, ранее показано [11], что микроблочное присоединение 1,4-звеньев в цепях СКД-СР способствует повышению морозостойкости резин в условиях ударного деформирования, а статистическое распределение 1,4- и 1,2-звеньев в СКД-СР определяет их лучшую морозостойкость при статическом нагружении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. Ф. М., 1968. 384 с.
2. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
3. Boyer R. F. // J. Macromolec. Sci. B. 1980. V. 18. № 3. P. 451.
4. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2240.
5. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 21. № 1. С. 85.
6. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Иванова Л. И. // Инж. физ. журн. 1984. Т. 46. № 6. С. 975.
7. Бабицкий Б. Д., Кроль В. А. // Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. М., 1983. С. 134.
8. Шугилин Ю. Ф. Температурные переходы в эластомерах. М., 1984. 68 с.
9. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. // Механика полимеров. 1969. № 1. С. 30.
10. Шугилин Ю. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1614.
11. Демидова Н. М., Федюкин Д. Л., Шугилин Ю. Ф., Канаузова А. А. // Каучук и резина. 1986. № 5. С. 13.
12. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
13. Шугилин Ю. Ф. // Пром-сть СК, шин и РТИ. 1985. № 5. С. 6.
14. Куличихин В. Г., Дзюра Е. А., Малкин А. Я., Виноградов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 560.
15. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Иванова Л. И. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 5. С. 1190.
16. Лавыгин И. А., Чистов С. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1318.

Воронежский технологический институт

Поступила в редакцию

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

30.V.1988

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

УДК 541.64 : 543.422.25

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР $^{13}\text{C}$ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С АКРИЛОВОЙ И МЕТААКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Ушакова В. Н., Денисов В. М., Кольцов А. И.,  
Панарин Е. Ф., Хачатуров А. С.

Сополимеры N-винилпирролидона (ВП) с ненасыщенными карбоновыми кислотами (акриловой (АК) и метакриловой (МАК) применяют для модификации биологически активных веществ [1, 2]. Однако использование этих кислот для получения сополимеров — носителей биологически активных веществ — из-за гетерогенности сополимеров по составу ограничено, поскольку традиционно считали, что кислотные звенья образуют блоки. Представление о блочности сополимеров ВП с указанными