

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИБУТАДИЕНОВ МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Инфракрасная спектроскопия является весьма чувствительным методом исследования состава химических соединений и находит широкое применение в различных областях науки и техники. Однако возможности этого метода, по нашему мнению, использованы еще не полностью.

Нами [1,2] проведено изучение влияния температуры на изменение оптической плотности D некоторых полос поглощения в трехблочных сополимерах бутадиена и стирола. Было показано, что максимумы на кривой $D = f(T)$ обусловлены изменением физического состояния определенных полибутадиеновых и полистирольных структур под действием температуры, что подтвердило возможность применения ИК-спектроскопии для изучения не только состава, но и структуры полимеров.

Согласно [3], свойства полимеров обуславливаются конфигурацией молекулярных цепей, образующихся в процессе полимеризации. Упаковка сегментов с определенной конфигурацией цепей в надсегментальных структурах (НСС) предопределяет образование кристаллических, мезоморфных и аморфных структур, которые и обеспечивают соответствующий комплекс физических, механических и других свойств полимера.

Известно, что в зависимости от условий полимеризации бутадиена могут образовываться полибутадиены (ПБ), молекулярные цепи которых содержат звенья различной конфигурации — цис-1,4, транс-1,4; изо-1,2; синдио-1,2.

В работах [4–5] представлены результаты изучения полибутадиенов, имеющих различный конфигурационный состав цепей, и показана взаимосвязь состава со свойствами полимеров.

В настоящей статье излагаются результаты изучения структуры трех образцов ПБ.

Образцы ПБ-1 и ПБ-2 синтезированы методом анионной полимеризации в присутствии металлоорганических инициаторов, а ПБ-3 представляет собой серийный каучук СКД, получаемый анионно-координационной полимеризацией в присутствии комплексных катализаторов.

Конфигурационный состав ПБ определен методом ИК-спектроскопии. Данные представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристика конфигурационного состава полибутадиенов

Полибутадиен	Конфигурационный состав, %		
	цис-1,4	транс-1,4	звенья 1, 2
ПБ-1	48	42	10
ПБ-2	14	14	72
ПБ-3	92	4	4

Образцы для исследования готовили согласно методике, описанной в работе [6]. Спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-14А и UR-20 в интервале температур от 20 до 160 °С. Изучение влияния температуры на величину D проводили на полосах 990, 967 и 910 см^{-1} , обусловленных, соответственно, $\delta_{\text{вн}}(\text{CH})$ в $\text{CHR} = \text{CH}_2$, $\delta_{\text{вн}}(\text{CH})$ в транс- $\text{RCH}-\text{CHR}$ и $\delta_{\text{вн}}(\text{CH}_2)$ в $\text{RCH}-\text{CH}_2$. Погрешность при расчете оптической плотности не превышала 1,5 % при доверительном интервале 0,96–0,98.

На рис. 1 представлена зависимость оптической плотности полос поглощения трех образцов ПБ от температуры. Из данных рисунка следует, что изменения D носят экстремальный характер. Для объяснения такой зависимости мы исходим из следующего. При образовании ПБ цепей в процессе полимеризации звенья могут присоединяться в виде блоков одинаковой конфигурации и различных размеров и другими способами. При ассоциации сегментов в НСС могут образовываться кристаллические, мезоморфные и аморфные структуры, различающиеся плотностью упаковки [7]. Участки сегментов цис-1,4 и транс-1,4-конфигурации могут образовывать по одной кристаллической и мезоморфной структуре; звенья 1,2-присоединения – участки сегментов изотактической и синдиотактической конфигурации. Из участков сегментов выше-

указанных конфигураций образуются упорядоченные структуры четырех типов: кристаллическая, мезоморфная, изотактическая и синдиотактическая. Одновременно при упаковке сегментов со статическим присоединением звеньев происходит образование аморфной структуры.

Валентные связи в звеньях и звенья различной конфигурации обладают определенной частотой, амплитудой и энергией колебательно-вращательного движения, т.е. неодинаковой энергией межмолекулярного взаимодействия в различных структурах. Нарушение последнего под влиянием температуры приводит к изменению колебательно-вращательного движения, разрушению структур, а следовательно, и к изменению оптической плотности полос поглощения.

Исходя из изложенного, наблюдаемые максимумы объясняются следующим. Макси-

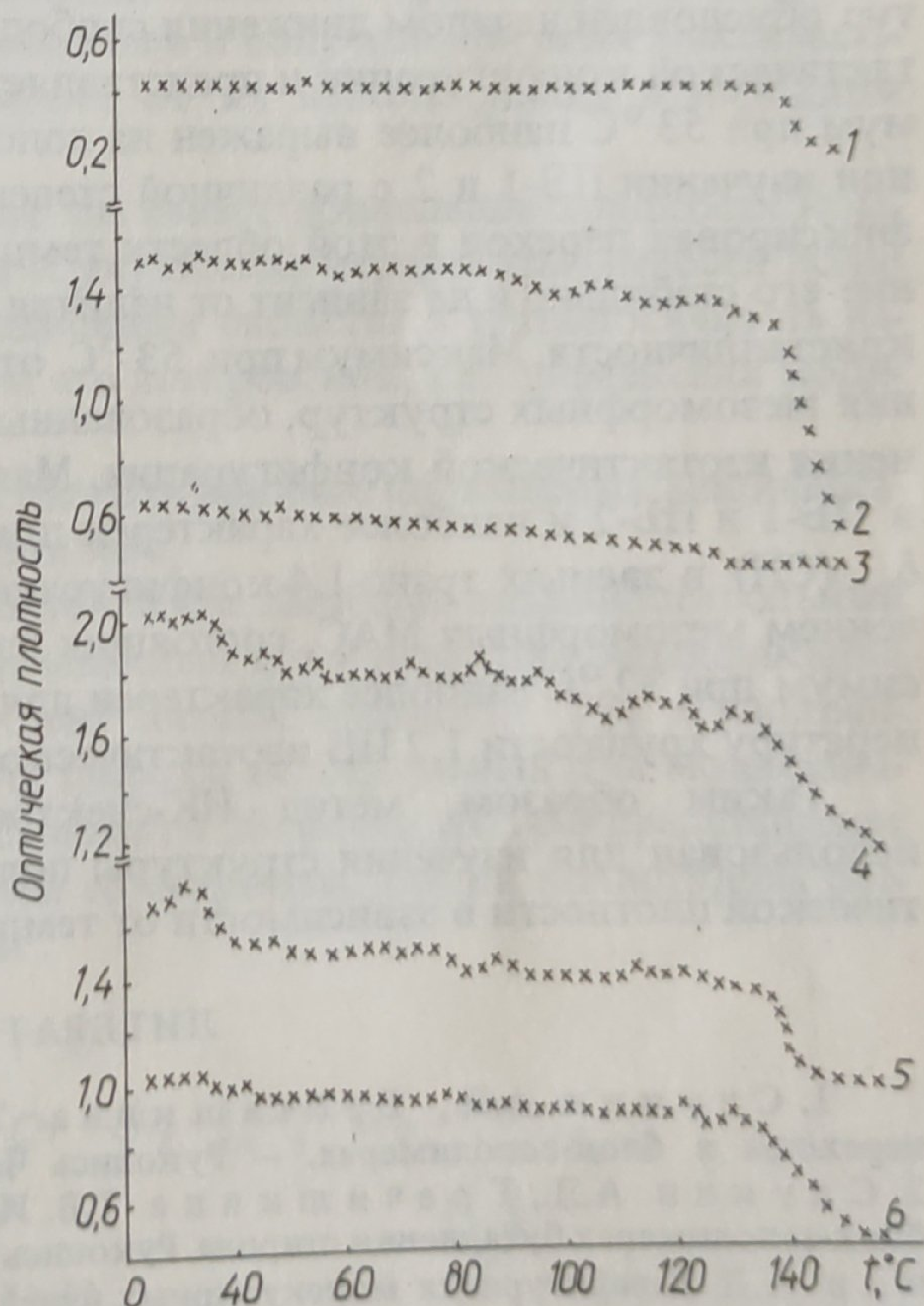


Рис. 1. Зависимость оптической плотности полос поглощения от температуры для полибутадиенов: ПБ-1 – 910 (1) и 967 см^{-1} (2); ПБ-3 – 910 см^{-1} (3); ПБ-2 – 910 (4); 990 (5) и 967 см^{-1} (6).

мум при температуре около 136°C присутствует в ПБ-1 и ПБ-2 и отсутствует в ПБ-3. Согласно [7], максимум в этой области обусловлен плавлением кристаллических микроассоциатов (МАС), состоящих из участков сегментов транс-1,4-конфигурации. Максимум при температуре около 123° ярко выражен в ПБ-2, имеющем наиболее высокое содержание винильных звеньев. Он вызван плавлением кристаллических МАС, состоящих из участков сегментов изотактической конфигурации. По данным работы [4], температура плавления изотактического ПБ-1 и 2 около 125° . Максимум при 115° также наиболее выражен в ПБ-2. Он, вероятно, обусловлен размягчением мезоморфных структур, образованных микроблоками 1,2-присоединения синдиотактической конфигурации. Плавление кристаллических МАС, состоящих из участков сегментов синдиотактической конфигурации, происходит в области 152°C . Максимум, соответствующий плавлению этой структуры на полученных кривых $D = f(T)$, отсутствует, подтверждая что такие структуры в ПБ образуются с большим трудом. Максимум при 72°C имеет место только в ПБ-2. Ранее [8] методом ДСК зафиксирован переход в этой области в ПБ-1 и 2 синдиотактической конфигурации. Положение его на температурной шкале колеблется и отмечается некоторое смещение в сторону высоких температур при увеличении степени кристалличности. Возможно, максимум в этой области температур обусловлен началом движения свободных участков цепей ПБ-1 и 2 синдиотактической конфигурации и представляет его температуру хрупкости. Максимум при 53°C наиболее выражен на полосе 910 см^{-1} в ПБ-2. Авторами [8,9] при изучении ПБ-1 и 2 с различной степенью кристалличности также зафиксирован переход в этой области температуры. Ими показано, что положение его стабильно и не зависит от наличия стереорегулярных структур, степени кристалличности. Максимум при 53°C отнесен нами к температуре размягчения мезоморфных структур, образованных участками сегментов 1,2-присоединения изотактической конфигурации. Максимум в области 42°C наблюдается в ПБ-1 и ПБ-2 и наиболее характерен для полос поглощения, обусловленных $\delta_{\text{вн}}(\text{CH})$ в звеньях транс-1,4-конфигурации. Согласно [10], он вызван размягчением мезоморфных МАС, состоящих из участков сегментов транс-1,4. Максимум при 32°C наиболее характерен для ПБ-2 и, вероятно, представляет температуру хрупкости 1,2 ПБ изотактической конфигурации.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии может быть эффективно использован для изучения структуры полимеров на основании изменения оптической плотности в зависимости от температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. С л у к и н А.Д., Г р е ч и ш к и н а Т.В., М и х а н т ь е в Б.И. Температурные переходы в блок-сополимерах. — Рукопись Черкассы, деп. в ОНИИТЭхим, № 2000.
2. С л у к и н А.Д., Г р е ч и ш к и н а Т.В. Исследование температурных переходов в блок-сополимерах бутадиена и стирола. Рукопись деп. в ОНИИТЭхим, № 697кп-Д80.
3. С л у к и н А.Д. Конфигурация молекулярных цепей и структура полимеров. Рукопись деп. в ЦНИИТЭнефтехим, № 172хп-Д81.
4. N a t t a G. Progress in the stereospecific polymerization, *Macromol. Chem.*, 1960, 35, p. 94—131.
5. М а л к и н А.Я., К у л и ч и х и н В.Г. В сб.: Успехи физики и химии полимеров. — М., 1970, с. 45.
6. С л у к и н А.Д., Г р е ч и ш к и н а Т.В., М и х а н т ь е в Б.И. Исследование релаксационных явлений в блок-сополимерах бутадиена и стирола методом ИК-спектроскопии. — Изв. вузов. Сер. химия и химическая технология, 1978, 21, № 6, с. 882.
7. С л у к и н А.Д. О строении полимеров и темпе-

ратурных переходах в них. — Высокомолек.соедин.,1974,Б16,№6,с.403. 8. О б а т а G., Т а с а к и С. Bulk properties of syndistactic 1,2-polybutadiene. I Thermal and viscoelastic properties. — Polymer, 1975, 7, p. 207. 9. О б а т а G., Ж к е у м а М., Н и н о м и М. Bulk properties of syndiotactic 1,2-polybutadiene in Relation with the molecular configuration. — Polymer Report, 1976, 217, p. 8. 10. С л у к и н А.Д. Исследование структуры и прочностных свойств блок-сополимеров бутадиена (изопрена) и стирола: Автореф. дис. ... докт. наук. — М., 1973.