

УДК 678.01:53+678.481

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГУТТАПЕРЧЕ  
ПРИ НАРУШЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕГУЛЯРНОСТИ ЦЕПИ**

***Н. А. Платэ, Тран Хъеу, В. П. Шибаев,  
В. А. Карагин***

Необходимым условием кристаллизации полимера является регулярность строения его цепей. При отклонении от регулярности кристаллизационные процессы затрудняются и может происходить существенное изменение физико-механических свойств исходного полимера. Возможности кристаллизации и структурообразования в химически нерегулярных полимерных системах недавно рассмотрены в обзорной статье авторов [1]. Систематическое исследование закономерностей в изменении структуры полимера с регулярным строением цепей при постепенном нарушении этой регулярности представляет существенный научный и практический интерес, учитывая, что имеющиеся в литературе сведения в этой области немногочисленны и большей частью носят отрывочный характер.

Настоящая работа имеет целью изучить влияние степени нерегулярности полимерных цепей на кристаллизацию и структурообразование в таких системах, а также на изменение при этом некоторых физико-химических характеристик. Удобным объектом для такого исследования является кристаллический полимер *транс*-1,4-полиизопрен (гуттаперча), регулярность строения цепей которого легко нарушается, например, введением в цепь атомов галоидов. Ниже приводятся данные по изменению физической структуры гуттаперчи при ее галоидировании.

**Экспериментальная часть**

**Объекты исследования.** Исходным образцом, а также эталоном сравнения служила природная гуттаперча (*транс*-1,4-полиизопрен), освобожденная от примесей экстрагированием бензолом в приборе Сокслета и дважды переосажденная метанолом из раствора в бензоле. Средневязкостный молекулярный вес, рассчитанный по формуле  $[\eta] = 0,834 M^{0.98}$  [2], составлял 30 000.

Хлорирование гуттаперчи по двойным связям осуществляли в растворе четыреххлористого углерода при 60°, используя растворы с концентрацией 1,3%, которые при энергичном перемешивании соединяли с раствором хлора в  $\text{CCl}_4$ . Продолжительность реакции составляла 15–20 мин. Используя различные концентрации хлора в растворе и разное время контакта с гуттаперчей, после соответствующего выделения и очистки легко удается получить образцы хлоргуттаперчи с содержанием хлора от 4 до 51,5%. Содержание хлора в образцах оценивали микроаналитически по методу Шенигера [3].

В дальнейшем эти образцы будут называться «гомогенно хлорированными».

Параллельно обработкой газообразным хлором при комнатной температуре пленок α-гуттаперчи со сферулитной структурой были получены другие образцы хлоргуттаперчи, содержащие в среднем от 4 до 23% связанного хлора. Последние будут именоваться в соответствии со способом получения [4] «гетерогенно хлорированными» образцами.

Введение в гуттаперчу брома осуществлялось также смешением растворов гуттаперчи (0,67%) и брома в четыреххлористом углероде при 0° для максимального

предотвращения деструкции. В этих условиях в случае натурального каучука происходит количественное присоединение брома по двойным связям без заметного дегидробромирования [5]. После переосаждения и очистки были получены образцы бромгуттаперчи, содержащие от 5 до 63% по весу связанных брома.

Как оказалось, очищенная, не содержащая стабилизатора гуттаперча при галогенировании подвергается деструкции — значение  $[\eta]$  в бензоле при  $20^\circ$  падает от 1,5 для исходной гуттаперчи до 0,7 для образцов, содержащих 13,2% хлора или 17,2% брома.

Температуру плавления образцов определяли по исчезновению двулучепреломления в тонких пленках в поляризованном свете. Образцы расплавляли при  $110^\circ$ , затем выдерживали 15–20 мин. при  $70^\circ$  и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 1,3 град/мин, после чего определяли температуру плавления при повышении температуры с той же скоростью. Среднее значение температуры в интервале плавления принимали за т. пл. Определенная повторно температура плавления после охлаждения расплава в том же режиме обозначена как т. <sup>1</sup> пл.

Рентгенографическое исследование осуществляли на приборах УРС-55 и регистрирующем дифрактометре УРС-50И, используя  $\text{Cu} - K_\alpha$ -излучение.

### Результаты и их обсуждение

Судя по рентгенографическому исследованию, исходная гуттаперча представляет собой пример наиболее часто встречающегося случая — смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм [6, 7]. Межплоскостные расстояния, рассчитанные для образцов, полученных из растворов в хлороформе, как это следует из табл. 1, соответствуют данным Липера [6] и Марковой [7] для смеси этих двух кристаллических модификаций гуттаперчи, по-видимому, с некоторым преобладанием  $\beta$ -формы.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния гуттаперчи и ее хлорированных образцов (Å)

Содержание хлора в гуттаперче (% по весу)	Номер дифракционной линии									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	7,85	4,91	4,53	3,80	3,35	3,14	2,70	2,40	2,14	2,01
5,0	7,85	4,91	4,53	3,80	3,36	3,14	—	—	—	—
7,3	7,85	4,91	4,53	3,80	3,36	3,14	—	—	—	—
12,3	—	4,91	4,60	3,87	—	3,16	2,72	—	—	—
16,0	—	—	4,60	3,87	—	3,18	2,72	—	—	—
24,2	—	—	4,60	3,87	—	—	—	—	—	—

Рентгенограммы образцов хлоргуттаперчи с содержанием 5 и 7,3% Cl, полученных хлорированием при  $60^\circ$ , практически не отличаются от рентгенограмм исходной гуттаперчи. В этом случае наблюдается только исчезновение наиболее дальних рефлексов с полным сохранением межплоскостных расстояний для оставшихся рефлексов (табл. 1). Некоторое увеличение межплоскостных расстояний имеет место только начиная с 12,3% хлора, что соответствует «разбуханию» кристаллической решетки в среднем на 1,8%. При дальнейшем увеличении содержания хлора характер рентгенограмм меняется: в образцах, содержащих от 24 до 30% хлора, сохраняются только два кольца с неизменным значением межплоскостных расстояний в 4,60 и 3,87 Å. Полная аморфизацией гуттаперчи наблюдается, судя по рентгенограммам, только при содержании хлора выше 30% по весу.

Аналогичные явления происходят и при введении в гуттаперчу атомов брома (табл. 2). В этом случае кристаллическая решетка не изменяет своих параметров при введении до 7,9% брома, при содержании брома 12,7% имеет место также увеличение межплоскостных расстояний в среднем на 1,8%, а при дальнейшем увеличении содержания брома межплоскостные расстояния сохраняются неизменными. Только ряд линий на

рентгенограммах исчезает. Полная аморфизация происходит при введении 40 % брома.

Эти данные свидетельствуют о том, что атомы хлора и брома, являясь нарушителями регулярности в образцах с содержанием в среднем менее 5 атомов хлора или  $\sim 3$  атомов брома на 100 атомов углерода (что соответствует содержанию  $\sim 12\%$  Cl или Br), при кристаллизации не входят в кристаллическую решетку гуттаперчи (межплоскостные расстояния сохраняются теми же). Последнее означает, что звенья хлоризопрена должны при кристаллизации располагаться на поверхностях кристаллитов или

Таблица 2  
Межплоскостные расстояния гуттаперчи и ее бромированных образцов ( $\text{\AA}$ )

Содержание брома в гуттаперче (% по весу)	Номер дифракционной линии									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	7,85	4,91	4,53	3,80	3,33	3,14	2,70	2,40	2,14	2,01
7,9	7,85	4,91	4,53	3,80	3,35	3,14	2,70	2,40	--	--
8,7	7,85	4,94	4,53	3,87	--	3,16	2,70	2,45	--	--
16,0	--	4,94	4,53	3,87	--	3,14	2,72	--	--	--
24,2	--	4,94	4,53	3,87	--	3,16	--	--	--	--
34,0	--	4,94	4,53	3,87	--	--	--	--	--	--

играть роль дефектов структуры. При увеличении содержания связанного галоида (свыше 12 % по весу, что соответствует 6—7 атомам хлора на 100 углеродных атомов) звенья «нарушители» начинают частично входить в кристаллическую решетку гуттаперчи, вызывая некоторое увеличение межплоскостных расстояний. Дальнейшее увеличение содержания галоида приводит к все большей дефектности структуры и аморфизация наступает для образцов, содержащих 19 атомов хлора или 14—15 атомов брома на 100 углеродных атомов.

Приблизительная оценка эффективных размеров кристаллов для образцов гуттаперчи, содержащих до 15,5 % хлора, произведенная по формуле Шеррера [8]

$$L = \frac{0,9\lambda}{\Delta'(2\theta) \cos \theta_0},$$

где  $L$  — размер кристаллов,  $\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей,  $\Delta'(2\theta) = \sqrt{\Delta_1'^2 - \Delta_0'^2}$  и  $\Delta_1'$  — наблюдаемая полуширина интерференции,  $\Delta_0'$  — инструментальная полуширина, определенная по веществу, кристаллы которого достаточно велики, чтобы не давать расширения линии, показывает, что с увеличением степени нерегулярности цепей гуттаперчи эти параметры уменьшаются \*.

Таким образом, нарушение химической регулярности строения цепи кристаллизующегося полимера — гуттаперчи — сопровождается закономерным изменением его структурных характеристик в кристаллическом состоянии.

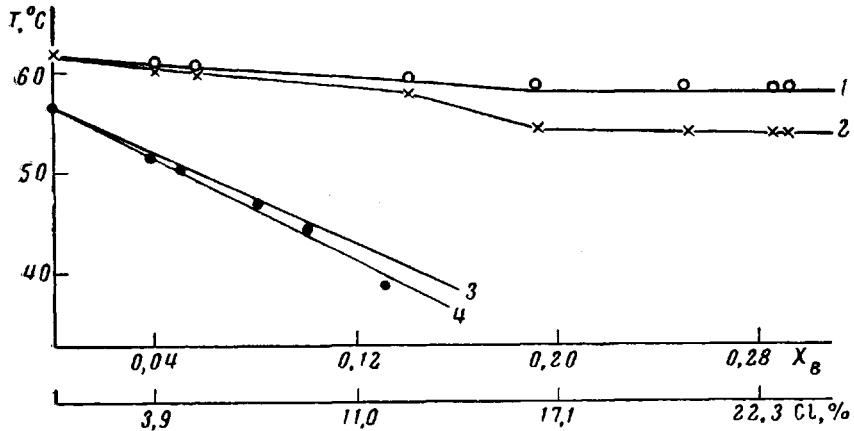
Весьма показательны в этом отношении данные по температурам плавления образцов галоидированной гуттаперчи. Как следует из рисунка температура плавления гомогенно хлорированной гуттаперчи закономерно снижается с увеличением содержания хлора (кривая 4). Это снижение вплоть до 6—7 %-ного содержания хлора почти в точности соответствует

\* Строго говоря, изменение полуширины максимума на дифракционной кривой связано как с собственно уменьшением размеров рассеивающих элементов кристаллитов, так и с увеличением степени их дефектности. Поэтому приведенные величины не носят характера абсолютных, нам важен только ход изменения с уменьшением степени регулярности.

кривой изменения температуры плавления линейных сополимеров нерегулярного строения в соответствии с уравнением Флори [9, 10].

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T'_{\text{пл}}} = -\frac{R}{\Delta H} \ln(1 - X_B).$$

Следовательно, мы вправе рассматривать хлоргуттаперчу и гуттаперчу как сополимер двух компонентов — кристаллизующихся звеньев гуттаперчи и звеньев «нарушителей», содержащих по два атома хлора. То, что температура плавления этих образцов хорошо описывается уравнением



Зависимость температуры плавления гуттаперчи ( $T_{\text{пл.}}$  и  $T'_{\text{пл.}}$ ) от количества хлорированных звеньев ( $X_B$ ) для гомогенно и гетерогенно хлорированных образцов ( $X_B$  — молярная доля хлорированных звеньев гуттаперчи).

1, 2 —  $T_{\text{пл.}}$  и  $T'_{\text{пл.}}$  — гетерогенно хлорированных образцов, определенные до и после плавления  $\alpha$ -гуттаперчи соответственно; 3 — теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению Флори; 4 — экспериментальные данные

нием Флори, показывает, во-первых, что звенья «нарушители» при их содержании в указанных пределах не входят в кристалл, а падение температуры плавления связано с уменьшением длины кристаллизующихся последовательностей однородных звеньев, а во-вторых, что распределение хлорированных звеньев по цепи носит, по-видимому, действительно статистический характер. Это означает, что в принятых нами условиях хлорирования реакция должна осуществляться на молекулярном уровне. Последнее подтверждается и тем обстоятельством, что после переплавления температура плавления не меняется, т. е. та гомогенизация системы, которая происходит при переходе от кристалла к расплаву, не изменяет в сущности распределения макромолекул друг относительно друга. Если бы содержались макромолекулы с сильно различающимся содержанием хлора, то переплавление привело бы к иному распределению этих молекул, что неизбежно сказалось бы на положении точки плавления.

Некоторое отклонение от теории наблюдается для образцов с содержанием более 7% хлора, однако это связано не с чем иным, как с недостижением равновесных условий кристаллизации при принятых нами методах оценки температуры плавления. С увеличением степени нерегулярности процессы упорядочения и, в частности, кристаллизации идут медленнее и мы выходим за пределы равновесных значений температур плавления при принятой нами методике оценки точки плавления.

Что касается бромгуттаперчи, то наблюдаемое понижение температуры плавления с увеличением содержания связанного брома не соответствует теоретически предсказываемому. Фактические величины несколько выше рассчитанных по теории Флори, что связано, на наш взгляд, с не-

гомогенным характером процесса бромирования, в связи с чем образцы могут содержать наряду с сильно бромированными макромолекулами и мало бромированные, а вероятно, и совсем не затронутые реакцией макромолекулы. Температуры плавления таких фактически неоднородных образцов будут завышены за счет содержания более высокоплавящихся кристаллов исходной гуттаперчи.

Совсем по другому ведут себя гетерогеннохлорированные образцы  $\alpha$ -гуттаперчи (кривые 1, 2). Температура плавления гуттаперчи по мере увеличения содержания хлора в гетерогенно хлорированных образцах (до 23 % Cl) изменяется незначительно. Рентгенографическое исследование подтвердило полное сохранение ячейки  $\alpha$ -гуттаперчи. Это дает основание считать, что в данном случае все атомы хлора располагаются на поверхности сферолитов и в межсферолитных областях, не разрушая кристаллов гуттаперчи. Однако для образцов гуттаперчи, содержащих от 13 до 23 % хлора, повторно определенная температура плавления ( $T'$  пл.) оказалась в среднем на 4—5° ниже первоначальной температуры плавления соответствующих образцов.

Рентгенографическое исследование структуры таких образцов показало ослабление интенсивности и даже исчезновение некоторых рефлексов, характерных для  $\alpha$ -формы гуттаперчи, а расчет новых межплоскостных расстояний дает основание приписать этому образцу структуру  $\beta$ -гуттаперчи.

Следует предположить, что процесс перераспределения макромолекул при повторном плавлении не дает возможности осуществить первоначального расположения полимерных цепей, соответствующего  $\alpha$ -форме гуттаперчи. Повторная кристаллизация, несомненно, сопровождается участием нерегулярных макромолекул гуттаперчи, расположенных первоначально лишь на поверхности надмолекулярных структур, в образовании кристаллических областей, что препятствует образованию высокотемпературной модификации. Интересно отметить, что незначительное нарушение регулярности макромолекул гуттаперчи (соответствующее 12—13%-ному содержанию хлора) еще не исключает возможности осуществления требуемой для  $\alpha$ -формы конформации цепи, в то время как при большем введении атомов хлора (больше 13 %) происходит окончательный переход к  $\beta$ -модификации. Влияние атомов хлора на процесс кристаллизации макромолекул гуттаперчи аналогично увеличению скорости охлаждения расплава — в обоих случаях реализуется только низкотемпературная  $\beta$ -форма.

### Выводы

1. Рассмотрено последовательное изменение структуры гуттаперчи в зависимости от степени нерегулярности ее цепей при галоидировании в гомогенных и гетерогенных условиях.

2. Введение до 5—6 атомов хлора или 3—4 атомов брома на 100 углеродных атомов вызывает закономерное снижение температуры плавления в соответствии с теорией Флори, сопровождаемое уменьшением размеров кристаллов. Увеличение содержания атомов галоидов вызывает нарушение кристаллической структуры гуттаперчи и при 30- и 40%-ном содержании хлора или брома соответственно наступает полная аморфизация.

3. Наличие свыше 12 % Cl в гетерогенно-хлорированных образцах гуттаперчи препятствует образованию  $\alpha$ -формы и способствует осуществлению  $\alpha$  —  $\beta$ -перехода.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
2 X 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 638, 1964.
2. Б. З. Ганиев, Диссертация, Ташкент, 1955.
3. W. Sheniger, Mikrochim. acta, 1, 123, 1955.
4. A. Keller, W. Matreyek, F. Winslow, J. Polymer Sci., 62, 291, 1962.
5. Б. А. Догадкин, Г. М. Резниковский, Коллоидн. ж., 12, 102, 1950.
6. H. Leeper, W. Schlesinger, J. Polymer Sci., 11, 307, 1953.
7. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 1398, 1960.
8. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, М., 1861.
9. P. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223, 1949.
10. Л. Манделькири, Успехи химии, 27, 193, 1958.

---

### STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN GUTTA-PERCHA ON DISTURBANCE OF THE CHEMICAL REGULARITY OF THE CHAIN

*N. A. Plate, Tran Kheu, V. P. Shibaev, V. A. Kargin*

#### Summary

The gradual changes in the structural and physical properties of gutta-percha with changes in degree of the chemical regularity of the chain brought about by chlorination and bromination under homogeneous and heterogeneous conditions have been investigated. The introduction of a chlorine or a bromine atom (up to 12% by weight) causes a fall in the melting point of the gutta-percha in agreement with Flory's theory. An increase in the chlorine or bromine content up to 30 or 40%, respectively, brings about complete amorphization of the gutta-percha. In the case of the hetero-chlorinated specimens the presence of over 12% Cl facilitates the  $\alpha$  to  $\beta$  transition in the gutta-percha specimens.

---