

УДК 678.01:53+678.76

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕРЕГУЛЯРНОСТИ ЦЕПЕЙ
ТРАНС-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА НА ЕГО
СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

Исследование механических свойств кристаллических полимеров убедительно показывает тесную связь характера надмолекулярных структур с комплексом физико-механических характеристик полимера в блоке [1, 2]. Как было продемонстрировано в ряде работ [3—6], характер надмолекулярных структур определяется в основном степенью регулярности макромолекул и внешними условиями кристаллизации. Ранее на примере хлор- и бромпроизводных *транс*-1,4-полиизопрена (гуттаперчи) нами было показано влияние степени нерегулярности макромолекул на структурные превращения в этом ряду и на некоторые физические свойства подобных полимеров [7].

В настоящей статье приводятся данные по исследованию процессов структурообразования в гуттаперче различной степени химической нерегулярности и по влиянию характера образующихся надмолекулярных структур на механические свойства хлор- и бромгуттаперчи.

Исследование подвергали образцы хлорированной и бромированной гуттаперчи с содержанием 5,8; 14,8; 26; 52% Cl и 13,3; 16,5; 20,2 и 27,2% Br соответственно. Получение этих полимеров описано в работе [7]. Образцы для механических испытаний готовили в виде пленок испарением растворителя из растворов полимеров в хлороформе при +20°.

Механические свойства указанных полимеров исследовали на динамометре Поляни, подвергая пленки растяжению со скоростью 1 мм/мин. Электронномикроскопические исследования проводили при прямом электроннооптическом увеличении 20 000—50 000.

Изучение зависимости напряжения от деформации для образцов хлорированной и бромированной гуттаперчи показало, что если для исходной гуттаперчи удается наблюдать все три стадии растяжения, характерные для кристаллических полимеров (рис. 1), то поведение галоидированной гуттаперчи в большой степени напоминает растяжение аморфных каучукоподобных полимеров. Даже небольшое количество хлора (5,8%) и брома (13,3%) приводит к резкому снижению напряжения рекристаллизации ($\sigma_{\text{рекр}}$) (рис. 1, 2). Поскольку образцы для испытаний готовили при комнатной температуре, т. е. в условиях, когда процессы кристаллизации значительно заторможены, даже незначительное нарушение регулярного строения макромолекул гуттаперчи резко увеличивает склонность последнего к переохлаждению и увеличению доли аморфной фазы. Это сказывается на механических свойствах, а также подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями. Если чистая гуттаперча при указан-

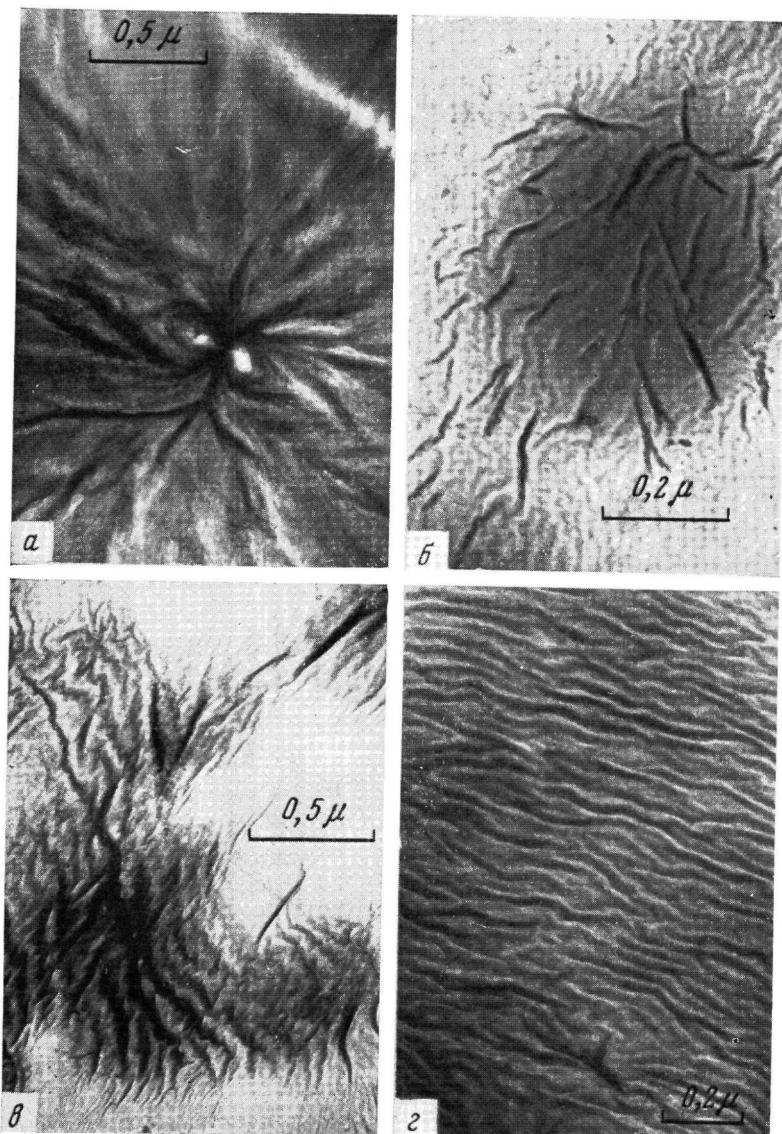


Рис. 3. Электронномикроскопические фотографии пленок гуттаперчи и бромгуттаперчи:
 α — гуттаперча; β — γ — бромгуттаперча, содержащая 8,7; 10 и 13% Br соответственно

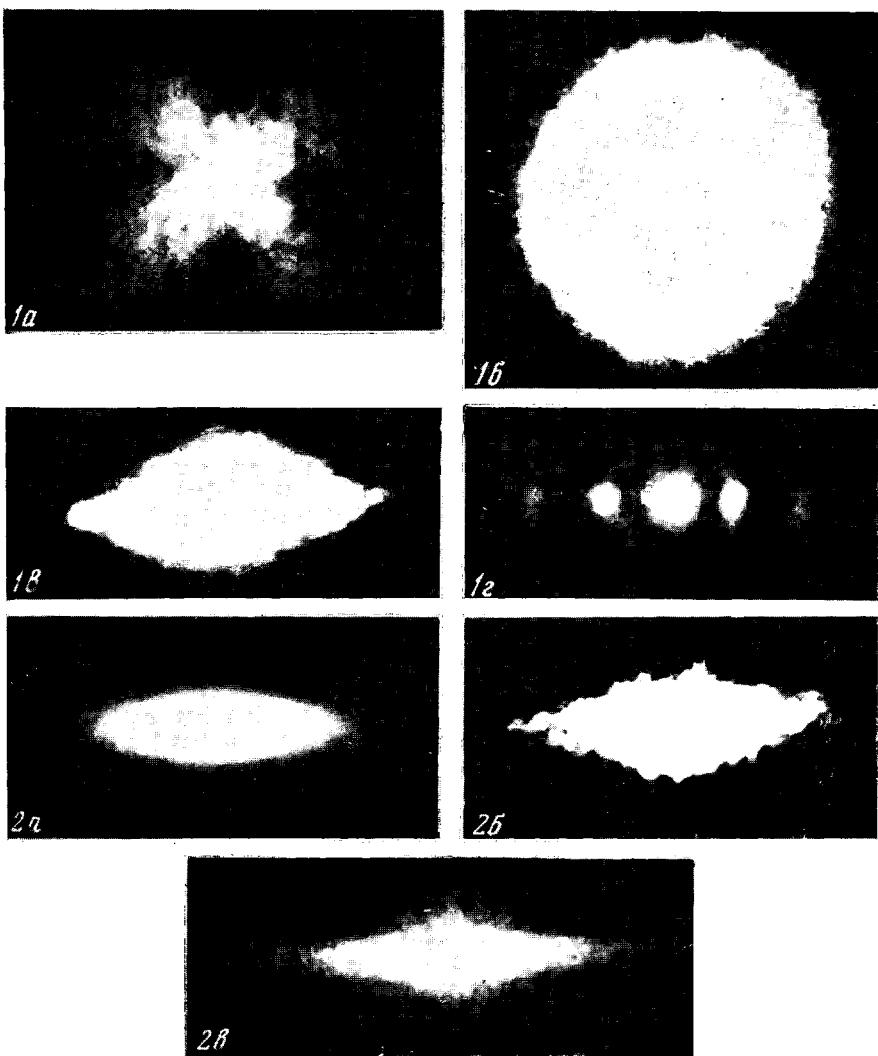


Рис. 1. Дифрактограммы растворов ПБГ в диоксане:
 a — Сферолитная фаза: $c = 12\%$, $\psi = 90^\circ$; $\psi_1 = 0^\circ$; b — коллапсированные сферолиты: $c = 12\%$, $\psi = 90^\circ$; $\psi_1 = 0^\circ$; c — «полосатые» структуры: $c = 12\%$, $\psi = 45^\circ$; $\psi_1 = -45^\circ$;
 d — «полосатые» структуры на более поздней стадии структурирования: $c = 25\%$, $\psi = 90^\circ$; $\psi_1 = 0^\circ$

Рис. 2. Дифрактограммы холодновытянутых полимерных пленок.
 a — ПЭ, степень вытяжки 400%, $\psi = 45^\circ$, $\psi_1 = -45^\circ$; b — ПА, степень вытяжки 300%, $\psi = 45^\circ$, $\psi_1 = -45^\circ$; c — ПММА, степень вытяжки 700%, $\psi = 45^\circ$, $\psi_1 = -45^\circ$

ных условиях приготовления пленок легко кристаллизуется с образованием сферолитной структуры (рис. 3, а), то в пленках бромированной гуттаперчи, содержащей 8,7% Br, наблюдается образование сильно дефектных сферолитов, которые заполняют пленки отдельными участками (рис. 3, б). Наличие аморфных «прослоек» и несовершенных сферолитов способствует появлению большого количества дефектов в кристаллической структуре гуттаперчи, следствием чего и является резкое снижение $\sigma_{\text{брекр}}$.

Однако длительный отжиг этих пленок приводит к появлению хорошо сформированных сферолитов, не отличающихся от сферолитов, наблюдавшихся в исходной пленке чистой гуттаперчи. В соответствии с изменением

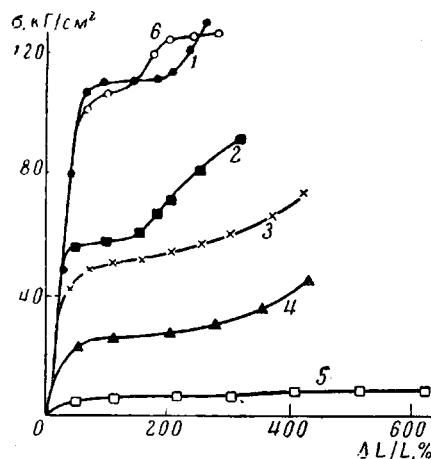


Рис. 1

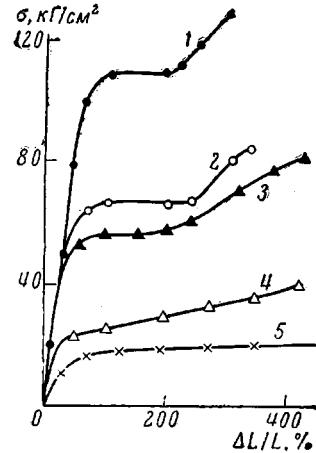


Рис. 2

Рис. 1. Кривые растяжения пленок гуттаперчи и хлоргуттаперчи при 20°:
1 — гуттаперча; 2—5 — хлоргуттаперча, содержащая 5,8; 14,8; 26,0; 52,0% Cl соответственно; 6 — пленка хлоргуттаперчи (5,8% Cl) после отжига

Рис. 2. Кривые растяжения пленок гуттаперчи и бромгуттаперчи при 20°:
1 — гуттаперча; 2—5 — бромгуттаперча, содержащая 13,3; 16,5; 20,2; 27,2% Br соответственно

структуре наблюдается и резкое возрастание напряжения рекристаллизации, которое принимает значение, весьма близкое к $\sigma_{\text{брекр}}$ чистой гуттаперчи (рис. 1).

Структура бромированных образцов гуттаперчи, содержащих 10—13% Br (рис. 3, в—г), весьма напоминает ленточные структуры, характерные для каучуков [8]. Эти образцы дают значительные обратимые деформации вплоть до нескольких сот процентов удлинения. Следует полагать, что структуры подобного рода вообще являются типичными для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии [9]. Термообработка таких пленок приводит одновременно к реализации сферолитной структуры и к резкому улучшению прочностных свойств, приближающихся к таковым для чистой гуттаперчи.

Таким образом, переохлажденные образцы бромгуттаперчи в структурном и механическом отношениях ведут себя как типичные каучуки, а отожженные образцы обладают свойствами пластиков с довольно высокими механическими показателями.

Однако подобное восстановление исходной сферолитной структуры при термообработке уже не наблюдается для образцов с содержанием свыше 20% галоида. Для них форма кривых растяжения все больше приближается к форме кривых растяжения классических аморфных полимеров (рис. 1, 2). Это явление находится в соответствии и с данными рентгенографического анализа, согласно которым при 30%-ном содержании хлора

и при 40%-ном содержании брома (по весу) гуттаперча полностью аморфизуется [7]. При этом наряду с падением твердкого одновременно наблюдается и увеличение значений относительного удлинения до 500—600 %. Электронномикроскопическое исследование структуры этих пленок подтвердило их аморфный характер.

Таким образом, последовательное введение атомов галоидов в макромолекулы гуттаперчи сопровождается резким изменением механических свойств с постепенным вырождением сферолитных структур, характерных для исходной гуттаперчи. Кристаллический полимер переходит в аморфное состояние через стадию образования ленточных структур, характерных для каучукообразных полимеров.

Выводы

1. Нарушением химической регулярности цепей *транс*-1,4-полиизопрена — введением атомов хлора или брома — можно существенно влиять на характер надмолекулярных структур полимера и соответственно на механические свойства гуттаперчи.

2. Переход от регулярного к нерегулярному полимеру в ряду галоидпроизводных гуттаперчи приводит к вырождению сферолитной структуры и образованию аморфного вещества, протекающему через стадию формирования структур ленточного типа, характерных для каучуков.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. А н д р и а н о в а, Н. Ф. Б а к е е в, В. А. Ка р г и н, Докл. АН СССР, **150**, 331, 1963.
2. В. А. Ка р г и н, Т. И. С о г о л о в а, Л. И. Н а д а р е й ш в и л и, Высокомолек. соед., **6**, 1272, 1407, 1964.
3. В. А. Ка р г и н, Т. А. Ко ре ц к а я, Докл. АН СССР, **110**, 1015, 1956.
4. F. Reding, E. Walter, J. Polymer Sci., **38**, 141, 1959.
5. П. В. К о з л о в, Е. Ф. Р у с с к о в а, Высокомолек. соед., **1**, 919, 1959.
6. В. П. Ш и ба е в, Н. А. П л а т э, Р. К. Г р у ш и н а, В. А. Ка р г и н, Высокомолек. соед., **6**, 231, 1964.
7. Н. А. П л а т э, Тран Хьеу, В. П. Ш и ба е в, В. А. Ка р г и н, Высокомолек. соед., **7**, 1520, 1965.
8. В. А. Ка р г и н, В. Г. Ж у р а в л е в а, З. Я. Б е р е с т н е в а, Докл. АН СССР, **144**, 1089, 1962.
9. V. P. Shibaev, N. A. Platé, V. A. Kargin, Proceedings of the Third European Regional Conference on Electron Microscopy held in Prague, v. A, 1964, p. 415.

EFFECT OF THE CHEMICAL IRREGULARITY OF *TRANS*-1,4-POLYISOPRENE ON ITS STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Tran Kheu, N. A. Platé, V. P. Shibaev, V. A. Kargin

Summary

A study of the structuration processes in gutta-percha of various degrees of chemical irregularity has been carried out and the effect of the resultant supermolecular structures on the mechanical properties of chloro- and bromo-gutta-percha has been investigated. It has been shown that transition from the regular to the irregular polymer in the series of halogen derivatives leads to degeneration of the spherulite structure and gives rise to an amorphous substance by intermediate formation of ribbon-like structures typical for rubbery polymers.
