

**ВЛИЯНИЕ *цис*-*транс*-ИЗОМЕРИИ ПОЛИИЗОПРЕНА
НА СВОЙСТВА ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОХЛОРИДА
КАУЧУКА И ГУТТАПЕРЧИ**

Г. Н. Поташова, О. Н. Беляцкая, В. Е. Гуль

Известно, что прочную пленку на основе гидрохлорида натурального каучука (ГХНК), а также синтетического полизопренового каучука можно получить при гидрохлорировании линейных неразветвленных полизопренов при содержании связанного хлора ~30% [1, 2]. Рентгенографическое изучение структуры ГХНК показало, что он имеет кристаллическую структуру [3]. Гидрохлорид синтетического каучука СКИ-3 имеет кристаллическую изоморфную структуру [4]. При содержании связанного хлора ~29% пленка на основе ГХНК не имеет кристаллической структуры и обнаруживает низкие физико-механические и физико-химические показатели, что связано с нарушением регулярной структуры цепи *цис*-полизопрена [1].

Согласно литературным данным и результатам наших исследований, гидрохлорид *транс*-полизопрена — гуттаперчи — имеет аморфную структуру, причем предполагается, что ГХНК и гуттаперчи имеют одинаковый химический состав [5–7].

Различие свойств конечных продуктов гидрохлорирования *цис*- и *транс*-полизопренов может быть обусловлено различной структурой полимеров, формирующими в процессе гидрохлорирования. Если учесть, что молекулы *цис*- и *транс*-полизопренов значительно отличаются по своей гибкости, то очевидно, что указанное различие может проявиться и для гидрохлоридов этих изомеров с промежуточным содержанием связанного хлора, когда резко нарушается регулярность цепи.

Вероятно, что гидрохлорид полизопрена, имеющий в составе цепи *цис*- и *транс*-звенья, может обладать свойствами, также отличными от свойств гидрохлорида каучука и гидрохлорида гуттаперчи. Можно предположить, что пленка на основе такого смешанного полимера будет и прочной, и достаточно эластичной без введения пластификатора.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние *цис*-*транс*-изомерии на реакцию гидрохлорирования полизопрена и свойства получаемых продуктов с различным содержанием связанного хлора.

В качестве объектов исследования были взяты натуральный каучук (НК) (*цис*-полизопрен) с молекулярным весом $M_n = 40\,000$ и гуттаперча (*транс*-полизопрен), с $M_n = 24\,000$. Путем гидрохлорирования полимеров в растворе хлороформа при концентрации 5% были получены продукты с различным содержанием связанного хлора в зависимости от времени гидрохлорирования. Реакцию проводили барботированием через раствор сухого хлористого водорода при 0°. При окончании реакции продукт высаживали, промывали в этиловом спирте и сушили при 40° в вакууме. Из полученных образцов готовили растворы в метиленхлориде (8 г/100 мл) и отливали пленки толщиной 40 мк.

Образцы для электронной микроскопии готовили в виде пленок, полученных из раствора в метиленхлориде при концентрации 0,5%.

Поскольку пленкообразование и связанное с ним значительное изменение свойств гидрохлорида полизопрена происходит при содержании связанного хлора, близком к 29% [1], были изучены образцы с содержанием хлора не ниже 15%.

На рис. 1 представлено изменение физико-механических свойств пленок на основе гидрохлоридов *цис*- и *транс*-полизопренов с различным содержанием связанного хлора.

По мере увеличения содержания связанного хлора в обоих полимерах меняется температура стеклования T_c . Для ГХНК она все время возрастает и при содержании связанного хлора, близком к 30%, достигает наибольшего значения.

Очевидно, введение полярных атомов хлора в гибкую макромолекулу каучука уменьшает ее гибкость, поскольку возрастает межмолекулярное взаимодействие. (Энергия когезии для хлора составляет 28 000, а для CH₂ — 1700, CH₂ — 680 и CH=CH — 1700 ккал/моль [8].) Продукт гидрохлорирования превращается из аморфного в кристаллический, что подтверждается рентгенограммами* образцов ГХНК с различным содержанием связанного хлора (рис. 2). Кольца кристалличности появляются при содержа-

* Выражаем глубокую благодарность И. А. Литвинову за выполнение эксперимента по рентгеноструктурному анализу.

нии связанного хлора, близком к 29 %. Интенсивность колец возрастает по мере увеличения содержания связанного хлора (см. вклейку к стр. 444).

Температура стеклования гуттаперчи, равная 33° , при присоединении атомов хлора вначале уменьшается *. Так, для гидрохлорида гуттаперчи с содержанием связанного хлора $\sim 25\%$, $T_c = 28^\circ$. Это связано с нарушением регулярности жесткой молекулы гуттаперчи и изменением конформации, а следовательно, ее гибкости. С дальнейшим повышением содержания связанного хлора T_c возрастает в результате усиления межмолекулярного взаимодействия за счет полярных атомов хлора, как и в ГХНК. Температуры стеклования ГХНК и гуттаперчи с содержанием связанного хлора $\sim 30\%$ близки. Однако рентгенограммы гидрохлоридов гуттаперчи с содержанием связанного хлора 24,0

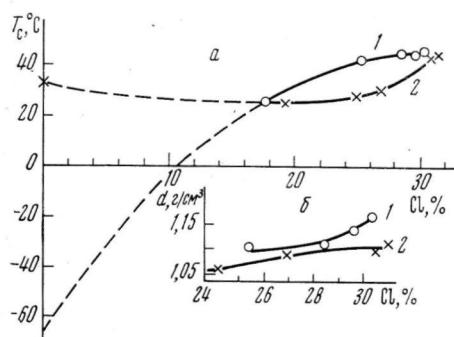


Рис. 1. Зависимость T_c (a) и плотности d (b) НК (1) и гуттаперчи (2) от количества связанного хлора

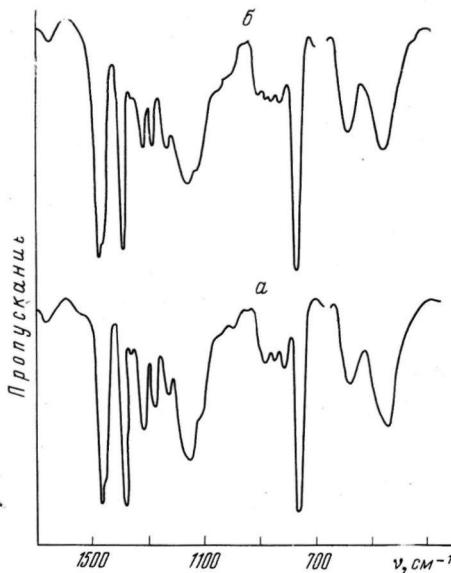


Рис. 3. ИК-спектры ГХНК (a) и гуттаперчи (б), содержащих 30 % связанного хлора

и 30,6 % обнаруживают одинаковую структуру, характерную для аморфного полимера (рис. 2, δ , e), что свидетельствует об отсутствии дальнего порядка звеньев в цепи гидрохлорида транс-полиизопрена, в отличие от ярко выраженной кристаллической структуры чистой гуттаперчи (рис. 2, б).

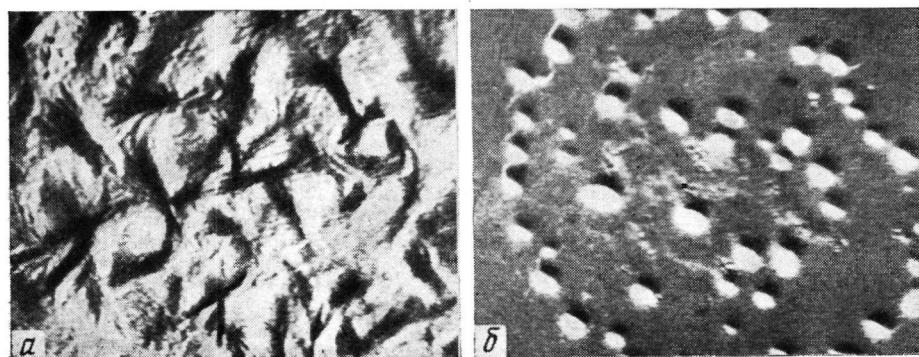


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии надмолекулярных структур и ГХНК ($\times 21\,000$) (а) и гуттаперчи ($\times 33\,000$) (б)

* С помощью дилатометрических измерений нами было установлено, что температура стеклования гуттаперчи равна $\sim 33^\circ$.

К статье А. А. Берлина и др.

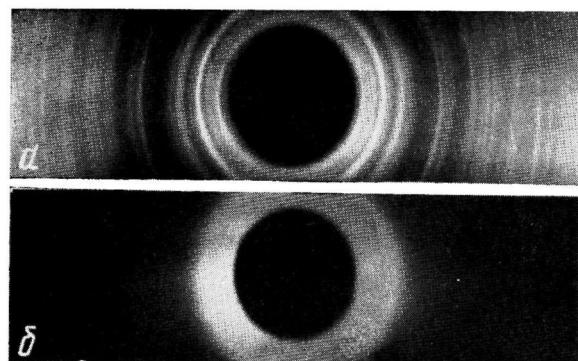


Рис. 4. Рентгенограмма ПАХИ на основе бензидина
(*a*) и 4,4'-диаминодифенилэтана (*b*)

К статье Г. И. Поташовой и др., к стр. 451

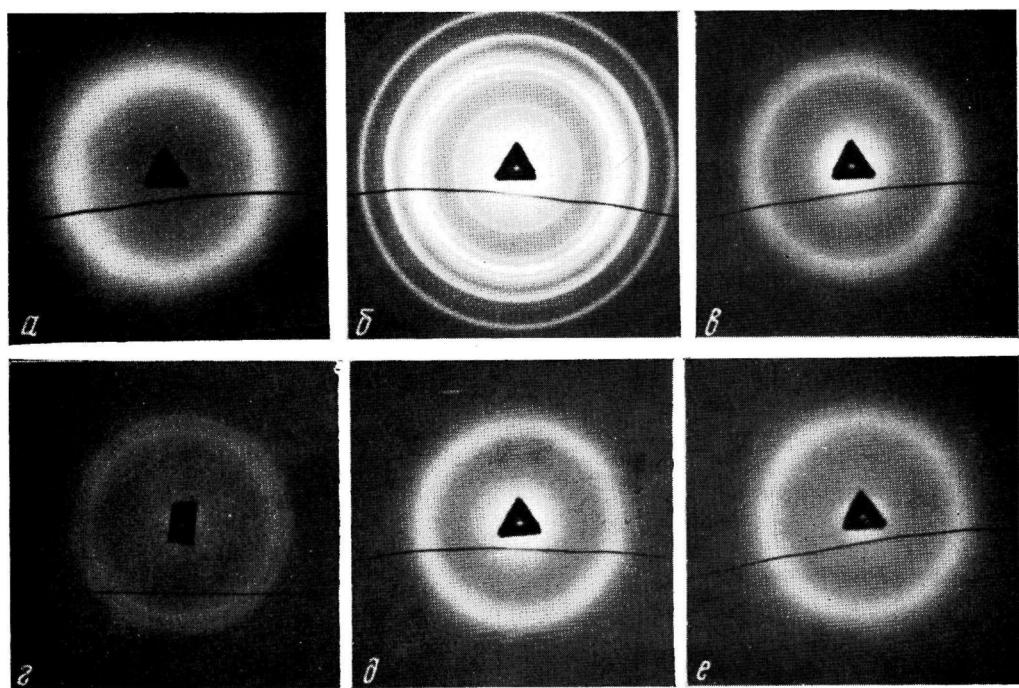


Рис. 2. Рентгенограммы исходных НК (*a*), гуттаперчи (*b*) и продуктов их гидрохлорирования: ТХНК, содержащий 25,4 (*c*) и 30,3% Cl (*e*); гидрохлорид гуттаперчи, 24 (*d*) и 30,6% Cl (*e*)

Характеристики, представленные на рис. 1, непосредственно связаны со структурой изучаемых пленок. Можно сказать, что возможность образования полимерной пленки как самостоятельного материала, полученной методом полива, определяется двумя факторами: силами когезии между макромолекулами и способностью к образованию надмолекулярных структур [9]. Поскольку химический состав гидрохлоридов *цис*- и *транс*-полиизопренов с содержанием связанного хлора, близким к 30%, идентичен (рис. 3), различие физико-механических свойств может быть обусловлено их различной надмолекулярной структурой.

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические снимки структуры непластифицированных ГХНК и гуттаперчи с содержанием связанного хлора ~ 30%. ГХНК имеет ярко выраженную сферолитную структуру (рис. 4, а), что возможно при образовании пачек в качестве первичных структурных элементов [10]. Образование пачек происходит в результате увеличения жесткости цепи по мере присоединения атомов хлора к гибкой молекуле НК и возрастании межмолекулярного взаимодействия.

При содержании связанного хлора ~ 30% в ГХНК образуются кристаллы, что соответствует более крутым подъему кривой зависимости плотности полимера от содержания связанного хлора (рис. 1).

В отличие от кристаллической структуры ГХНК гидрохлорид гуттаперчи имеет глобулярную структуру (рис. 4, б). Образование глобул может происходить в результате увеличения гибкости жесткой цепи *транс*-полиизопрена по мере присоединения атомов хлора на первых стадиях реакции. Увеличение плотности в процессе гидрохлорирования гуттаперчи происходит равномерно и связано с введением тяжелого атома хлора в молекулу полимера. Резкого излома на кривой зависимости плотность — степень гидрохлорирования, отмечаемого в случае присоединения 30% хлора к *цис*-полиизопрену, для гуттаперчи не наблюдается. Это также подтверждает отсутствие протекания процесса кристаллизации гидрохлорида *транс*-полиизопрена даже при высоком содержании связанного хлора в полимере.

Очевидно, что различия конфигурации молекулярной цепи и надмолекулярной структуры в целом в гидрохлоридах *цис*- и *транс*-полиизопренов обуславливает также и различие в физико-механических свойствах пленок на основе этих полимеров. Известно, что изменение надмолекулярной структуры полимера может сильно влиять на его механические свойства [11—15]. Из таблицы видно, что глобулярная структура гидрохлорида гуттаперчи обуславливает понижение физико-механических показателей пленки на его основе. Это согласуется с более низким значением плотности пленок на основе гидрохлорида гуттаперчи по сравнению с ГХНК при соответствующих значениях содержания связанного хлора.

Таким образом, в процессе гидрохлорирования *цис*- и *транс*-полиизопренов получаются полимеры одинакового химического состава, но при этом осуществляется различная пространственная конфигурация цепей гидрохлоридов изомеров. Это влияет на характер первичных надмолекулярных образований и свойства полимера в целом. Увеличение жесткости цепи и межмолекулярного взаимодействия при гидрохлорировании *цис*-полиизопрена приводит к образованию пачек, как первичных надмолекулярных структур. Пачечная структура ГХНК способствует образованию кристаллического полимера при содержании связанного хлора, близком к 30%, что обуславливает высокие физико-механические характеристики пленки на его основе.

Физико-механические показатели пленок на основе гидрохлоридов *цис*- и *транс*-полиизопренов при 25°

Полимер	Связан- ный хлор, %	Разруша- ющее на- пряжен- ие, кГ/см ²	Относи- тельное удлине- ние, %
ГХНК	30,6	365	75
Гидрохлорид гуттаперчи	30,8	210	190

Нарушение регулярности при введении хлора в жесткую цепь *транс*-полиизопрена приводит к повышенной гибкости цепи, отсутствию дальнего порядка звеньев и увеличению внутримолекулярного взаимодействия. Это способствует образованию глобул в качестве первичных надмолекулярных структур, обуславливает пониженную плотность гидрохлорида гутта-перчи по сравнению с ГХНК, более низкую прочность и высокое относительное удлинение пленок на его основе.

Таким образом, исходная *цис-транс*-изомерия полиизопрена влияет на конформацию цепи, структуру и свойства полимера в целом при модификации полиизопрена хлористым водородом.

Выводы

1. Изучены физико-химические и физико-механические свойства пленок на основе гидрохлоридов *цис* и *транс*-полиизопренов с различным содержанием связанного хлора.

2. С помощью рентгеноструктурного анализа и электронно-микроскопических данных показано, что в отличие от кристаллической структуры гидрохлорида натурального каучука гидрохлорид гутта-перчи имеет аморфную глобулярную структуру.

3. Показано, что различная надмолекулярная структура в гидрохлоридах *цис* и *транс*-полиизопренов возникает в результате различной конформации цепи обоих гидрохлоридов. Это обуславливает и различие свойств пленок на их основе.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
3 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Горбачев, К. А. Горбатова, О. Н. Беляцкая, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., 7, 1645, 1965.
2. В. Е. Гуль, О. Н. Беляцкая, Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов, Пищевая пром-сть, 1968, стр. 102.
3. C. W. Wilson, E. V. Gagge, J. Chem. Soc., 1942, 654.
4. М. Рябова, Диссертация, 1966.
5. В. Е. Гуль, О. Н. Беляцкая, Г. Н. Поташова, Э. М. Глухова, С. Б. Ерохов, 8-я Всесоюзная конференция по электронной микроскопии, Москва, 1971, том 2, стр. 154.
6. M. Gordon, J. S. Taylor, J. Appl. Chem., 3, 537, 1953.
7. J. Salomon, A. Van der Schee, J. Polymer Sci., 14, 287, 1954.
8. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968, стр. 139.
9. Сб. Лакокрасочные покрытия, под ред. Х. В. Четкинда, изд-во «Химия», 1968, стр. 15.
10. В. А. Каargin, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
11. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 165, 1964.
12. Н. А. Платэ, Вестник АН СССР, 1966, № 12, 16.
13. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, изд-во «Химия», 1964.
14. Н. А. Платэ, Тран Хьеу, В. П. Шибаев, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 7, 1520, 1965.
15. В. А. Каargin, Н. А. Платэ, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 654, 1964.