

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННОЙ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НАТУРАЛЬНОГО
И СИНТЕТИЧЕСКОГО *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА

*Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чербунина Г. Д.,
Гармашов Е. П.*

Известно, что плавление изотропных полимеров может носить мультиплетный характер, обусловленный полиморфизмом их кристаллов. Полиморфизм, наблюдаемый в полимерах, может быть разделен на два типа [1]. Первый связан со способностью полимерных молекул в кристаллическом состоянии реализовать существенно отличные упорядоченные конформации, при этом образующиеся кристаллические структуры имеют различные параметры элементарных ячеек. Этот тип полиморфизма наблюдался, например, для гуттаперчи [2].

При другом типе полиморфизма конформация и периодичность остаются неизменными, но меняется способ упаковки полимерной цепи в элементарной ячейке [1]. К этому же типу приближается полиморфизм, наблюдаемый во многих полимерах, закристаллизованных в условиях молекулярной ориентации. Он обусловлен возникновением кристаллических структур с различной энергией и топологией, но с одинаковой решеткой. Это явление получило название кристаллического топоморфизма [3]. Различие в свободной энергии образования кристаллических структур приводит к появлению нескольких температур плавления. Термодинамическое рассмотрение кристаллизации полимеров в ориентированном состоянии [4, 5] позволяет сделать предположение о типе и тонкой структуре кристаллических образований.

Представляло интерес более детально с указанных позиций рассмотреть вопросы плавления НК полизопрена СКИ-3 в ориентированном состоянии.

Для исследования кристаллизации и плавления НК и СКИ-3 в ориентированном состоянии нами был использован механический метод остаточных удлинений, описанных в работе [6].

Было показано [7], что величина остаточного удлинения эластомера в процессе кристаллизации определяется степенью кристалличности образца.

Закристаллизованный при постоянном удлинении каучук освобождался от деформирующего усилия и нагревался со скоростью 1 град/мин, при этом измерялась зависимость остаточного удлинения $\varepsilon_{ост}$ образца от температуры. За температуру плавления $T_{пл}$ принимали температуру, при которой наблюдалась максимальная скорость сокращения образца при его нагревании. Значения температур плавления, определенные по методу остаточных удлинений, соответствуют данным, полученным другими методами (дилатометрия, ДТА).

Типичная зависимость $\varepsilon_{ост}$ от температуры для *цис*-1,4-полизопрена, закристаллизованного в растянутом состоянии, представлена на рис. 1. Видно, что кривая имеет два перегиба, что свидетельствует о двух температурных областях плавления.

На рис. 2 изображены дифференциальные кривые плавления НК и СКИ-3, закристаллизованных при температуре максимальной скорости развития процесса (247 К) и при различных степенях растяжения.

Ранее [8] для НК также наблюдали появление двух пиков плавления, но при несколько отличных условиях испытания: при постоянной длине образца в процессе нагревания. В этой работе не были установлены температурно-деформационные условия возникновения двух температур плавления.

Рис. 1. Температурная зависимость $\varepsilon_{0\text{см}}$ НК, закристаллизованного при 247 К и степени растяжения 300%

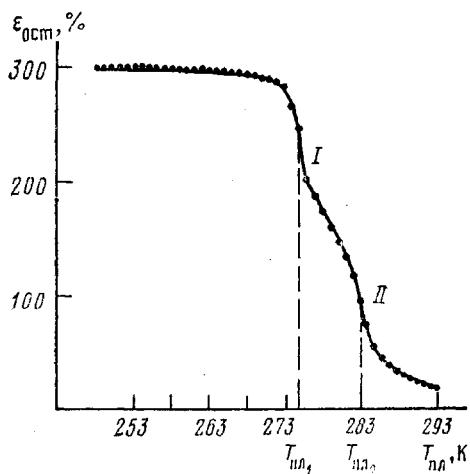
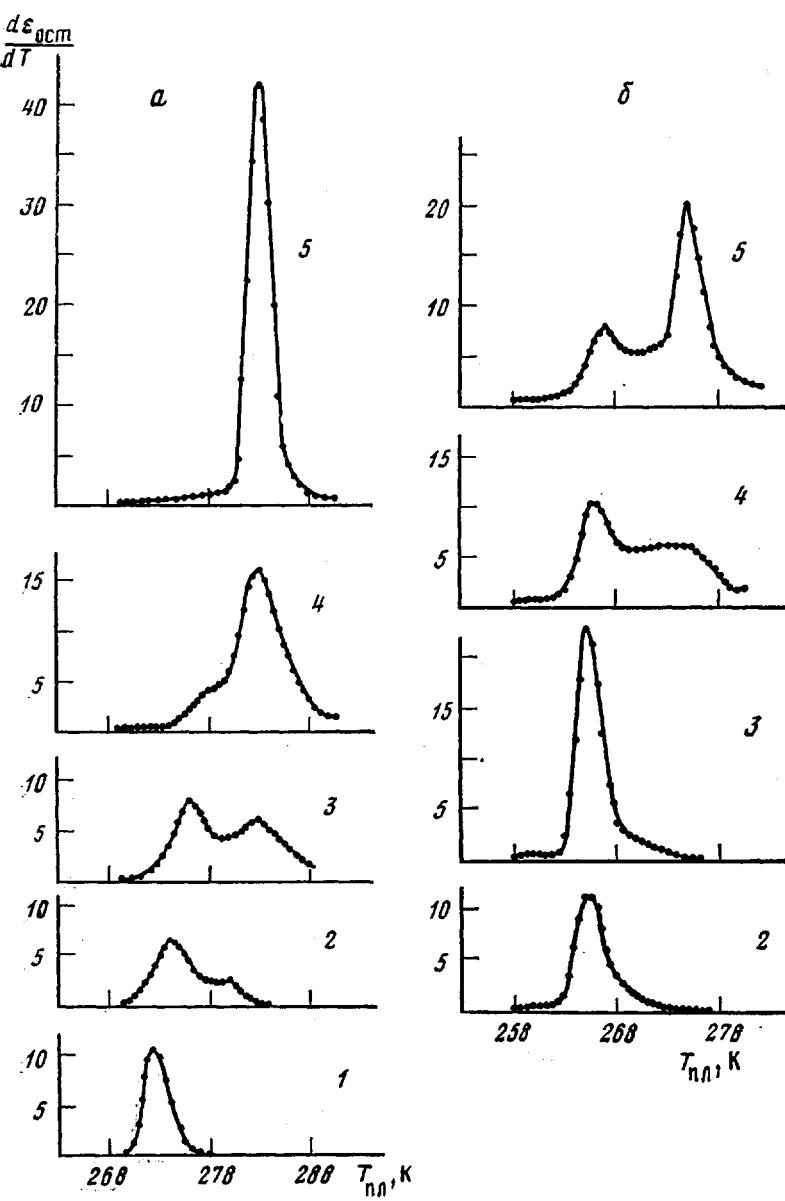


Рис. 2. Дифференциальные кривые плавления НК (а) и СКИ-3 (б) при степенях растяжения 100 (1), 200 (2), 300 (3), 400 (4), 500% (5)



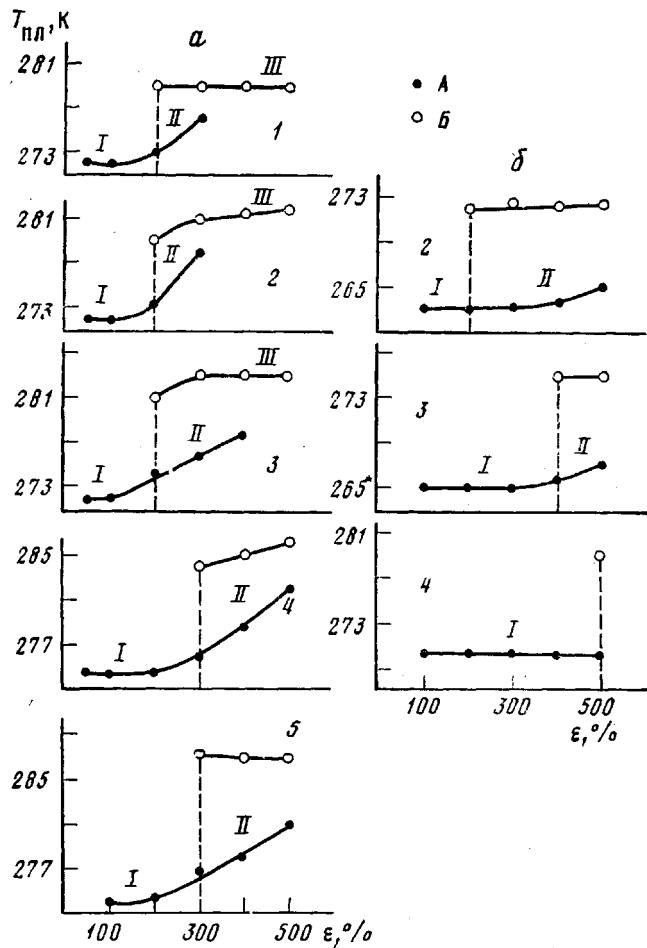


Рис. 3. Зависимость температур плавления $T_{\text{пл}}$ (А) и $T_{\text{пл}}$ (Б) НК (а) и СКИ-3 (б) от степени растяжения и от температуры кристаллизации: 1 – 228, 2 – 238, 3 – 247, 4 – 258, 5 – 263 К

Для исследованных нами образцов НК и СКИ-3, закристаллизованных при разных температурах, зависимость температур плавления от степени деформации показана на рис. 3. Видно, что для НК (рис. 3, а) можно выделить три деформационные области, различающиеся характером плавления.

Так, в случае кристаллизации образцов НК при 247 К для малых степеней растяжения (до 150%) наблюдается только одна температура плавления ($T_{\text{пл}}=272$ К), которая остается неизменной в изученной области степеней растяжений.

В интервале степеней растяжений от 150 до 400% наблюдается появление двух температур плавления. Низкотемпературный пик плавления $T_{\text{пл}_1}$ (рис. 2, а) смещается в сторону положительных температур от 272 до 278 К. В этой области деформаций также незначительно смещается второй пик плавления $T_{\text{пл}_2}$ (от 281 до 283 К). При этом относительная величина первого пика плавления уменьшается с увеличением степени растяжения, а второго – возрастает (рис. 2).

Область деформаций выше 400% характеризуется одной более высокой $T_{\text{пл}}=283$ К.

Аналогичные данные относительно двух температур плавления растянутого НК были получены нами методом ДТА.

В исследованных нами образцах СКИ-3 появление второго пика плавления наблюдается при значительно больших, чем в НК (400%), степенях растяжения (рис. 2, а).

Третья деформационная область, характеризующаяся наличием только одной $T_{пл}$, в исследованном диапазоне удлинения в СКИ-3 не достигается.

Рентгенографически было показано, что при изменении степени деформации цис-полиизопрена в указанных пределах не происходит полиморфных превращений, связанных с изменением параметров кристаллической решетки. При этом направления осей макромолекул в кристалле совпадают с направлением растяжения.

Характер зависимости температур плавления СКИ-3 и НК от степени деформации подобен теоретической зависимости, установленной в работе [4], где было показано, что при достижении некоторой критической степени растяжения происходит изменение характера зародышеобразования и топологии образующихся кристаллов. При малых степенях растяжения термодинамически более выгодно образование мономолекулярных зародышей с последующим ростом на них кристаллических структур со сложенными цепями макромолекул. Достижение критического удлинения обусловливает мультимолекулярный характер зародышеобразования, и, следовательно, кристаллизацию с образованием спирообразных структур, напоминающих структуры с вытянутыми цепями.

Можно предположить, что наблюдаемые нами температуры плавления в деформационных областях I и III (рис. 3) определяются указанным различием в характере зародышеобразования.

Вероятно, при малых степенях растяжения происходит кристаллизация со складыванием (структуры типа I), а при больших — с образованием спирообразных структур (структуры типа II). В промежуточной области деформаций возможно образование зародышей обоих типов, что приводит к появлению структур типа «шиш-кебаб», состоящих, по данным электронной микроскопии [9, 10], из центральных (так называемых γ -фибрилл) и аксиально растущих к ним ламелей, образованных из сложенных цепей. Такие различающиеся топологией кристаллические формы наблюдали в работах [9–11] на растянутых образцах натурального и синтетического полизопрена.

При нагревании полимеров, имеющих структуру типа «шиш-кебаб», вначале плавятся кристаллические структуры со сложенными цепями, а затем более устойчивые γ -фибриллы.

Так как температура плавления кристаллических структур, образо-

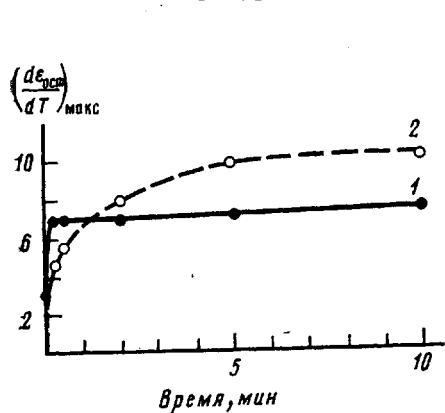


Рис. 4

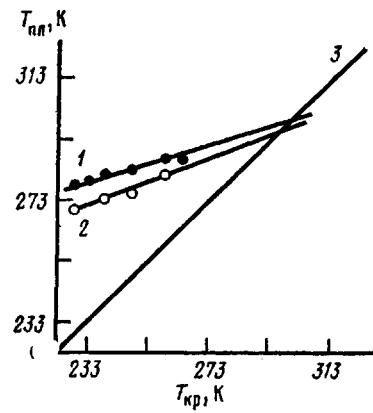


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые роста спирообразных структур (1) и структур со складчатыми цепями (2) в НК при степени растяжения 300% и температуре кристаллизации 247 К

Рис. 5. Зависимость $T_{пл}$, НК (1) и СКИ-3 (2) от температуры кристаллизации; 3 — отвечает условию $T_{пл} = T_k$

ванных без складывания (структуры типа II), выше, чем $T_{пл}$ кристаллических структур со сложенными цепями (структуры типа I), при одной и той же температуре кристаллизации степень переохлаждения ΔT для первых больше, что должно приводить к значительному различию в скоростях их образования. При исследовании кинетики кристаллизации растянутого НК было установлено, что структуры типа II, характеризующиеся $T_{пл}$, возникают почти мгновенно (рис. 4). Структуры со сложенными цепями с $T_{пл}$, растут значительно медленнее. Это еще раз подтверждает реальность нашего предположения о наличии в закристаллизованном *цис*-1,4-полиизопрене структур двух типов.

Различие значений температур плавления НК и СКИ-3 в растянутом состоянии определяется более высокой чистотой микроструктуры НК по сравнению с СКИ-3 и другими особенностями строения макромолекул, обеспечивающими их большую ориентацию при данной степени растяжения [12].

Температуры плавления НК и СКИ-3 изменяются в зависимости от температуры кристаллизации (рис. 3) в соответствии с теорией кристаллизации полимеров [1].

Как видно (рис. 3), значения $T_{пл}$, зависят в основном от температуры кристаллизации, что позволило воспользоваться методом Гофмана и Уикса [13] для установления равновесных значений температур плавления $T_{пл}$ НК и СКИ-3 (рис. 5). Значение $T_{пл}$ для НК совпадает с хорошо известным для него значением равновесной температуры плавления (301 К), т. е. с термодинамической характеристикой полимера [14]. Для СКИ-3 значение $T_{пл}$ оказалось равным 297 К, т. е. несколько ниже, чем для НК, что вполне объясняет его меньшую скорость кристаллизации по сравнению с НК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л.: Химия, 1966, с. 240.
2. Тейтельбаум Б. Я., Аношина Н. П. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 12, с. 2176.
3. Frenkel S. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1-2, p. 117.
4. Ельяшевич Е. К., Баранов В. Г., Френкель С. Я. Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 7, с. 2074.
5. Wu W. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 9, p. 1671.
6. Марей А. И., Петрова Г. П., Курлянд С. К. Физические и механические свойства новых эластомеров / Под ред. Марея А. И. М.: ЦНИИЭТнефтехим, 1978, с. 9.
7. Марей А. И., Петрова Г. П. Каучук и резина, 1970, № 5, с. 19.
8. Göritz D., Müller F. H., Sietz V. Progr. Colloid and Polymer Sci., 1977, v. 62, № 2, p. 114.
9. Andrews E. H. Proc. Roy. Soc. A, 1964, v. 277, № 3, p. 562.
10. Andrews E. H. Angew. Chemie, 1974, B. 86, № 4, S. 151.
11. Павлова И. П., Евко Э. И., Киселев М. Р., Синегеева О. А., Зайдес А. Л., Печковская К. А., Лукьянович В. М. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 8, с. 557.
12. Синтетический каучук / Под ред. Гармонова И. В., Л.: Химия, 1976, с. 225.
13. Hoffman J. D., Weeks J. J. Res. Nat. Bur. Standards. A, 1962, v. 66, № 1, p. 13.
14. Mandelkern L. Chem. Revs, 1956, v. 56, № 5, p. 903.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
22.VI.1981

УДК 541.64 : 547.584

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ N-о-АМИНОАНИЛИДА ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Мухина О. А., Нечаев П. П., Заиков Г. Е.

Большинство известных к настоящему времени термостойких полимеров (полигетероариленов) получают двухстадийным способом. При этом предполагается, что на первой стадии закладываются молекулярно-массовые характеристики будущего полигетероарилена, а на второй —