

УДК 541.64:539.199

**О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДАХ  
В *цис*-1,4 ПОЛИИЗОПРЕНЕ**

*Соколова Л. В., Шершнев В. А., Гаврилина Е. А.*

Проведено сравнительное изучение диффузионных характеристик пленок *цис*-1,4-полиизопрена (ПИ) и смесей ПИ с триоксиэтилен- $\alpha$ , $\omega$ -диметакрилатом. Характер микронеоднородной структуры матрицы ПИ зависит от количества введенной добавки; при ее концентрации 0,1 вес.% в матрице формируются наиболее упорядоченные микрообласти. В процессе формирования пленки ПИ из раствора в гептане образуются предпочтительно более упорядоченные микрообласти, тогда как в пленке полимера из раствора в толуоле велика доля менее упорядоченных микрообластей.

Существующие в объеме аморфных полимеров микрообласти с повышенной плотностью [1] могут быть идентифицированы введением определенного типа пластификаторов, изменяющих уровень межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице. Времена релаксации микрообластей с повышенной плотностью заметно выше, чем у остальной части полимерной матрицы [2], и поэтому можно ожидать, что влияние пластификатора наиболее ярко проявится в области тех или иных высокотемпературных переходов, связанных с распадом этих микрообластей.

В данной работе явление пластификации было использовано для анализа микронеоднородной структуры матрицы *цис*-1,4-полиизопрена (ПИ) диффузионно-сорбционным методом.

В работе использовали синтетический ПИ марки «Карафлекс-IR-305», предварительно очищенный осаждением из раствора в толуоле метиловым спиртом. Пленки ПИ готовили медленным испарением растворителя (толуола или гептана) на стеклянной подложке. Пленки высушивали до постоянного веса при 50° в вакууме. В качестве добавки использовали триоксиэтилен- $\alpha$ , $\omega$ -диметакрилат (ТГМ-3), который вводили в матрицу ПИ на микровальцах. Вязкость ТГМ-3 составляла 7,8 СП. Предварительную термообработку пленок и смесей полиизопрена с ТГМ-3 проводили при 65° в течение 2 ч. В качестве молекулярного зонда полимерной матрицы использовали серу, предварительно очищенную двукратной перекристаллизацией из раствора в бензоле. Скорость растворения ее определяли диффузионно-сорбционным методом [3]. Ошибка метода составляет ±5%.

Ранее было показано, что для ПИ и НК в области 43° наблюдается релаксационный переход, обусловленный, возможно, распадом упорядоченных микрообластей [4]. О существовании упорядоченных микрообластей в матрице и в расплаве натурального каучука размером 15–20 Å свидетельствуют данные работ [5, 6]. Для уточнения природы высокотемпературного релаксационного перехода, наблюдавшегося в ПИ, были изучены особенности растворения кристаллического вещества — серы в полимерной матрице, содержащей ТГМ-3. В работе [7] показано, что небольшие количества ТГМ-3 (0,1–0,5 вес.%) приводят к образованию более упорядоченных структурных элементов, чем в исходном эластомере. Данные по влиянию ТГМ-3 на скорость растворения серы в ПИ представлены на рис. 1. Скорость растворения характеризуется обратной величиной времени, за которое растворяется 10% серы  $t_{0,9}^{-1}$ . Величина  $t_{0,9}^{-1}$ , определенная при 45°, с ростом концентрации ТГМ-3 (до 0,2 вес.%) сначала падает, далее (до 1 вес.%) наблюдается ее рост и при концентрациях ТГМ-3 более 1 вес.% — слабый, практически линейный прирост. С увеличением температуры измерений до 60° четко выраженный экстремальный характер концентрационной зависимости скорости растворения серы постепенно вырождается (рис. 1), что указывает на кинетический характер структурных изменений, протекающих в полимерной матрице под

действием ТГМ-3. Сложный характер концентрационной зависимости скорости растворения серы, а также влияние температуры на нее хорошо согласуются с ранее опубликованными данными [7, 8] по влиянию ТГМ-3 на вязкость расплавов диеновых эластомеров. Авторы полагают, что ТГМ-3 при концентрациях до 1 вес.% выполняет роль антипластификатора, при концентрациях 1,5—4 вес.% — межструктурного пластификатора и при концентрациях выше 4 вес.% — молекулярного пластификатора.

В рамках концепции свободного объема данные рис. 1 позволяют предположить, что в присутствии ТГМ-3 происходит изменение свободного объема полимерной матрицы. При концентрациях ТГМ-3 0,1—0,2 вес.%, возможно, происходит заметное уменьшение свободного объема матрицы ПИ, что может являться результатом образования более плотной упаковки фрагментов макромолекулярных цепей [7]. Далее с ростом концентрации ТГМ-3 происходит увеличение свободного объема полимерной матрицы.

Рассмотрим особенности диффузии серы в ПИ, содержащем 0,1 и 5 вес.% ТГМ-3. Температурные зависимости скорости растворения серы в области 30—80° подчиняются уравнению Аррениуса. Для выбранных концентраций ТГМ-3 величины кажущейся энергии активации растворения серы различаются незначительно (таблица). Следует отметить, что температурные зависимости скорости растворения и коэффициента диффузии гексахлор-*n*-ксилола [4] и серы [9] в матрице ПИ имеют излом в области 40°, обусловленный высокотемпературным релаксационным переходом.

Температурные зависимости коэффициента диффузии серы в ПИ, содержащем ТГМ-3, подчиняются уравнению Аррениуса и имеют излом в области 60° при содержании ТГМ-3 0,1 вес.% и в области 46° при концентрации ТГМ-3 5 вес.% (рис. 2). Таким образом, введение 5 вес.% ТГМ-3 в матрицу ПИ приводит к смещению температуры релаксационного перехода на 6°, тогда как при концентрации ТГМ-3 0,1 вес.% температура релаксационного перехода смещается на 20°. В обоих случаях энергия активации диффузии серы понижается в результате релаксационного перехода, но в случае концентрации ТГМ-3 0,1 вес.% это снижение более сильное и составляет 38 вместо 14 кДж/моль для 5 вес.% ТГМ-3 (таблица). Для ПИ в блочном состоянии снижение энергии активации диффузии серы в результате релаксационного перехода составляет 25 кДж/моль [9].

На температурных зависимостях равновесной растворимости серы также наблюдается излом (рис. 2). В области температур выше релакса-

**Параметры, характеризующие процесс диффузии и растворимость серы в ПИ**

Полимер	Темпера- тура пере- хода, °С	T°	$E_p$	$E_d$	$H_p$	$D \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$C_0 \cdot 10^3$ , г/см <sup>3</sup>
						кДж/моль	
ПИ в блоке [9]	40	35 70	88 63	58 33	30,2 30,2	7 46	1,17 3,09
Пленка ПИ, полученная из раствора в гептане	46	35 55	70	69	4,3 1,3	2 14	0,90 0,98
	60	70	76	109	—	56	0,99
	47 60	35 55 70	83 88 73	71 81 114	15,1 5,5 —	2 9 64	1,38 1,78 0,92
ПИ с 0,1 вес.% ТГМ-3	60	35 70	71	52 15	3,9 10,6	3,2 17	1,07 2,78
ПИ с 5 вес.% ТГМ-3	46	35 70	72	65 51	9,4 17,6	5 45	0,98 1,79

*Примечание.*  $E_p$  — кажущаяся энергия активации процесса растворения,  $E_d$  — энергия активации процесса диффузии,  $H_p$  — теплота растворения,  $D$  — коэффициент диффузии,  $C_0$  — равновесная растворимость.

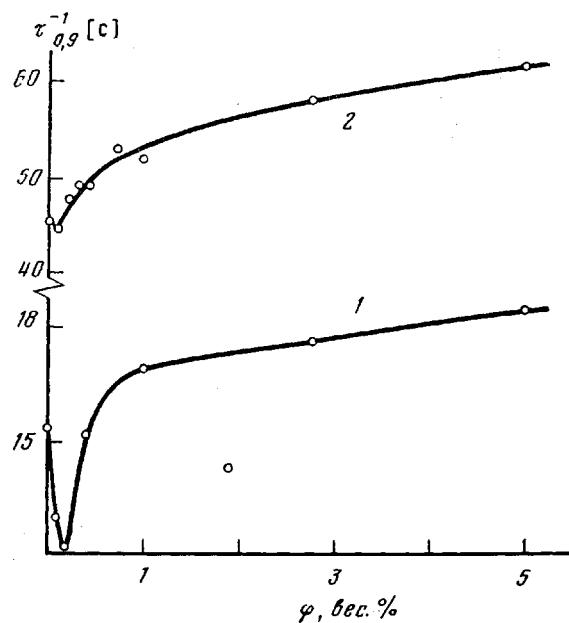


Рис. 1. Влияние концентрации  $\varphi$  ТГМ-3 на скорость растворения серы в ПИ при 45 (1) и 60° (2)

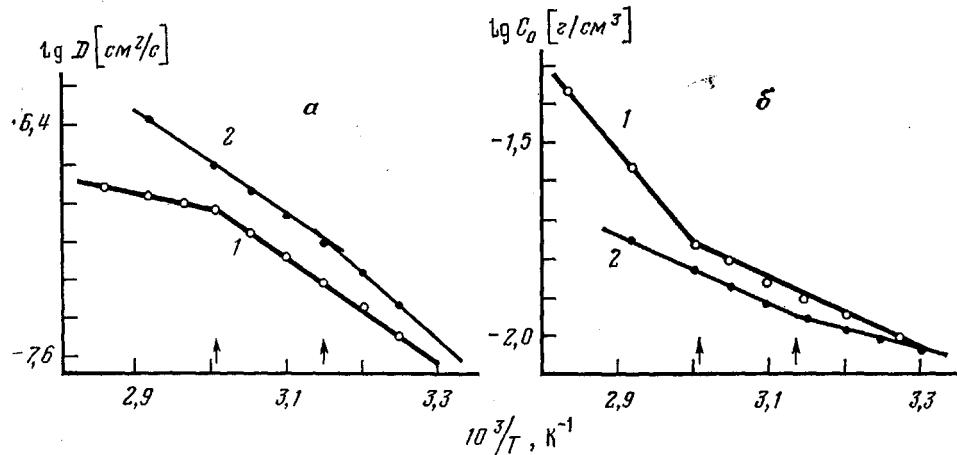


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента диффузии  $D$  (а) и равновесной растворимости  $C_0$  (б) серы в ПИ, содержащем 0,1 (1) и 5 вес. % ТГМ-3 (2). Здесь и на рис. 3 стрелками показано положение температур переходов

ционного перехода равновесная растворимость серы увеличивается в большей степени в случае ПИ, содержащего 0,1 вес. % ТГМ-3. Это, по мнению Бойера [10], указывает на большее увеличение свободного объема полимерной матрицы в результате релаксационного перехода.

Сопоставление энергетических параметров растворения серы в ПИ и его смесях с ТГМ-3 (таблица) показывает, что при концентрации ТГМ-3 5 вес. % в матрице полимера формируются микрообласти с более плотной упаковкой фрагментов макромолекулярных цепей, чем в исходном ПИ. Уменьшение содержания ТГМ-3 до 0,1 вес. % приводит к образованию в ПИ микрообластей с наиболее плотной упаковкой фрагментов макромолекулярных цепей. Возможно, что ТГМ-3, являясь термодинамически несовместимым с ПИ [11], выполняет роль кинетического стимулятора конформационных превращений, обеспечивающих образование микрообластей с плотной упаковкой фрагментов макромолекулярных цепей. Можно ожидать, что такие микрообласти являются упорядоченными и служат центрами кристаллизации ПИ.

В этой связи представлялось интересным сопоставить диффузионные параметры пленок ПИ и ПИ с ТГМ-3 при различном содержании последнего. Хорошо известно, что при кристаллизации полимеров в тонких пленках, полученных испарением растворителя, последний играет роль кинетического стимулятора кристаллизации. При этом чем «хуже» по термодинамическому качеству используемый растворитель, тем сильнее его влияние на кристаллизацию [12]. Очевидно, можно ожидать, что для кристаллизующегося полимера, каковым является ПИ, тип растворителя в первую очередь определяет характер структуры аморфной пленки. При формировании пленок полимера происходит образование упорядоченных микрообластей, являющихся центрами кристаллизации.

Рассмотрим особенности процесса растворения серы в пленках ПИ, полученных из растворов в разных растворителях. В качестве термодинамически хорошего растворителя использовали толуол, в качестве термодинамически плохого — гептан. Температурные зависимости скорости растворения серы в пленках ПИ в области 30–80° подчиняются уравнению Аррениуса и имеют скачкообразный характер изменения скорости растворения серы при  $60 \pm 3^\circ$  в случае пленки ПИ, полученной из раствора в гептане, и при 47 и 60° — в случае пленки ПИ, полученной из раствора в толуоле (рис. 3). Величина кажущейся энергии активации процесса растворения серы в пленке ПИ из раствора в гептане в результате релаксационного перехода увеличивается скачкообразно, тогда как в случае пленки ПИ из раствора в толуоле она увеличивается незначительно в результате первого перехода и уменьшается в результате второго (таблица).

Коэффициент диффузии серы в пленке ПИ из раствора в гептане в области релаксационного перехода при 60° резко увеличивается (рис. 3). Энергия активации процесса диффузии серы при этом возрастает от 69 до 109 кДж/моль. Для пленки ПИ из раствора в толуоле коэффициент диффузии серы с ростом температуры увеличивается скачкообразно дважды в областях 47 и 60°. Энергия активации диффузии ее при этом также увеличивается скачкообразно: при первом релаксационном переходе от 71 до 81 кДж/моль, и при втором до 114 кДж/моль (рис. 3). Следует отметить, что при температурах выше 60° диффузионные параметры пленок ПИ обоих типов по отношению к сере достаточно близки (рис. 3), т. е. структура полимерной матрицы аналогична.

Таким образом, энергия активации диффузии серы в случае пленок ПИ в результате высокотемпературных релаксационных переходов значительно возрастает. В случае же блочного ПИ энергия активации диффузии серы в результате релаксационного перехода ( $40^\circ$ ), наоборот, уменьшается от 58 до 33 кДж/моль [9]. Очевидно, при формировании пленок ПИ из раствора образуется микронеоднородная структура, заметно отличающаяся от существующей в блочном состоянии. Это положение находит дополнительное подтверждение в характере изменения температурной зависимости равновесной растворимости серы (рис. 3). В случае блочного состояния ПИ равновесная растворимость серы линейно возрастает с увеличением температуры в области 30–80°. Теплота растворения серы составляет 30,2 кДж/моль [9]. В случае пленок ПИ обоих типов температурная зависимость равновесной растворимости серы имеет излом в области первого релаксационного перехода и уменьшается скачкообразно в результате второго (рис. 3).

Рассмотрение полученных данных (рис. 2), исходя из представлений теории свободного объема, показывает, что при формировании пленок ПИ из раствора образуются структуры с меньшей величиной свободного объема, чем в исходном ПИ. Более того, особенности растворения серы в пленках ПИ свидетельствуют о том, что макромолекулярные цепи ПИ могут образовывать два вида микрообластей, различающихся по плотности упаковки. Использование для формирования пленки ПИ термодинамически плохого растворителя приводит в основном к образованию более плотно упакованных микрообластей: ярко выражен релаксационный переход в области 60°, тогда как переход в области 47° выражен слабо (рис. 2).

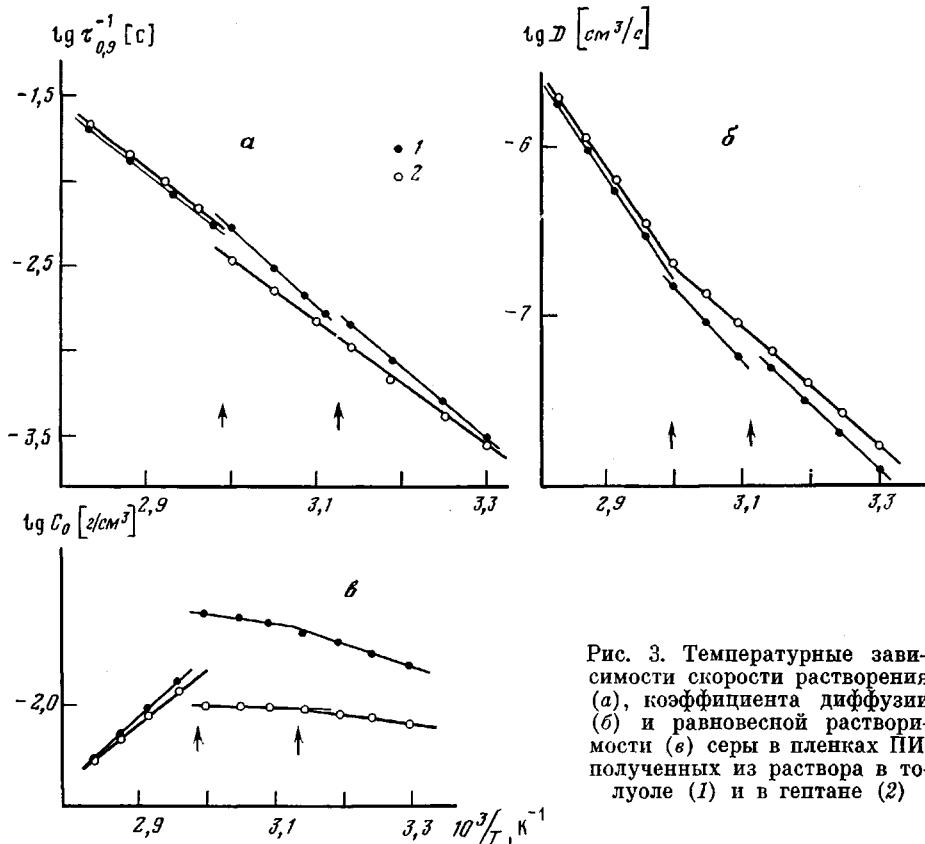


Рис. 3. Температурные зависимости скорости растворения (а), коэффициента диффузии (б) и равновесной растворимости (в) серы в пленках ПИ, полученных из раствора в толуоле (1) и в гептане (2)

В случае термодинамически хорошего растворителя происходит образование двух типов микрообластей: наблюдаются четкие релаксационные переходы в области 47 и 60°. Формирование более совершенных кристаллических образований в пленках, полученных из раствора в гептане [11], с одной стороны, и существование в них наиболее плотно упакованных микрообластей — с другой, позволяют допустить, что последние имеют упорядоченную структуру и представляют собой зародыши кристаллизации.

Сопоставление данных по диффузионным параметрам пленок ПИ с особенностями влияния ТГМ-З на процесс растворения серы в ПИ показывает, что ТГМ-З в полимерной матрице способствует формированию микронеоднородностей только одного типа. При этом характер образующихся микрообластей зависит от содержания ТГМ-З в полимерной матрице: при концентрации ТГМ-З 0,1 вес. % образуются наиболее упорядоченные микрообласти, обусловливающие релаксационный переход при 60°, тогда как при концентрации ТГМ-З 5 вес. % появляются менее упорядоченные микрообласти (релаксационный переход в области 46°), но отличающиеся от существующих в ПИ, находящемся в блочном состоянии, своими диффузионными параметрами. Селективность ТГМ-З при формировании микронеоднородной структуры матрицы ПИ может являться результатом его несовместимости с полимером и влияния на заторможенность движения кинетических сегментов цепи [13] и зависит от его концентрации в полимерной матрице.

О различии в структуре матрицы ПИ, содержащей ТГМ-З, и пленок, полученных из растворов в толуоле и в гептане, свидетельствует также характер изменения энергии активации процесса диффузии серы вследствие релаксационных переходов. В случае пленок ПИ наблюдается рост энергии активации диффузии серы (рис. 3), тогда как для ПИ, содержащего ТГМ-З, как и в случае ПИ в блочном состоянии, наблюдается ее уменьшение (рис. 2). Снижение энергии активации диффузии серы в ПИ

(с ТГМ-3 и без него) при температурах выше релаксационного перехода может быть объяснено тем, что разрушение упорядоченных микрообластей полимерной матрицы облегчает кооперативное движение сегментов цепи при диффузионном перемещении больших по размеру молекул пленерантанта, какими являются молекулы серы. Подобное изменение энергии активации диффузии пленерантантов в результате  $T_u$ -релаксационного перехода отмечено для ПС [14]. Рост энергии активации диффузии серы в пленках ПИ при температурах выше 60° может объясняться частичным сохранением микронеоднородной структуры полимерной матрицы. Однако настоящие экспериментальные данные не позволяют получить более определенной информации об их характере.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев В. П. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 127.
2. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 177.
3. Гришин Б. С., Туторский И. А., Потапов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.
4. Соколова Л. В., Шершнев В. А. В кн.: Тез. докл. III Всес. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Рига, 1977, с. 105.
5. Боян Э. Б., Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1805.
6. Йех Г. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 2233.
7. Берлин А. А., Межиковский С. М., Васильченко Е. И., Прозоровская Н. В., Чуракова И. К., Френкель Р. Ш., Хабарова Е. В. Коллоид. ж., 1976, т. 36, № 3, с. 537.
8. Счастливая Н. Н., Межиковский С. М., Логакова Е. И., Васильченко Е. И., Тугов И. И., Блох Г. А., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 175.
9. Юровская И. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИХТ им. М. В. Ломоносова, 1979.
10. Boyer R. F., Enns J. B. Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 2, p. 462.
11. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 464.
12. Манделькерн Л. М. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966, с. 128.
13. Борисова Г. И., Межиковский С. М., Гладченко С. В., Васильченко Е. И., Берлин А. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 900.
14. Duda J. L., Vrentas J. S. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 2, с. 675.

Московский институт тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
26.VIII.1981

#### ON HIGH-TEMPERATURE RELAXATIONAL TRANSITIONS IN *cis*-1,4-POLYISOPRENE

*Sokolova L. V., Shershnev V. A., Gavrilina Ye. A.*

#### Summary

The diffusional characteristics of IR films and blends of IR with trioxyethylene- $\alpha,\omega$ -dimethacrylate have been comparatively studied. The character of microheterogeneous structure of IR matrix depends on the amount of introduced additive. The most ordered microdomains are formed in the matrix at the concentration of the additive being equal to 0.1 weight %. During the formation of IR film from heptane solution the most ordered microdomains are presumably formed, while in the film obtained from toluene solution the fraction of lesser ordered microdomains is high enough.