

УДК 541.64:539.199:536.7

## ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ чис-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И МЕХАНИЗМ ОРИЕНТАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

*Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чербунина Г. Л.,  
Петрова М. А., Нельсон К. В., Березкина А. П.*

Ориентационная кристаллизация полизопренов характеризуется образованием кристаллических структур двух типов, которые можно интерпретировать как кристаллы с развернутыми и сложенными цепями. Переход от одного механизма кристаллизации к другому определяется критическим уровнем развернутости макромолекул. Показана связь развернутости с молекулярным составом полимера и конформационным строением макромолекул. Обнаружено влияние развернутости макромолекул на параметры плавления полимера. Высказано предположение о влиянии конформационного строения на природу различий в низкотемпературных свойствах НК и синтетических полизопренов.

Известно, что конформационный состав молекул полимера существенно влияет на механизм процесса его кристаллизации, на кинетику, термодинамические параметры, а также на морфологию образующихся структур [1–4]. Для двух крайних случаев конформаций (свернутого статистического клубка и развернутой стержневидной цепочки) наблюдается резкое различие в способах кристаллизации.

В первом случае при кристаллизации происходит многократное складывание макромолекул на себя; во втором — макромолекулы кристаллизуются в распрямленном состоянии [2]. Различие в способах кристаллизации приводит к существенным различиям в деформационно-прочностных свойствах полимеров, при этом наличие структур с развернутыми цепями способствует значительному повышению прочности [2].

Гибкоцепные полимеры, к которым относятся эластомеры, как правило, кристаллизуются с образованием складчатых кристаллов. Возможность реализации для гибкоцепных полимеров механизма кристаллизации с развертыванием цепей представляет задачу, имеющую принципиальное научное и практическое значение.

В ряде работ проведен теоретический анализ способа достижения степени развертывания макромолекул, осуществляющих ориентационную кристаллизацию по механизму образования кристаллов с развернутыми цепями [2, 5]. Показано, что при достижении определенного уровня «наведенной» жесткости, возникающей вследствие увеличения расстояния между концами цепи под действием внешних силовых полей, наблюдается переход от механизма кристаллизации со складыванием цепей к механизму с развертыванием.

В качестве параметра, характеризующего наведенную жесткость цепи, предложено использовать степень развернутости макромолекул [2, 5, 6].

Представляло интерес рассмотреть, в какой мере разработанные теоретические положения, проверенные на ограниченном круге гибкоцепных полимеров [7, 8], применимы к ориентационной кристаллизации эластомеров; установить критические значения степени развернутости макромолекул, определяющие переход от одного механизма кристаллизации к другому, рассмотреть связь параметра развернутости макромолекул с мо-

**Изменение степени развернутости макромолекул различных полизопренов  
в зависимости от температуры и степени растяжения**

T, °A	Значения $\beta$ при $[\eta]$							
	0,80 *	0,37 **	1,10	0,78	0,56	0,50 *	0,29 **	0,40
	НК		СКИ-5			СКИ-3		СКИ-3-01
-26	1	0,11	0,09	0,12	0,09	0,07	0,06	0,05
	2	0,21	0,18	0,24	0,19	0,14	0,13	0,10
	3	(0,32)	0,27	(0,36)	(0,28)	0,22	0,19	0,14
	4	0,42	(0,36)	0,49	0,38	0,29	0,26	0,19
	5	0,53	0,45	0,61	0,47	(0,36)	(0,32)	0,24
	6	0,63	0,54	0,73	0,57	0,43	0,39	(0,29)
-35	1	0,14	-	0,16	0,13	0,11	0,11	0,11
	2	(0,30)	-	(0,33)	0,26	0,21	0,22	0,21
	3	0,45	-	0,49	0,39	(0,32)	(0,34)	(0,32)
	4	0,60	-	0,65	0,52	0,42	0,45	0,42
	5	0,75	-	0,82	0,65	0,53	0,56	0,53
	6	0,89	-	0,98	0,78	0,63	0,67	0,63

\*  $\eta_{\text{иск}}$ ; \*\*  $\eta_{\text{валыц}}$ .

Примечание. В скобках представлены минимальные значения  $\beta$ , при которых образуются кристаллы с развернутыми цепями.

лекулярным строением и конформационным составом макромолекул эластомеров.

Объектами исследования служили полизопрены: НК, а также синтетические СКИ-3, СКИ-5<sup>1</sup>, СКИ-3-01. Их характеристики представлены в таблице.

Исследование ориентационной кристаллизации НК и синтетического *чис-1,4*-полизопрена (ПИ) проводилось по термограммам плавления [9] и по данным поляризационной ИК-спектроскопии.

Ранее было установлено [10, 11], что плавление ориентированной кристаллической фазы НК и СКИ-3 характеризуется появлением двух дискретных температур плавления. Впоследствии это явление обнаружено для полизопренов других типов СКИ-5, СКИ-3-01 (рис. 1). Его объясняли исходя из представлений о кристаллическом топоморфизме [6], т. е. образования кристаллических структур с различным характером упаковки макромолекул.

Было обнаружено, что структуры, образованные кристаллами со сложенными цепями, характеризующиеся низкой температурой плавления, возникают в условиях малых степеней растяжения. Методом ДТА показано, что в отсутствие ориентации плавление характеризуется практически той же температурой. Появление второй, более высокой температуры плавления  $T_{\text{пл}2}$  для изученных типов полизопренов наблюдается при различных степенях растяжения. Так, для НК при  $-26^\circ$  критическая степень растяжения равна  $\sim 150$ , для СКИ-5  $\sim 200$ , СКИ-3  $\sim 400$ , СКИ-3-01  $\sim 450\%$ . С понижением температуры кристаллизации степень растяжения, при которой наблюдается появление  $T_{\text{пл}2}$ , уменьшается.

В соответствии с теоретическими представлениями [2] образование кристаллов второго типа (с развернутыми цепями) происходит при достижении определенной степени развернутости макромолекул  $\beta$  в материале перед кристаллизацией. Значение  $\beta$  представляет собой отношение расстояния между концами цепи  $h$  к ее контурной длине  $L$  и является мерой молекулярной ориентации. Как показано в работах [2, 5], при малых значениях параметра  $\beta$  термодинамически более выгодно образование мономолекулярных зародышей с последующим ростом на них кристаллов со сложенными цепями. При некоторой критической степени развернутости  $\beta^*$  наблюдается изменение характера зародышебразования: переход к мультимолекулярному, и кристаллизация происходит с развертыванием

<sup>1</sup> Образцы каучука СКИ-5 были любезно предоставлены В. А. Кормером.

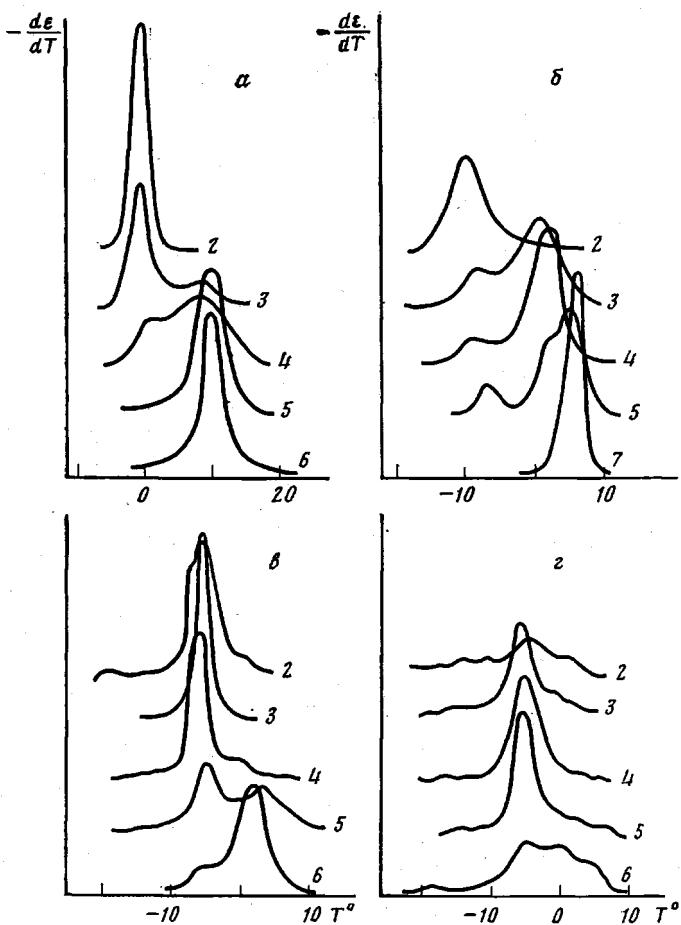


Рис. 1. Дифференциальные кривые плавления НК (а), СКИ-5 (б), СКИ-3 (с) и СКИ-3-01 (д). Номера кривых соответствуют степеням растяжения  $\lambda$ .

цепей. Расчет предсказывает переход от одного типа зародышеобразования к другому при  $\beta \approx 0,3$ .

Значение параметра  $\beta$  рассчитывается по формуле, предложенной в работе [2]

$$\beta = \frac{\lambda}{V^3/2 N_s},$$

где  $\lambda$  — степень растяжения,  $N_s$  — число статистических сегментов между узлами физической сетки. Последнее рассчитывали из соотношения  $N_s = M_c/M_0$ , где  $M_c, M_0$  — значения ММ отрезка цепи и статистического сегмента соответственно. Величину  $M_0$  для чис-1,4-полиизопрена принимали равной удвоенному значению ММ мономерного звена [12], а  $M_c$  вычисляли обычно на основании измерения условно-равновесного модуля каучука при низких температурах [13] в отсутствие кристаллизации.

Значения параметра  $\beta$  для НК и ПИ при двух температурах и разных степенях растяжения представлены в таблице.

Из таблицы и рис. 2 видно, что для НК и ПИ появление второго пика плавления наблюдается при одном и том же значении  $\beta \approx 0,3$ . Оно удовлетворительно совпадает с критическим значением  $\beta^*$ , при котором по теоретическим расчетам предсказано изменение механизма структурообразования.

Обращает внимание тот факт, что при одинаковых удлинениях степень развернутости макромолекул НК, как исходного, так и вальцованного, выше, чем СКИ-3; причем это соотношение сохраняется при  $\lambda=1$ , т. е. в

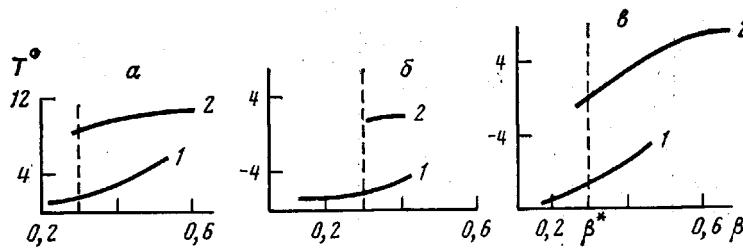


Рис. 2. Зависимость температур плавления кристаллов со сложенными (1) и распрымленными цепями (2) в НК (а), СКИ-3 (б) и СКИ-5 (в) от степени развернутости макромолекул

неориентированном образце. Описанный результат имеет важное значение для понимания структурных особенностей строения НК по сравнению с ПИ.

Большая степень развернутости макромолекул НК отражается на кинетических параметрах кристаллизации. Известно, что скорость кристаллизации НК в несколько раз выше, чем СКИ-3 [14]. Как правило, сравнение кинетических параметров кристаллизации НК и СКИ-3 проводят при одинаковых степенях растяжения, что не отражает одинакового состояния системы с точки зрения развернутости макромолекул, а в ряде случаев может происходить даже в условиях разного механизма зародышеобразования. Скорость зародышеобразования при формировании кристаллов с развернутыми цепями значительно выше, чем со сложенными (рис. 3), так как в условиях изотермической кристаллизации первые образуются при большем переохлаждении. Соотношение кристаллов различных типов, которое задается распределением макромолекул по степеням развернутости при данном удлинении образца определяет валовую скорость ориентационной кристаллизации.

Сравнение кинетических параметров кристаллизации НК и СКИ-3, проведенное при одинаковых значениях параметра развернутости  $\beta$ , показали, что между ними имеет место не столь существенное различие, обусловленное чисто структурными особенностями НК (рис. 4).

Анализ результатов, представленных в таблице и на рис. 4 показывает, что для эластомеров одной химической структуры степень развернутости макромолекул является параметром, определяющим механизм ориентационной кристаллизации. Так как изменение механизма кристаллизации является принципиальным моментом в формировании деформационно-прочностных свойств эластомеров, представляло интерес выявить связь параметра развернутости со структурно-молекулярными особенностями каучуков.

На примере СКИ-5 (таблица) показано, что с увеличением ММ критическое значение степени развернутости  $\beta^*$  достигается при меньших степенях растяжения. Вальцевание приводит к противоположному эффекту.

Расширение ММР за счет низкомолекулярных фракций увеличивает степень растяжения, при которых наблюдается переход к формированию кристаллов с развернутыми цепями.

Изменение степени развернутости  $\beta_0$  макромолекул изученных полизопренов при  $\lambda=1$  с ростом характеристической вязкости  $[\eta]$  представлено на рис. 5. Видно, что указанная зависимость для ПИ удовлетворительно описывается прямой. Значение  $\beta_0$  для НК не попадает на эту прямую, т. е. при одинаковых с ПИ значениях  $[\eta]$  для НК характерно большее значение  $\beta$ . Таким образом, степень развернутости макромолекул каучука в неориентированном состоянии зависит как от его природы (натуральный или синтетический), так и ММ.

Рассмотрим возможные причины наблюдаемых особенностей поведения НК. Известно, что введение в макромолекулу объемных боковых групп, не входящих в кристаллическую решетку, приводит к значительному давлению способности цепей к складыванию [4]. В этом случае следует ожидать перехода к образованию кристаллов с развернутыми цепями, по-

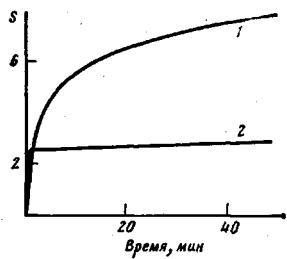


Рис. 3

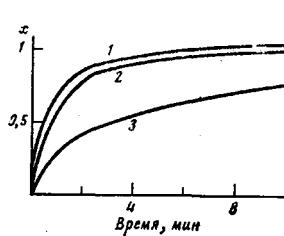


Рис. 4

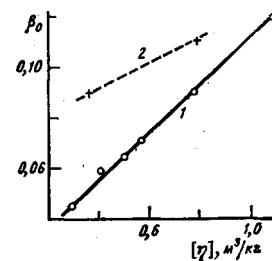


Рис. 5

Рис. 3. Изменение площадей  $S$  пиков плавления кристаллов со сложенными (1) и распрымленными (2) цепями каучука СКИ-3, растянутого на 500% при  $-26^\circ$  в зависимости от длительности кристаллизации

Рис. 4. Кинетика процесса кристаллизации, характеризуемая относительной степенью кристалличности  $x$ , при  $-26^\circ$  НК, растянутого до  $\lambda=3,5, \beta=0,38$  (1), и СКИ-3, растянутого до  $\lambda=5,7, \beta=0,38$  (2) и до  $\lambda=3,5, \beta=0,22$  (3)

Рис. 5. Зависимость степени развернутости макромолекул ПИ (1) и НК (2) от характеристической вязкости

скольку кристаллизация может происходить лишь вследствие агрегации участков соседних макромолекул.

Сопоставление ориентационной кристаллизации модифицированного серийного каучука СКИ-3-01 и модельных образцов с различным содержанием модификатора [15] не показало существенных различий в характере развернутости макромолекул. Возникновение кристаллов с развернутыми цепями в них происходит приблизительно при тех же степенях растяжения, что и в СКИ-3 (таблица). Вероятно, эффект модификации заметно не проявляется из-за малых добавок модификатора и осложняющего влияния деструкции полимерных цепей, сопровождающей модификацию. Однако, последовательным изменением химического строения молекулярной цепи, по-видимому, можно создать в полимере условия для изменения механизма кристаллизации. Вероятно, именно такое изменение наблюдается при вулканизации каучука. Так, методом электронной микроскопии было показано, что в процессе серной вулканизации до оптимума развернутость макромолекул возрастает, что облегчает развитие ориентационной кристаллизации [16].

Большая развернутость макромолекул НК по сравнению с ПИ, с той же ММ, является, вероятно, результатом различий конформационной структуры этих каучуков. Методом ИК-спектроскопии установлено, что на всех стадиях ориентационной вытяжки НК характеризуется более высокой ориентацией по сравнению с СКИ-3, что свидетельствует о более регулярной конформационной организации молекул НК. Таким образом, параметр развернутости макромолекул  $\beta$  имеет вполне конкретную связь с особенностями конформационного строения эластомеров. Выяснение количественной зависимости между этими параметрами требует постановки дальнейших исследований.

Как уже отмечалось, для всех изученных полизопренов появление второй температуры плавления  $T_{\text{пл},2}$ , свидетельствующее о возникновении структур с развернутыми цепями, наблюдается при достижении одного и того же значения  $\beta \approx 0,3$ .

Однако образовавшиеся кристаллы с развернутыми цепями термодинамически не адекватны. По мере уменьшения  $T_{\text{пл},2}$  изученные каучуки располагаются в следующий ряд: НК > СКИ-5 > СКИ-3-01 > СКИ-3. В такой же ряд они располагаются по параметру развернутости в неориентированном состоянии, т. е. для каучуков с повышенным уровнем развернутости макромолекул характерны более высокие значения  $T_{\text{пл},2}$ .

Это иллюстрируется следующими данными:

Каучук	НК	СКИ-5	СКИ-3-01	СКИ-3
$\beta_0$	0,11	0,09	0,06	0,06
$T_{\text{пл},2}$	10	8	5	3

Полученные результаты позволяют предположить, что происходит переход из кристаллического состояния с развернутыми цепями в аморфное с более развернутыми участками цепей, чем в исходном аморфном полимере [6]. Этот переход сопровождается меньшим изменением конформационной энтропии. Изложенные представления позволяют более четко понять природу различий в низкотемпературных свойствах НК и ПИ и оценить роль конформационного строения макромолекул в формировании этих свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 1, с. 114, 225.
2. Баранов В. Г. Хим. волокна, 1977, № 3, с. 14.
3. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980, с. 30.
4. Тюдзе Р., Каава Т. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1977, с. 295.
5. Владовская С. Г., Баранов В. Г. В кн.: Фазово-агрегатное состояние и свойства эластомеров. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1982, с. 60.
6. Френкель С. Я. Хим. волокна, 1977, № 3, с. 11.
7. Литвина Т. Г., Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 389.
8. Литвина Т. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982, с. 20.
9. Марей А. И., Петрова Г. П., Курлянд С. К. В кн.: Физические и механические свойства новых эластомеров. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1978, с. 9.
10. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чербунина Г. Д. Каучук и резина, 1981, № 7, с. 57.
11. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чербунина Г. Д., Гармашов Е. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 770.
12. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Еремина М. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1381.
13. Сидорович Е. А. Каучук и резина, 1961, № 12, с. 38.
14. Марей А. И., Новикова Г. Е., Петрова Г. П., Ковалев Н. Ф. Каучук и резина, 1974, № 2, с. 5.
15. Петрова М. А., Коган Л. М., Монастырская Н. Б. В кн.: Фазово-агрегатное состояние и свойства эластомеров. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1982, с. 88.
16. Зубов П. И., Киселев М. Р., Михеев А. И., Курлянд С. К., Эстрин А. С. Коллоид. журн., 1982, № 2, с. 336.

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

Поступила в редакцию  
23.III.1984

#### INFLUENCE OF CONFORMATIONAL STRUCTURE OF *cis*-1, 4-POLYISOPRENE ON THERMODYNAMIC PARAMETERS AND MECHANISM OF ORIENTATIONAL CRYSTALLIZATION

*Kurlyand S. K., Petrova G. P., Cherbunina G. D.,  
Petrova M. A., Nel'son K. V., Berezkina A. P.*

#### Summary

The orientational crystallization of polyisoprenes is shown to be characterized by formation of crystalline structures of two types which can be presented as crystals with unfolded and folded chains. The transition from one mechanism of crystallization to another one depends on the critical level of unfolding of macromolecules. The relation of unfolding with molecular composition of a polymer and conformational structure of macromolecules is shown. The influence of unfolding of macromolecules on melting parameters of the polymer is demonstrated. The assumption about the influence of conformational structure on the nature of differences in low-temperature properties of natural and synthetic polyisoprenes is discussed.