

УДК 541.64:539.199

## ОБ ОСОБЕННОСТИХ ПРОЯВЛЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦИС-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНОВ

*Нельсон К. В., Березкина А. П., Курлянд С. К.*

Исследованы конформационные свойства природного и синтетического полиизопренов и связь их с особенностями ориентационной кристаллизации методом поляризационной ИК-спектроскопии. Установлен немонотонный характер ориентационной кристаллизации стереорегулярных цис-полиизопренов в зависимости от степени их растяжения. Обнаружено, что на определенной стадии вытяжки рост степени кристалличности прекращается, и в некотором интервале растяжения кристалличность остается практически неизменной. Эти факты свидетельствуют о конформационной перестройке цепей при достижении критической величины их развернутости  $\beta^*$ , приводящей к частичному переходу от кристаллов со складчатыми к кристаллам с распрямленными цепями. В процессе дальнейшего растяжения природного и синтетического полиизопренов проявляется различие их ориентационной кристаллизации, которое трактуется в рамках представлений о кристаллическом топоморфизме.

Исследования, направленные на улучшение свойств синтетических цис-полиизопренов, развиваются, в основном, по пути копирования структуры макромолекул натурального каучука (НК).

Успехи в области стереоспецифической полимеризации позволили синтезировать полиизопрен, микроструктура макромолекул которого идентична микроструктуре макромолекул НК. Но она, по-видимому, еще не свидетельствует о полной тождественности строения макромолекул синтетического полимера, полученного каталитической полимеризацией, и продукта биосинтеза, выделенного из сока гевеи (или другого каучукового), хотя в равновесных условиях их свойства практически одинаковы. Различия их структуры и свойств наиболее отчетливо проявляются в поле механических сил.

Принципиальная разница в способах получения биологических и синтетических макромолекул и процессах формирования из них полимерного тела создают предпосылки неадекватного поведения НК и СК в неравновесных условиях. Именно кинетические и динамические характеристики полимера отражают его физические и механические свойства.

Равновесные свойства макромолекул определяются степенью свернутости их в статистический клубок и зависят от разности энергий конформеров, кинетическое поведение макромолекул (скорость конформационных перестроек) определяется высотами энергетических барьеров, разделяющих конформеры.

В полимерном теле конформации макромолекул задаются величиной барьеров ротамеризации, отражающими «линейную память» [1–3] каждого звена цепи и вкладом межмолекулярного взаимодействия.

Конформационная организация макромолекул, характеризующаяся относительным содержанием энергетически неэквивалентных конформеров и последовательностью их распределения по цепи, отражает предысторию образования полимера. Главные особенности физического поведения синтетических и биохимических макромолекул полиизопрена связаны с их конформационными свойствами.

Для понимания особенностей строения и свойств НК необходимо ис-

ходить из представления о зависимости ферментативной активности от конформационного поведения макромолекул белка в процессе биосинтеза. Конформационная лабильность белка (фермента) обеспечивает возможность его специфического взаимодействия с субстратом. В некоторых конформациях белок более эффективно связывает субстрат. Происходит отбор его конформаций. В таком фермент-субстратном комплексе отбираются те конформации белка и субстрата, которые находятся в структурном соответствии друг с другом, обеспечивающем оптимальное значение свободной энергии взаимодействия. Происходит взаимная «подгонка» белка и субстрата, т. е. их специфический отбор [4].

Посредством конформационных превращений реализуется структурное соответствие фермента и фрагментов макромолекулы полизопрена. В итоге в процессе ферментативного синтеза происходит формирование не только конфигурационной структуры макромолекулы полизопрена, но и образование в них строго определенных последовательностей конформеров, которые, по-видимому, фиксируются белковой компонентой НК, образуя локальные донорно-акцепторные связи. Этим задается основа для реализации в полимере локальных уплотнений. В общем случае возможно возникновение таких уплотнений в виде замкнутых структур с участием одной макромолекулы и в результате кооперативного взаимодействия ряда полимерных цепей в нескольких протяженных морфологических образованиях.

Наличие фазового перехода в пределах изолированной макромолекулы следует из теории объемных взаимодействий полимерных цепей [5]. Теоретически доказано, что при определенных взаимодействиях между мономерными звеньями макромолекула переходит в более компактную структуру, чем клубок – в глобулярное образование. Для гибкоцепных макромолекул, таких, как *цис*-полизопрен, характерен плавный фазовый переход второго рода. При этом сама глобула является двухфазной системой, состоящей из плотного ядра и флюкутирующей периферической части, плотность которой постепенно убывает до нуля. Ядро глобулы характеризуется нулевой энтропией, соответствующей кристаллу. Возникновение глобулы отвечает выбору наиболее выгодной конформации звеньев. Ядро глобулярного образования макромолекулы состоит из более плотно упакованных длинных *транс*-последовательностей звеньев и соответствует развернутой конформации цепи. Специфический конформационный отбор изолированных макромолекул при ферментативном синтезе создает предпосылки для перехода цепей полизопрена в глобулярное состояние.

Таким образом, в процессе биохимического синтеза уже на уровне макромолекулы создаются структурно-упорядоченные заготовки, которые определяют эффективность последующих стадий процесса надмолекулярной организации полимера.

Очевидно, и при химическом синтезе возможно образование в полимере микроупорядоченных областей. Но в соответствии с принципиальным различием в механизме формирования конформационной структуры макромолекул при ферментативном и химическом синтезах находится их качественный и количественный уровень пространственной организации. Из-за отсутствия в химическом катализе специфического отбора конформаций макромолекул по заданному коду (как при биохимическом синтезе) образующиеся последовательности конформеров носят статистический характер (с учетом конфигурационной стереорегулярности макромолекул).

Следовательно, природный и синтетический полизопрены даже при полной тождественности их конформационной структуры обладают различными конформационными характеристиками, что и проявляется в поведении эластомеров в неравновесных условиях.

Одним из тестов отклика полимерной системы на внешнюю силу в области высокоэластической деформации является характер изменения молекулярной организации при растяжении.

С этой целью исследованы конформационные свойства природного (НК) и синтетического (СКИ-3) полизопренов методом поляризационной ИК-спектроскопии.

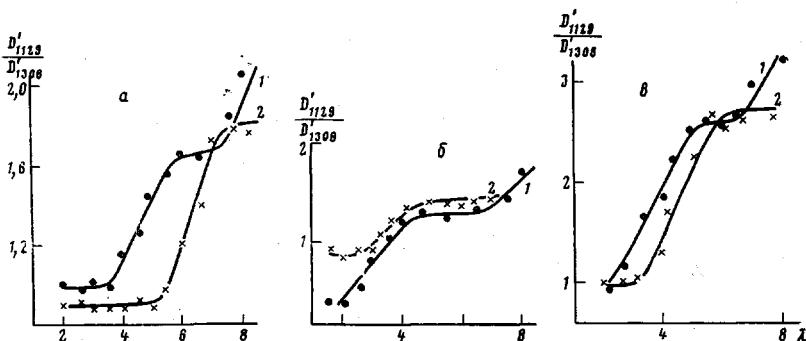


Рис. 1. Относительное изменение степени кристалличности в зависимости от кратности растяжения для образцов вулканизатов (а, в) и каучуков (б): 1 – НК; 2 – СКИ-3;  $T=20$  (а) и  $-25^\circ$  (б, в)

Образцы НК и СКИ-3 (безгелевый) обладали (по данным ЯМР-спектроскопии высокого разрешения [6]) идентичной микроструктурой: 99% цис-1,4 звеньев, 0,5% транс-1,4 и 0,5% 3,4-звеньев.

Изучены эластомеры, химически структурированные посредством серной вулканизации (по стандартной рецептуре), и каучуки, в которых сетка поперечных связей создавалась только за счет «физических узлов» при пониженной температуре испытания ( $-25^\circ$ ). Степень растяжения варьировали от 0 до 8. Растяжение пленок производили ступенчато со скоростью 50 мм/мин. Время регистрации соответствующего участка спектра при двух поляризациях света, определяющее интервал между двумя последовательными степенями растяжения ( $\lambda=\text{const}$ ), составляло 20 мин. Измерение ИК-спектров проводили на спектрофотометрах «Хильгер Н-800» и «Перкин-Эльмер-580»<sup>1</sup>.

Все полосы колебательного спектра полизопрена, исключая характеристические ( $1668, 910 \text{ см}^{-1}$ ), являются конформационно чувствительными и, в зависимости от вклада в потенциальную энергию колебаний естественных колебательных координат тех или иных последовательностей звеньев, несут информацию об образовании соответствующих надмолекулярных структур. В настоящее время отсутствует расчет колебательного спектра полизопрена в зависимости от конформационной упорядоченности его цепей. Поэтому при выборе информативных частот исходили из ранее полученных эмпирических закономерностей [7] и отнесения полос по данным расчета ИК-спектра цис-1,4 полизопрена без учета объемных взаимодействий [8].

Одной из важнейших характеристик надмолекулярной организации полимерных цепей стереорегулярных эластомеров является зависимость их ориентационной кристаллизации от степени растяжения.

За меру относительного изменения степени кристалличности при ориентации принимали величину, пропорциональную относительному изменению концентрации соответствующих конформеров в кристаллических (полоса  $1129 \text{ см}^{-1}$ ) и аморфных (полоса  $1308 \text{ см}^{-1}$ ) областях полимера.

На рис. 1, а–в приведена зависимость отношения  $D'_{1129}/D'_{1308} = (D_{\parallel} + 2D_{\perp})_{1129}/(D_{\parallel} + 2D_{\perp})_{1308}$  от кратности растяжения  $\lambda$  для каучуков и вулканизатов, где  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  – оптические плотности полосы поглощения при параллельной и перпендикулярной поляризации излучения. Характерно, что независимо от природы сетки (химические спивки или физические узлы), изменение кристалличности по мере увеличения степени растяжения происходит немонотонно.

Типичным для всех исследованных полизопренов является наличие участков, где кристалличность сохраняется практически неизменной в пределах значительного прироста степени растяжения.

Наряду с общими для всех эластомеров чертами ориентационной кристаллизации обнаруживаются и существенные различия.

<sup>1</sup> Выражаем благодарность Б. З. Волчку за предоставленную возможность провести измерения на спектрофотометре «Перкин-Эльмер 580».

Рассмотрим ход изменения кристалличности вулканизатов НК и СКИ-3 (рис. 1, а) по мере увеличения степени растяжения при 20°. Начальный участок отражает отсутствие кристаллизации и соответствует скрытому периоду накопления однородных энергетически более выгодных последовательностей конформеров в основном за счет их перераспределения по цепи без существенного изменения их соотношения. В ходе дальнейшего растяжения образца происходит резкое возрастание его кристалличности. Степень вытяжки  $\lambda_k$ , соответствующая началу ориентационной кристаллизации полимера, отражает достижение необходимой и достаточной конформационной регулярности цепей для укладки их в кристаллическую решетку при последующем растяжении. Из рис. 1, а видно, что эти значения в природном и синтетическом полизопренах существенно различаются:  $\lambda_k(\text{НК})=3$ ,  $\lambda_k(\text{СКИ-3})=5$ . Отсюда следует, что полимерные цепи эластомеров в исходном состоянии еще до растяжения обладали различной конформационной упорядоченностью: макромолекулы природного полизопрена в исходном состоянии имели, вероятно, более длинные упорядоченные последовательности транс-конформаций, чем макромолекулы синтетического полимера.

В связи с этим важно выяснить, чем обусловлено такое различие конформационной структуры макромолекул НК и СКИ-3 до их растяжения: различным соотношением гош-транс-изомеров или неодинаковым характером их распределения по цепи.

Проведено исследование ИК-спектров растворов НК и СКИ-3 в четыреххлористом углероде с применением количественной дифференциальной методики (спектрофотометр «Перкин-Эльмер 580») и установлено (с точностью до 0,2%) равенство соотношения гош-транс-поворотных изомеров для макромолекул обоих полизопренов. Следовательно, различие конформационных свойств природного и синтетического полизопренов – результат различия величины  $m$  в ( $T_m$ )-структуре их макромолекул, т. е. еще до растяжения образцов в полимерных цепях НК имеются более длинные последовательности транс-поворотных изомеров, чем в СКИ-3. Это полностью согласуется с принципиальным различием механизма формирования конформационной организации их макромолекул в процессе синтеза.

Из рис. 1, а–в видно, что во всех случаях на определенной стадии вытяжки рост кристалличности прекращается, и в условиях увеличения растяжения степень кристалличности сохраняется неизменной в некотором интервале  $\lambda$ . Эти факты являются прямым доказательством конформационной перестройки цепей при достижении критической степени растяжения макромолекул  $\beta^*$  (равной отношению расстояния между концами цепи  $h$  к контурной длине молекул  $L$ ).

Известно, что при  $\beta < \beta^*$  термодинамически более выгодно образование кристаллов со складчатыми цепями (КСЦ) [9, 10]. Гибкоцепные молекулы, растянутые до  $\beta > \beta^*$ , содержат  $T_m$ -структуры, эквивалентные жесткоцепным палочкообразным молекулам, из которых формируются кристаллы с распрямленными цепями (КРЦ).

Участки на графиках (рис. 1, а–в) с неизменной кристалличностью отражают процесс разрушения КСЦ и образования нематической мезофазы, соответствующей промежуточному состоянию организации полимерных цепей при  $\beta = \beta^*$  и содержащей как КСЦ, так и КРЦ. В ходе дальнейшего растяжения НК и СКИ-3 проявляется существенное различие их ориентационной кристаллизации. Если в НК при растяжениях, соответствующих  $\beta > \beta^*$ , происходит формирование КРЦ, в СКИ-3 независимо от природы сетки и температуры испытания кристалличность не возрастает за счет образования КРЦ вплоть до разрывных удлинений образцов.

Таким образом, весь ход ориентационной кристаллизации природного и синтетического полизопренов хорошо описывается в рамках представлений о кристаллическом топоморфизме [11] и подтверждает, с одной стороны, общность процессов молекулярных перестроений на разных стадиях растяжения эластомеров и, с другой стороны, выявляет особенности конформационной структуры НК и СКИ-3, обусловленные спецификой

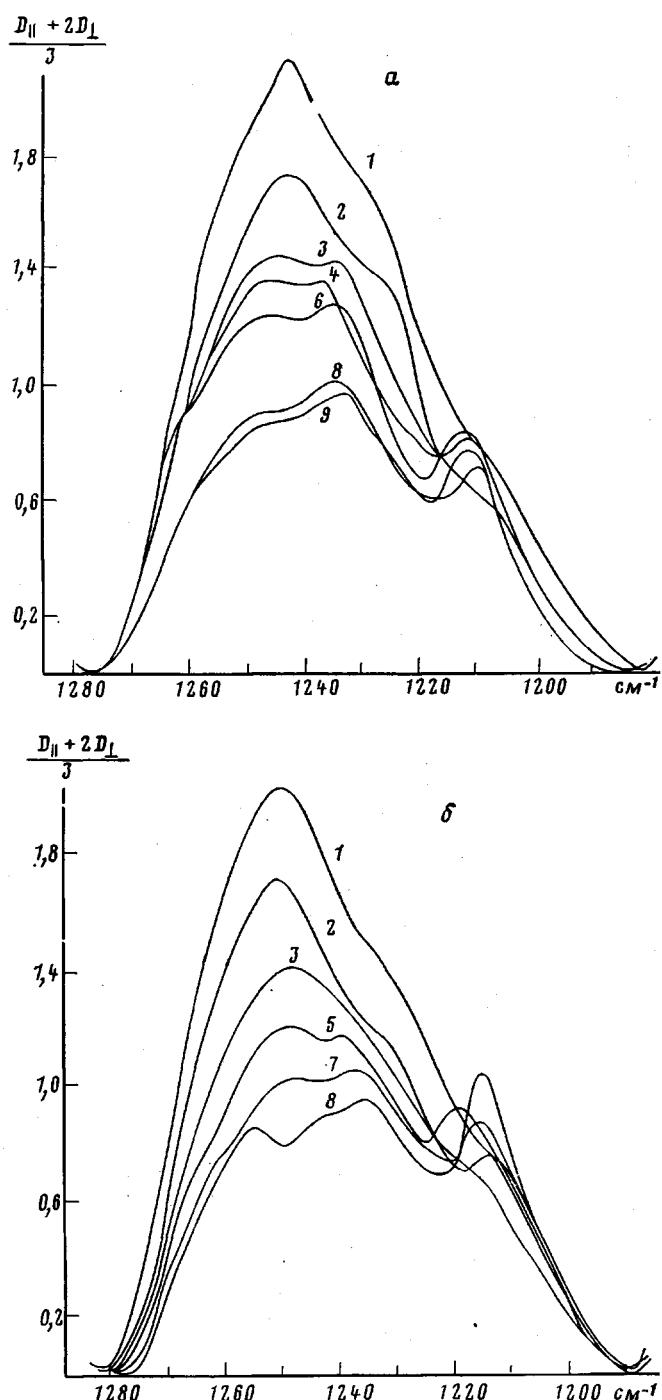


Рис. 2. Изменение оптической плотности полос поглощения в области 1280–1190 см<sup>-1</sup> при растяжении вулканизатов НК (а) и СКИ-3 (б)  $\lambda=3$   
 (1); 4 (2); 5 (3); 5,5 (4); 6 (5); 6,5 (6); 7 (7); 8 (8) и 8,5 (9); 20°

формирования их макромолекул соответственно при биологическом и химическом синтезах.

Наглядную информацию об изменении конформационной организации полизопренов в процессе их растяжения удается получить из анализа сложной полосы поглощения в области 1245 см<sup>-1</sup>, где по данным расчета колебательного спектра недеформированного *цис*-1,4 полизопрена находятся  $\beta_{\text{CH}}$  (89%) колебания [8]. На рис. 2 приведены изменения оптической плотности указанной полосы поглощения в ходе растяжения

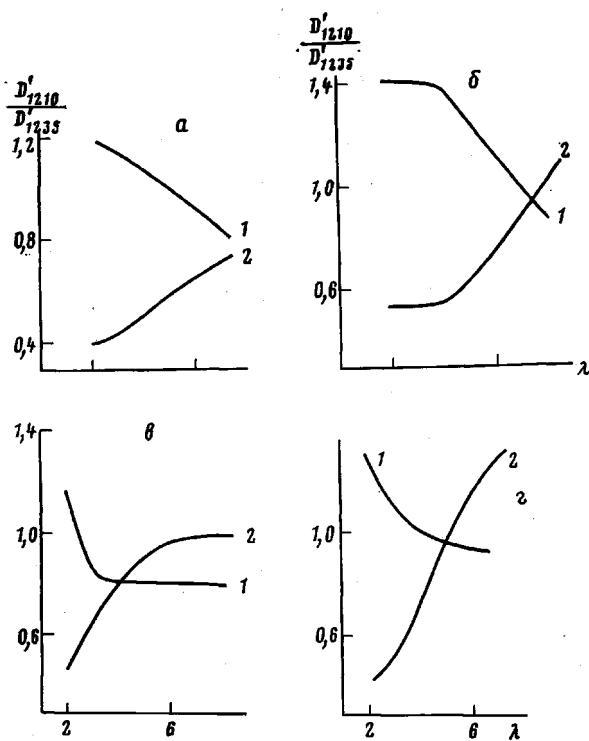


Рис. 3. Относительное изменение интенсивностей полос регулярности при растяжении вулканизатов НК (а, б) и СКИ-3 (б, г); 20 (а, б) и -25° (г, г). 1 —  $D'_{1250}/D'_{1235}$ ; 2 —  $D'_{1210}/D'_{1235}$

(а, б). 1 —  $D'_{1250}/D'_{1235}$ ; 2 —  $D'_{1210}/D'_{1235}$

для НК и СКИ-3 соответственно. В нерастянутом состоянии контуры полосы  $1245 \text{ см}^{-1}$  в спектре НК и СКИ-3 идентичны. Начиная с определенной степени растяжения обнаруживаются три полосы:  $1250, 1235, 1210 \text{ см}^{-1}$ , соотношение интенсивностей которых изменяется при вытяжке и отражает процесс конформационной реорганизации полимерных цепей.

Наблюдающееся более отчетливое проявление полос с растяжением образца (результат уменьшения полуширины полос) свидетельствует о формировании регулярных последовательностей конформеров.

Изменение соотношения интенсивностей между указанными полосами при увеличении  $\lambda$  приведено на рис. 3, а, б. После скрытого периода (в начале растяжения) в НК (после  $\lambda=3$ ) и в СКИ-3 (после  $\lambda=5$ ) происходит резкое падение интенсивности полосы  $1250 \text{ см}^{-1}$  и возрастание интенсивности полосы  $1210 \text{ см}^{-1}$  относительно интенсивности колебания  $1235 \text{ см}^{-1}$ .

Анализ графиков (рис. 3) приводит к выводу, что уменьшение интенсивности полосы  $1250 \text{ см}^{-1}$  с растяжением может быть отнесено снижению статистического веса конформационно неупорядоченных последовательностей, а увеличение относительной интенсивности полосы  $1210 \text{ см}^{-1}$  — возрастанию вклада достаточно протяженных *транс*-последовательностей. Наблюдающееся перераспределение интенсивностей происходит при растяжении как вулканизатов (рис. 3, а, б), так и каучуков, где сетка создана за счет физических узлов при охлаждении до  $-25^\circ$  (рис. 3, г, г).

Ход кривых (рис. 3, а, б), отражающий процесс конформационной перестройки цепей при растяжении эластомеров, полностью коррелирует с закономерностями ориентационной кристаллизации НК и СКИ-3 (рис. 1). Значения  $\lambda_k$ , соответствующие началу кристаллизации, совпадают с величиной растяжения (при которой происходит резкий излом кривых на рис. 3, а, б, связанный с образованием конформационно упорядоченных последовательностей) и составляют для НК  $\lambda'=3$ , для СКИ-3  $\lambda'=5$ . Из рис. 3 видно, что перестройка цепей в НК заканчивается при более низ-

ких значениях  $\lambda$ , чем в СКИ-3, как для вулканизатов, так и для каучуков. При этом для СКИ-3 кривые, соответствующие образованию регулярных *транс*-последовательностей не имеют насыщения в достижимом интервале растяжений. Это указывает на разный уровень упорядоченности конформационной структуры «заготовок» в природном и синтетическом полизопренах.

Таким образом, из полученных результатов следует, что особенности конформационной структуры стереорегулярных изопреновых эластомеров определяют специфику формирования надмолекулярной организации и в первую очередь уровень их ориентационной кристаллизации.

В отличие от механизма ферментативного синтеза, реализующегося в природных условиях, где отбор вытянутых конформаций происходит автоматически на стадии образования макромолекул, новым этапом эффективного решения проблемы улучшения свойств синтетических каучуков может явиться технология полимеризации с внешне управляемым процессом организации макромолекул, приводящая к созданию микроупорядоченных заготовок с фиксацией в полимерном теле протяженных последовательностей *транс*-ротамеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Наука, 1969, с. 464.
2. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964, с. 391.
3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 440.
4. Волькенштейн М. В. Биофизика. М.: Наука, 1981, с. 573.
5. Лифшиц Н. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, вып. 3, с. 353.
6. Хачатуров А. С., Абраменко Е. Л. В кн.: Контроль производства синтетических каучуков/Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1980, с. 206.
7. Нельсон К. В., Соловьевникова Г. С. Тр. II всес. межвуз. конф. по прочности ориентированных полимеров. Душанбе, 1970, с. 172.
8. Кофман В. М., Кондратов О. Н., Грибов Л. А. Журн. прикл. спектроскопии, 1979, т. 30, № 1, с. 85.
9. Zurabian R. S., Baranov V. G., Frenkel S. Ya. J. Polymer Sci. Symp. 1974, v. 44, p. 163.
10. Ельяшевич Г. К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ИВС, 1975.
11. Френкель С. Я. Хим. волокна, 1973, № 3, с. 11.

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

Поступила в редакцию  
29.XI.1983

#### CONFORMATIONAL ORDERING OF NATURAL AND SYNTHETIC *cis*-1,4-POLYISOPRENES

Nel'son K. V., Berezhkina A. P., Kurlyand S. K.

#### Summary

Conformational properties of natural and synthetic polyisoprenes and their relation with features of orientational crystallization have been studied by polarization IR-spectroscopy method. The nonmonotonic character of orientational crystallization of stereoregular *cis*-polyisoprenes during variation of the degree of their stretching is shown. On definite stage of stretching the crystallinity stops to increase and being constant in some range. These facts point out the conformational rearrangement of chains after attaining of the critical value of their unfolding  $\beta^*$  resulting in partial transition from the crystals with folded chains to crystals with extended chains. During further stretching of natural and synthetic polyisoprenes the difference in their orientational crystallization is manifested which is discussed in the framework of concepts of crystalline topomorphism.