

УДК 541.64:539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ  
*цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА**

Соколова Л. В.

В СКИ методом ДСК обнаружены структурные переходы, температуры которых совпадают с температурами переходов, обнаруженных ранее ИК-спектроскопией и диффузионным методом. Термостатирование эластомера позволяет сформировать в каждом случае свою структуру матрицы, отличающуюся преобладающим вкладом тех или иных термодинамически стабильных упорядоченных образований фрагментов макропептидной определенной конформации. Множественность обнаруженных структурных переходов обусловлена существованием набора конформеров цепи.

В настоящее время отсутствует единая точка зрения на строение аморфных и жидкых полимеров. Существующие модели таких систем построены на основании совершенно противоположных представлений о двух наиболее важных характеристиках структуры — ближней упорядоченности и гетерогенности или по-разному трактуют тип последних [1—3]. Мультиплетность наблюдаемых переходов связывают с различием в размере и характере формирующихся в матрице полимера упорядоченных микрообластей флуктуационной природы с большей или меньшей кинетической стабильностью [1, 4]. В то же время имеются данные ДСК [5—7] о поглощении тепла при распаде упорядоченных микрообластей в аморфных полимерах, что свидетельствует об их термодинамической природе.

В данной работе структурные переходы в СКИ исследованы методом ДСК в интервале  $-120$ — $+130^\circ$  с целью уточнения их природы.

Термограммы СКИ марки «Карифлекс IR-305» с  $M_v=2,3 \cdot 10^5$ , предварительно очищенного переосаждением из раствора в толуоле метиловым спиртом, получены на микрокалориметре DCM-2M при скоростях сканирования 1—16 град/мин. В качестве калибровочного стандарта использовали высокочистые металлы — индий и ртуть. В связи с тем что теплопоглощение от отдельных структурных переходов невелико, для каждого образца записывали 3—4 термограммы. Ошибка метода в определении теплопоглощения  $\pm 5\%$ .  $T_c$ , определенная экстраполяцией к «нулевой» скорости сканирования, составляет  $-69 \pm 0,2^\circ$ .

Термограммы СКИ и НК характеризуются повышенным теплопоглощением в следующих областях:  $-35$ ,  $-20$ ,  $-5$ ,  $10$ ,  $25$ ,  $43$ ,  $57$ ,  $75$ ,  $93$  и  $110 \pm 1^\circ$  (рис. 1). Температуры эндотермических эффектов удовлетворительно совпадают с температурами структурных переходов в полиизопренах, обусловленных, согласно данным ИК-спектроскопии [8] и диффузионного метода [9], распадом упорядоченных образований. Согласно данным электронной микроскопии, размер микрообластей в полиизопренах достигает  $350$  Å [10]. Упорядоченные микрообласти сохраняются и в расплаве, но имеют размер  $30$ — $50$  Å [3]. Данные ДСК свидетельствуют о термодинамической стабильности упорядоченных образований, формирующихся в эластомере. Величины теплопоглощения, обусловленного отдельными структурными переходами в СКИ, предварительно отожженном в микрокалориметре при  $-75^\circ$  (температура максимальной скорости релаксации эластомера в стеклообразном состоянии [11]) в течение 1 ч представлены на рис. 1.

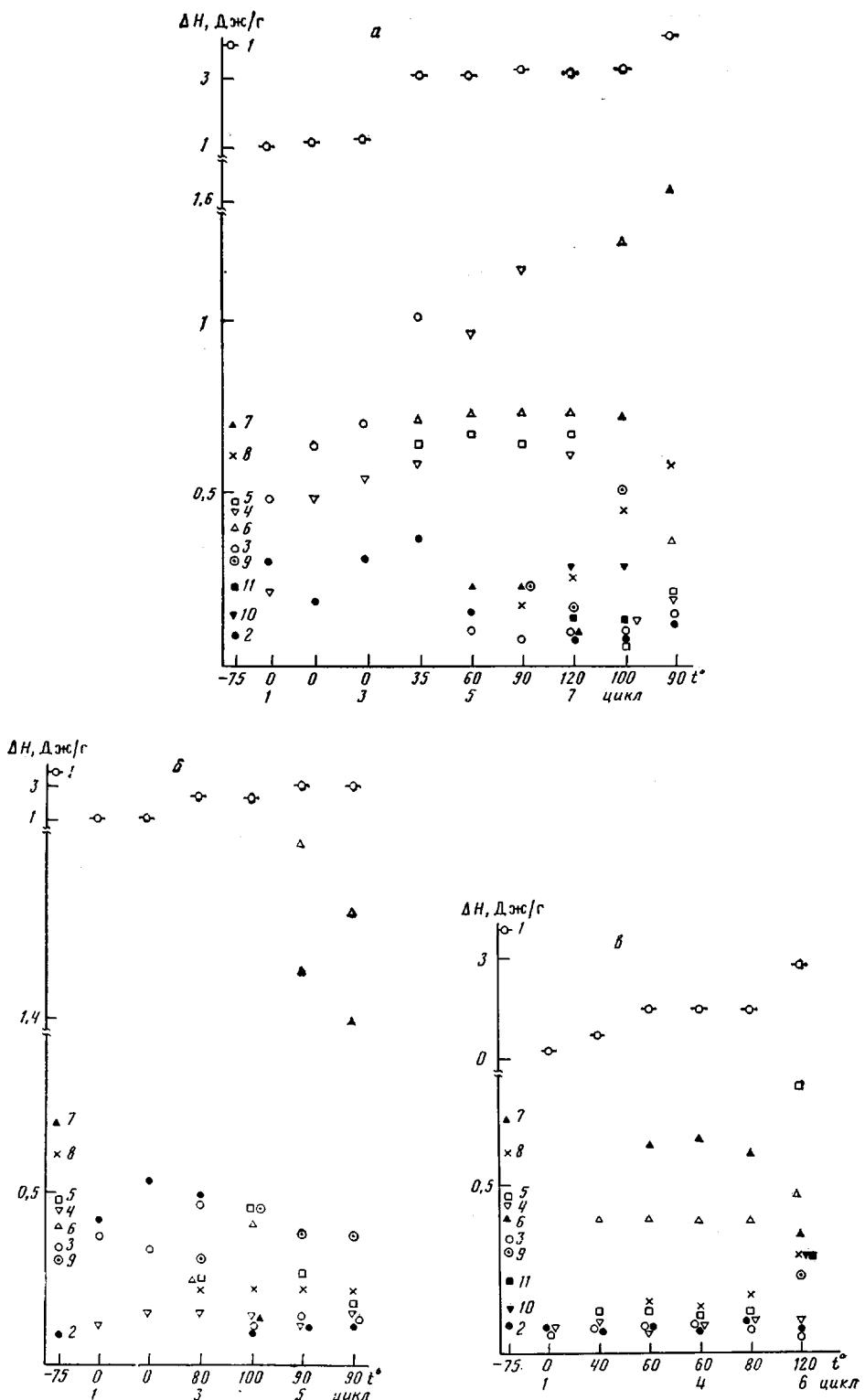


Рис. 1. Влияние предельной температуры нагревания образца СКИ, предварительно термостатированного при  $-25^{\circ}$  (а),  $40^{\circ}$  (б) и  $75^{\circ}$  (в), на его суммарное теплопоглощение в интервале температур  $-55$ – $+120^{\circ}$  (1) и теплопоглощение, обусловленное структурными переходами в области  $-35^{\circ}$  (2),  $-20^{\circ}$  (3),  $-5^{\circ}$  (4),  $10^{\circ}$  (5),  $25^{\circ}$  (6),  $43^{\circ}$  (7),  $57^{\circ}$  (8),  $75^{\circ}$  (9),  $93^{\circ}$  (10) и  $110^{\circ}$  (11)

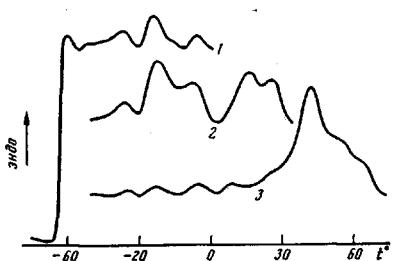


Рис. 2

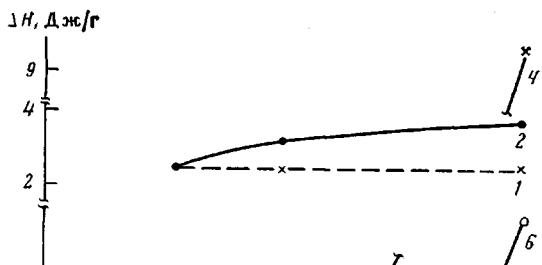


Рис. 3

Рис. 2. Термограммы СКИ, предварительно термостатированного при  $-25^{\circ}$  в течение 2,5 ч для 1 (1), 4 (2) и 9 циклов нагревание – охлаждение (3) (рис. 1)

Рис. 3. Влияние длительности термостатирования СКИ при  $-25^{\circ}$  на суммарное теплоизлучение его в интервале температур  $-55$  –  $+130^{\circ}$  (1),  $6$ – $130^{\circ}$  (2), а также теплоизлучение, обусловленное структурными переходами в областях  $-20$  (3),  $-5$  (4),  $10$  (5),  $43$  (6),  $57$  (7),  $75$  (8),  $93$  (9) и  $110^{\circ}$  (10). Повторная запись термограмм (1).

Рис. 4. Влияние продолжительности термостатирования НК (1а, 1б) и СКИ (2а, 2б, 2а', 2б') при  $40$  и  $52^{\circ}$  (2а', 2б') на теплоизлучение в области  $43$  (1а, 2а, 2а') и  $57^{\circ}$  (1б, 2б, 2б')

Рис. 4



Предварительный анализ большого числа термограмм полимеров, полученных при разных условиях записи, показал, что повторная запись термограммы сопровождается изменением (чаще уменьшением) теплоизлучения отдельных структурных переходов в неодинаковой степени. Последнее, в частности, зависит от предельной температуры нагревания образца. Поэтому с целью выяснения причины множественности структурных переходов термограммы СКИ были получены в постепенно расширяющемся интервале температур при скорости сканирования 8 град/мин: термограмму СКИ записывали до некоторой определенной температуры (предельная температура нагревания образца для каждого цикла указана на рис. 1), затем образец охлаждали до  $-130^{\circ}$  со скоростью 64 град/мин непосредственно в микрокалориметре (цикл нагрев – охлаждение), новую термограмму записывали в более широком температурном интервале и снова охлаждали образец до  $-130^{\circ}$  (второй цикл) и т. д. (рис. 1). При такой методике записи термограмм предельная температура нагревания образца повышается скачкообразно от одного цикла нагревание – охлаждение к другому, что дает возможность установить связь между отдельными структурными переходами, как и в случае анализа температурных зависимостей интенсивности полос поглощения ИК-спектров ряда полимеров [8, 12, 13].

Учитывая, что времена релаксации эластомеров при  $\geq 25^{\circ}$  достаточно велики [7, 8, 12, 13], образцы СКИ предварительно подвергали термообработке при  $-25$  (2,5 ч) (СКИ-I),  $40$  (6 ч) (СКИ-II) и  $75^{\circ}$  (2,5 ч) (СКИ-III), чтобы сформировать различные по структуре полимерные матрицы. Выбор температур термообработки объясняется тем, что  $-25^{\circ}$  –

температура максимальной скорости кристаллизации СКИ,  $40^\circ$  – равновесная температура его плавления и  $75^\circ$  – температура, достаточная для быстрого и полного плавления кристаллических образований эластомера [14].

На термограммах исследованных образцов СКИ сохраняются все отмеченные выше структурные переходы, но обусловленное ими теплопоглощение оказывается различным (рис. 1, 2). Различны и значения суммарного теплопоглощения образцов в интервале  $-55\text{--}+120^\circ$ , величина которого может быть использована для характеристики степени упорядоченности полимерной матрицы (рис. 1). Так, термостатирование при  $-25^\circ$  позволяет получить матрицу СКИ с более высокой степенью упорядоченности, чем при термостатировании эластомера при  $40$  или  $75^\circ$ , но более низкой, чем в случае отжига при  $-75^\circ$ . «Тренировка» структуры матрицы СКИ-1, которая осуществлялась посредством повторения циклов нагревание – охлаждение (циклы 1–4), приводит к большему возрастанию теплопоглощения, обусловленного переходами в области  $-35$ ,  $-20$ ,  $-5^\circ$ , при одновременном небольшом повышении температуры этих переходов:  $-(37\text{--}35)$ ,  $-(26\text{--}20)$ ,  $-(7\text{--}5^\circ)$  соответственно, чем в случае СКИ-II и особенно СКИ-III (рис. 1). Другими словами, при такой «тренировке» структуры матрицы эластомера происходит увеличение размера и (или) количества и уменьшение дефектности упорядоченных образований, распадающихся в области  $-35$ ,  $-20$  и  $-5^\circ$ . Увеличение продолжительности термостатирования при  $-25^\circ$  до 12 ч приводит к интенсивному росту теплопоглощения в области  $-5^\circ$  и постепенному повышению температуры перехода до  $-1^\circ$  (рис. 3), как результату частичной кристаллизации СКИ. Теплота плавления кристаллических образований СКИ в области  $-1^\circ$  составляет  $9,7$  Дж/г. Интересно, что при кристаллизации возрастает степень упорядоченности аморфной части матрицы СКИ, поскольку увеличивается суммарное теплопоглощение образца в области температур выше эндотермического пика его плавления ( $6\text{--}130^\circ$ ) (рис. 1, 3).

Таким образом, кристаллизация СКИ начинается на основе упорядоченных образований, плавящихся в области  $-5^\circ$ . Возможно, последние выполняют роль зародышей кристаллизации полимера. Это позволяет допустить, что упорядоченные образования, распадающиеся при  $-5^\circ$ , построены по типу кристаллической решетки эластомера, мономерные звенья в которой имеют *транс*-конформацию. Упорядоченные образования, плавящиеся в области  $-35$  и  $-20^\circ$ , более дефектны: в них наряду с *транс*-конформерами мономерных звеньев присутствуют *гош*-конформеры. Повторение циклов нагревание – охлаждение (циклы 1–4) приводит сначала к росту количества и (или) размера менее совершенных образований (переходы при  $-35$  и  $-20^\circ$ ), а затем к формированию на их основе более совершенных образований (переход в области  $-5^\circ$ ) (рис. 1, а). Интенсивный рост совершенных упорядоченных образований возможен лишь в случае термостатирования при  $-25^\circ$ , когда велика скорость *транс*-*гош*-изомеризации СКИ [15]. Действительно, матрица СКИ-II характеризуется менее интенсивными структурными переходами при  $-35$  и  $-20^\circ$  и очень слабым при  $\sim -5^\circ$ . Теплопоглощение, обусловленное двумя первыми переходами, при «тренировке» структуры этой матрицы увеличивается незначительно, тогда как в случае перехода при  $-5^\circ$  не изменяется совсем (рис. 1).

Расширение температурного интервала записи термограмм или, другими словами, повышение предельной температуры нагревания образца СКИ приводит к уменьшению теплопоглощения от одних переходов и росту – от других. Характер изменения теплопоглощения обусловленного структурными переходами, в зависимости от предельной температуры нагревания образцов СКИ, предварительно термостатированных при  $-25$ ,  $40$  и  $75^\circ$ , позволяет выделить три группы переходов: I –  $-35$ ,  $-20$ , и  $-5^\circ$ , II –  $25$ ,  $43$  и  $57^\circ$  и III –  $75$ ,  $93$  и  $110^\circ$  (рис. 1). Во всех рассмотренных случаях резкое понижение теплопоглощения, обусловленного переходами группы I до предельно низкого значения ( $\sim 0,1$  Дж/г), сменяется ростом

теплопоглощения от переходов группы II (рис. 1, а, б). Так, на термограммах СКИ-III переходы группы I очень слабые, группы II – интенсивнее, но слабее, чем на термограммах СКИ-I и СКИ-II. Другими словами, терmostатирование при 75° приводит к значительному изменению конформационного набора макроцепей СКИ, который при выбранном режиме «тренировки» структуры полимерной матрицы не успевает восстановиться в такой степени, чтобы распавшиеся упорядоченные образования смогли вновь сформироваться. Очевидно, структурные переходы группы II связаны с существованием конформаций макроцепей СКИ с более высокой энергией, чем в случае группы I.

Следует отметить, что при кристаллизации полимеров непосредственно вблизи  $T_{\text{пл}}^{\circ}$ , т. е. в условиях, близких к равновесным, образуются монокристаллы с вытянутыми цепями. Что касается СКИ, то скорость его кристаллизации вблизи  $T_{\text{пл}}^{\circ}$  очень низка, и считается, что наблюдать ее практически нельзя [14]. Обнаруженные интенсивные структурные переходы в области 25 и 43° (рис. 1, а, б) не являются результатом кристаллизации СКИ, поскольку они сохраняются при повторной записи термограмм, а также при терmostатировании эластомера при 75° в течение 2,5 ч. Можно допустить, что переходы группы II обусловлены существованием упорядоченных образований с вытянутыми фрагментами макроцепей СКИ разной степени дефектности.

Предварительное терmostатирование образцов СКИ и НК непосредственно в ячейке микрокалориметра в течение 4 ч при 20, 30, 35, 40, 45 и 52° показало, что наибольшая скорость перестройки структуры полимерной матрицы в области переходов группы II наблюдается при ~ 40° (рис. 4). С ростом продолжительности терmostатирования при 40° возрастает теплопоглощение в области 57° и особенно в области 43° как для НК, так и СКИ, но в разной степени (рис. 4). Различие в скоростях перестройки структуры матрицы НК и СКИ наблюдали ранее ИК-спектроскопией и диффузионным методом [8].

Характер изменения теплопоглощения, обусловленного переходом при 10°, позволяет допустить, что переход связан с поворотной изомерией полимерной цепи, способствующей образованию вытянутых фрагментов макроцепей (рис. 1).

Переходы группы III, согласно данным ИК-спектроскопии [8], связаны с существованием упорядоченных образований спиральносвернутых фрагментов макроцепей, вклад которых в суммарное теплопоглощение НК и СКИ, модифицированного белком, больше, чем в случае СКИ [6]. Дополнительная стабилизация спиральной конформации СКИ обусловлена образованием донорно-акцепторного комплекса его двойных связей с функциональными группами белковых макромолекул, фрагменты которых присутствуют в составе НК или могут быть введены при модификации СКИ белком. Комплекс СКИ – белок распадается, согласно данным ДСК, в области 125 и 144° [6].

Проведенное сопоставление термограмм образцов СКИ, предварительно терmostатированных при -25, 40 и 75°, показывает, что в каждом случае удается сформировать свою структуру матрицы, характеризующуюся преобладающим вкладом тех или иных термодинамически стабильных упорядоченных образований фрагментов макроцепей определенной конформации. Эти образования по плотности своей упаковки ближе к плотности кристаллических образований, чем неупорядоченной части матрицы, так как они проницаемы для молекул газов [16], но непроницаемы для молекул низкомолекулярных веществ с большим мольным объемом (например, серы, гексахлор-*n*-ксила [17], пластификаторов [9, 18]).

Наблюдаемая множественность структурных переходов обусловлена существованием набора конформеров полизопреновой цепи с разной энергией. Участки макроцепей определенной конформации упаковываются, образуя термодинамически устойчивые упорядоченные образования с квазикристаллическим порядком, которые могут служить зародышами кристаллизации эластомера. Аналогичная картина наблюдается и в слу-

чае полибутадиенов разного изомерного состава [7, 13]. Интересно, что при невысоких степенях кристаллизации эластомера, которая происходит на основе упорядоченных образований, распадающихся в области  $-5^\circ$ , не только не разрушаются упорядоченные образования фрагментов макроцепей СКИ с другой конформацией, а наоборот, облегчается рост некоторых из них (наблюдается рост теплопоглощения, обусловленного переходами в области  $43, 57$  и  $75^\circ$ ) (рис. 2), возможно, в результате влияния кристаллов на конформацию химически связанных с ними фрагментов макроцепей.

Таким образом, можно считать, что отдельные конформации связей, реализующиеся в кристаллическом состоянии, характерны для упорядоченных образований. При плавлении они достаточно устойчивы и способны сохраняться при температуре на  $70$ – $90^\circ$  выше их  $T_{\text{пл}}$  (рис. 1, 2). Наличие таких термодинамически стабильных упорядоченных образований определяет набор физико-механических свойств эластомеров и вулканизатов на их основе [6, 9, 18].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. С. 49.
2. Коррадини П. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2486.
3. Йех Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 2233.
4. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. С. 19.
5. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р. М. М., 1968. С. 306.
6. Соколова Л. В., Волгин В. А., Тугорский И. А., Гаврилюк Б. К. // Каучук и резина. 1985. № 4. С. 16.
7. Соколова Л. В., Чеснокова О. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1.
8. Соколова Л. В., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А. 1985, т. 27, № 4. С. 892.
9. Соколова Л. В., Шершнев В. А., Гаврилина Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 333.
10. Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 8. С. 584.
11. Шаронов Ю. А., Волькенштейн М. В. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 2. С. 590.
12. Соколова Л. В., Данченко А. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2713.
13. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Николаева О. А., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 352.
14. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М., 1983. С. 81.
15. Михайлова Н. В., Никитин В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2432.
16. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирличев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., 1976. С. 34.
17. Соколова Л. В., Воронова Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 934.
18. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. // Докл. Междунар. конф. по каучуку и резине. А-38. М., 1984.

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

Поступила в редакцию  
19.IV.1986

#### STRUCTURAL TRANSITIONS IN *cis*-1,4-POLYISOPRENE

Sokolova L. V.

**S u m m a r y**

In *cis*-1,4-polyisoprene the structural transitions have been discovered by DSC method having the same temperatures as those observed earlier by IR-spectroscopy and diffusional methods. Thermostating of the rubber permits to form in the each case the own matrix structure differing by the predominant contribution of some thermodynamically stable ordered formations of fragments of macrochains having definite conformation. Multiplicity of discovered structural transitions is a result of existence of the set of chain conformers.