

УДК 541.64:543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО цис-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1994 г. Л. В. Соколова

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 05.10.93 г.

Особенности температурных зависимостей интенсивности ряда полос поглощения ИК-спектров природного (НК) и синтетического (СКИ) цис-1,4-полиизопренов в интервале 25 - 110°C свидетельствуют о том, что упорядоченные образования эластомеров построены фрагментами макроцепей, имеющими преимущественно *транс*-конформацию. Показано, что повышенная степень упорядоченности НК по сравнению со СКИ обусловлена высокой стереорегулярностью его макроцепей. Рост размера упорядоченных образований, вызванный увеличением длины фрагмента макроцепи с коррелированной конформацией во время T_4 - и T_5 -переходов, в НК и СКИ может протекать в одну или в две стадии в зависимости от предыстории образца.

Синтетический цис-1,4-полиизопрен по ряду важных свойств уступает своему природному аналогу – натуральному каучуку, в частности, по способности к кристаллизации и по характеру влияния на нее структурных параметров полимера [1]. Кристаллизация НК при растяжении также ускоряется в значительно большей степени, чем СКИ. Согласно данным электронной микроскопии, НК имеет четкую глобулярную структуру, тогда как для СКИ характерны анизодиаметрические структурные элементы [1, 2]. Резиновые смеси на основе НК обладают более высокой когезионной прочностью, чем на основе СКИ [2 - 4]. Отмеченное различие является следствием неодинаковых возможностей у макроцепей эластомеров формировать упорядоченные образования, о чем свидетельствуют данные ДСК [5 - 7], термомеханического анализа (ТМА) [8] и диффузионного метода (ДМ) [9].

Цель настоящей работы – дальнейшее изучение особенностей формирования упорядоченных образований макроцепями полиизопренов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры пленок снимали на спектрометре UR-10 в интервале 25 - 110°C. Пленку, полученную из раствора полимера в CCl_4 , сначала нагревали до 85 - 100°C, а затем охлаждали до ~25°C в высокотемпературной кювете. Такой цикл повторяли для одной и той же пленки трижды. Температуру пленки повышали скачкообразно на 5 - 6°C с последующим терmostатированием ее при постоянной температуре в течение 90 мин. Для определения интенсивности ИК-полос ис-

пользовали метод базовой линии. Толщину пленки подбирали так, чтобы степень пропускания ее лежала от 20 до 60%. Толщина пленки во время нагревания и последующего охлаждения кюветы заметно не изменялась, о чем свидетельствует постоянство интенсивности полосы 1308 cm^{-1} , а также полное восстановление интенсивности полос ИК-спектров СКИ и НК в ходе охлаждения их пленок до ~25°C. Методом, описанным в работе [10], проверено, что вкладом излучения образца и кюветы можно пренебречь. Точность измерения оптической плотности полос поглощения (кроме полосы 1129 cm^{-1} в случае СКИ) ±1%. В работе использовали НК (светлый креп) с $M_n = 1 \times 10^6$ и СКИ, содержащий 98% цис-1,4 звеньев, с $M_n = 2.3 \times 10^5$ и 9.8×10^5 . Полимеры, анализированные ИК-спектроскопией и ДМ, предварительно очищали переосаждением из раствора в бензоле метиловым спиртом.

Детали диффузионного метода подробно описаны в работе [9]. Образцы эластомеров с практически одинаковой $M_n \sim 1 \times 10^6$ предварительно подвергали терmostатированию при 60°C в течение 1 ч в свободном состоянии для того, чтобы сформировать структуру, для которой характерны интенсивные T_4 - и T_5 -переходы в области ~50 и ~90°C соответственно [8].

Кривые ТМА получали на приборе УИП-70 в режиме импульсного нагружения: нагрузка (2×10^{-2} МПа) действовала в течение 8 с с периодичностью 2 мин при наличии небольшой постоянной нагрузки (4×10^{-4} МПа). Скорость нагревания образца 1.25 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все полосы ИК-спектра полизопренов, исключая характеристические 1665 и 910 cm^{-1} , по мнению авторов [3, 11], являются конформационно чувствительными и несут информацию об особенностях их строения – *транс*- и *гом*-конформерах *цис*-1,4-изопреновых звеньев. Однако расчет ИК-спектра СКИ в зависимости от конформационной упорядоченности макроцепей в настоящее время отсутствует. В связи с этим при выборе информационных частот исходили из полученных ранее эмпирических закономерностей [12] и отнесения полос по данным расчета ИК-спектра без учета объемных взаимодействий [11].

Интенсивность полос ИК-спектра СКИ независимо от их природы, в частности приведенных на рис. 1, изменяется скачкообразно в области ~ 25 , ~ 50 , ~ 70 и $\sim 92^\circ\text{C}$, тогда как в случае НК – в области ~ 35 , ~ 65 и $\sim 92^\circ\text{C}$ [9]. Полное восстановление интенсивности ИК-полос в ходе охлаждения пленки до $\sim 25^\circ\text{C}$ свидетельствует как об отсутствии заметного изменения в химической структуре полимеров во время трех последовательных циклов нагревания, так и об обратимости наблюдаемого температурного процесса.

Температуры 50 и 92°C в случае СКИ и 92°C в случае НК, при которых происходит скачкообразное изменение интенсивности ИК-полос, удовлетворительно согласуются с температурами структурных переходов T_4 и T_5 , соответственно, установленных ранее методом ДСК [5 - 7] и ТМА [8]. Температура этих переходов связана с температурой стеклования полимера T_c соотношением $T_4 = (1.6 \pm 0.02)T_c$ и $T_5 = (1.8 \pm 0.02)T_c$, как и в случае ряда других гибкоцепных полимеров [8].

Скачкообразное изменение интенсивности ИК-полос, обусловленное высокотемпературными переходами ($> T_c$), ранее наблюдали также в случае полибутадиенов разного изомерного состава [13], бутадиен-нитрильных [14] и бутадиен-стирольных сополимеров [15].

В настоящее время высокотемпературные переходы установлены рядом методов для широкого круга гибкоцепных полимеров как кристаллических [16], так и аморфных [8, 16, 17]. В частности, T_2 -переход, для которого выполняется соотношение $T_2 = (1.21 + 0.02)T_c$, по мнению авторов работ [18 - 20], характерен для всех гибкоцепных полимеров. Относительно природы T -переходов в настоящее время в литературе существуют разные точки зрения. Так, автор работы [21] связывает T_2 -переход с появлением движения участков макроцепи между зацеплениями, а T_3 -переход – с движением в самих узлах-переплетениях и всей макромолекулы в целом. По определению Бойера [18, 21] – это T_{ll} - и T'_{ll} -переходы соответственно. По мнению авторов [19], T_2 -пе-

рход – типичный переход поведения – связан с плавлением на уровне сегментов и может быть отнесен к переходам второго рода. Автор работы [22] склонен объяснять высокотемпературные переходы плавлением надсегментальных микроблоков. Высказывали также мнение об изменении гибкости макроцепи во время T -переходов [5, 6].

В настоящей работе за меру изменения степени упорядоченности пленок НК и СКИ при нагревании принимали величину, пропорциональную относительному изменению концентрации соответствующих конформеров в упорядоченной (полосы кристалличности при 1129 [11, 23] и 840 cm^{-1} [11]) и неупорядоченной частях полимера (“аморфная” полоса 1308 cm^{-1} [3, 23]). Поглощение в области 840 cm^{-1} , по данным работы [23], связано не только с кристаллическим, но и с аморфным состоянием СКИ. Тем не менее поскольку интенсивность “аморфной” полосы в спектре как СКИ, так и НК остается постоянной во время всех трех циклов нагревания, можно допустить, что обнаруженное температурное изменение интенсивности полосы 840 cm^{-1} связано в основном с особенностями упорядоченного состояния эластомера.

В случае СКИ характер температурного поведения интенсивности кристаллических полос поглощения от цикла к циклу изменяется незначительно (рис. 1). Отношения D_{1129}/D_{1308} и D_{840}/D_{1308} , характеризующие степень упорядоченности пленки СКИ, уменьшаются в интервале 25 - 110°C, в частности, для третьего цикла на ~25%.

Во время первого цикла нагревания пленки НК до 85°C степень ее упорядоченности, оцениваемая по величине D_{1129}/D_{1308} , уменьшается скачкообразно только во время T_4 -перехода (в интервале 52 - 63°C) на 9%, что меньше, чем в случае СКИ (~15%). Тренировка структуры пленки НК во время двух первых циклов приводит к существенному изменению характера температурного поведения полосы 1129 cm^{-1} , как и полосы 899 cm^{-1} , в отличие от СКИ (рис. 1). Характер температурного изменения интенсивности полосы 840 cm^{-1} в отличие от полосы 1129 cm^{-1} в ИК-спектре НК не изменяется от цикла к циклу.

Таким образом, степень упорядоченности пленок СКИ и НК во время T_4 - и T_5 -переходов изменяется по-разному. При этом последняя выше в случае пленки НК, поскольку степень уменьшения интенсивности обеих кристаллических полос во время первого цикла существенно ниже, чем в случае СКИ, и только во время третьего цикла приближается к наблюдаемой у СКИ (~20% вместо 25%).

Обнаруженная температурная зависимость интенсивности ИК-полос не является исключительной

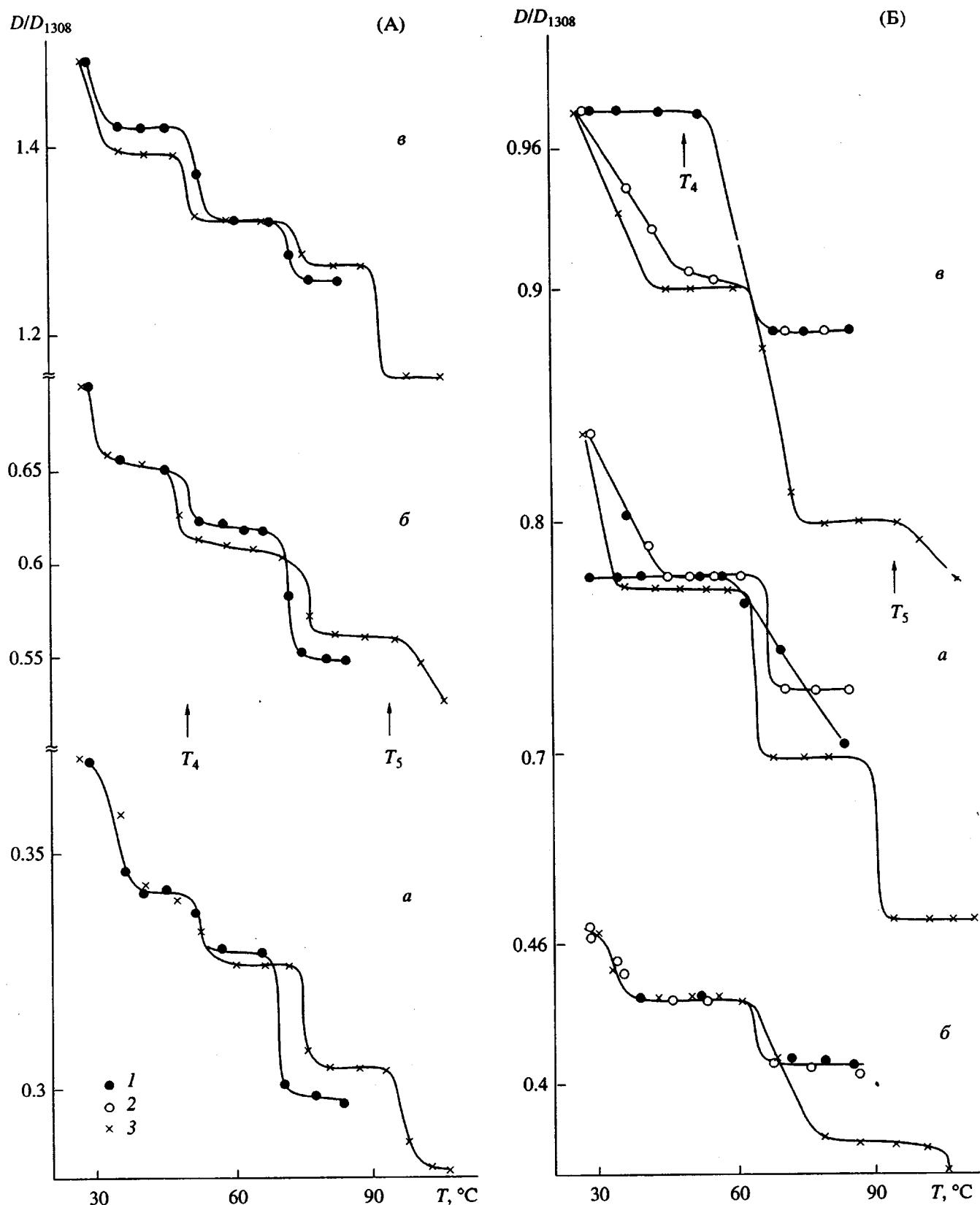


Рис. 1. Температурные зависимости относительной интенсивности полос поглощения 889 (а), 840 (б) и 1129 cm^{-1} (в) ИК-спектров СКИ (А) и НК (Б) для первого (1), второго (2) и третьего (3) циклов нагревания.

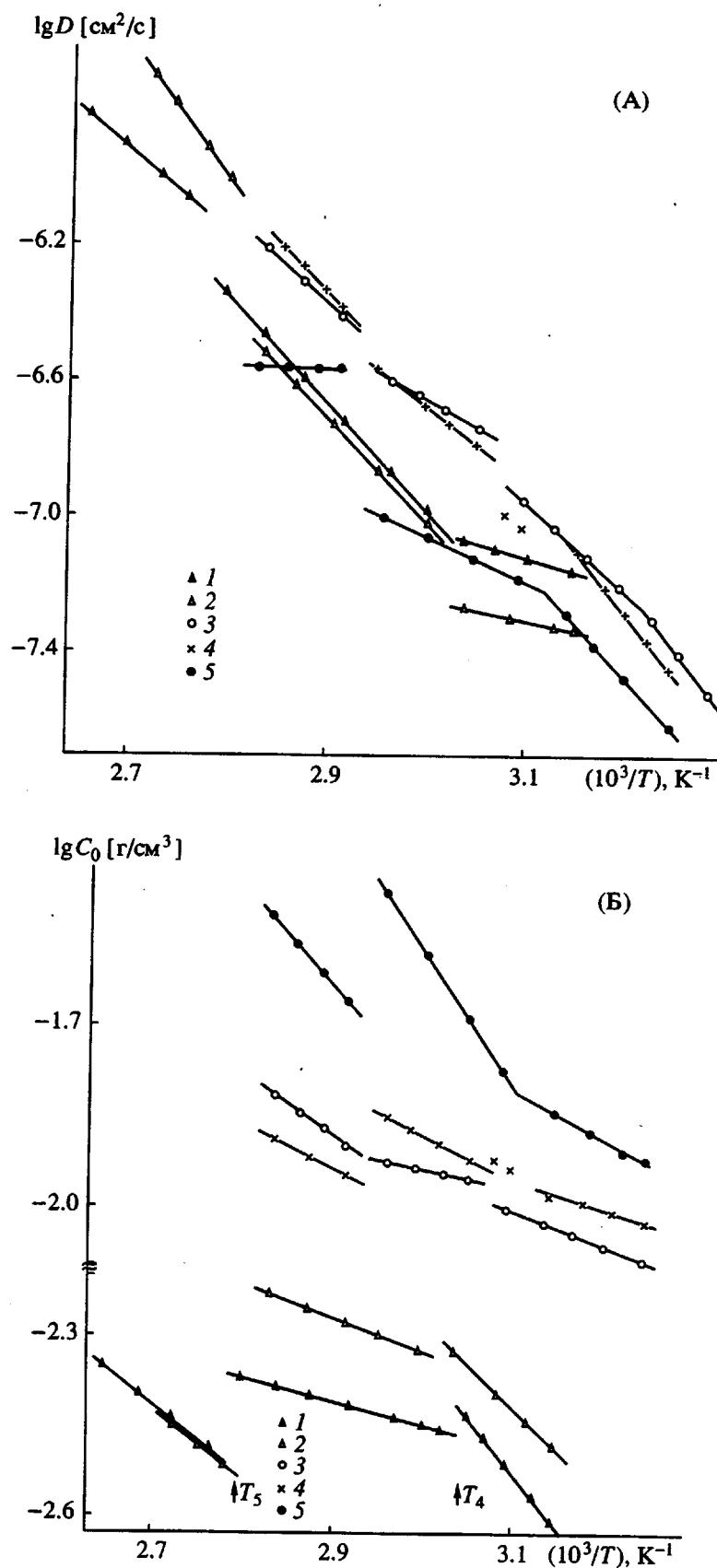


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента диффузии (А) и равновесной растворимости (Б) ДФГ (1, 2) и серии (3 - 5) в СКИ (1, 3, 5) и в НК (2, 4). 3 – СКИ, содержащий 0.25 мас. % ГХК.

Параметры диффузии и растворимости твердых НМВ в полизопренах*

Полимер	Пенетрант	$T, ^\circ\text{C}$	E_p	E_D	H_p	$D \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	$C_0 \times 10^2, \text{г}/\text{см}^3$	$\phi, \%$
			кДж/моль					
ПИ	Сера	35	76.0	59.3	18.5	0.24	1.2	
		60	70.0	34.4	41.6	0.81	2.6	
		80	42.4	2.5	—	2.76	3.0	
ПИ с 0.25 мас. % ГХК		40	62.4	49.8	20.0	0.62	0.86	
		60	40.2	30.6	6.2	2.16	1.14	
		80	66.2	49.1	10.9	6.1	1.53	
НК		35	75.8	67.9	4.4	0.35	0.9	
		60	60.6	42.0	14.8	2.1	1.3	
		80	76.6	65.9	14.0	7.3	1.3	
ПИ	ДФГ	50	50.7	16.5	34.6	0.7	0.3	25
		70	63.3	59.7	7.4	2.0	0.4	48
		95	74.2	47.0	22.1	10.8	0.4	8
НК		50	39.0	15.7	23.8	0.5	0.4	29
		70	63.0	58.9	12.4	1.9	0.5	49
		95	100.0	75.4	22.1	22.0	0.4	36

* E_p – кажущаяся энергия активации растворения пенетранта, E_D – кажущаяся энергия активации его диффузии, H_p – теплота растворения пенетранта; ϕ – объемная доля упорядоченных образований.

особенностью тонких пленок, так как высокотемпературные переходы (в частности, T_4 и T_5) в полизопренах наблюдали также методами ДСК [5, 6], ТМА [8] и ДМ (рис. 2).

Скачкообразное изменение интенсивности полосы 1129 см^{-1} (*транс*-конформеры *цис*-1,4-изопреновых звеньев) во время T_4 - и T_5 -переходов при сохраняющейся постоянной интенсивности аморфной полосы 1308 см^{-1} (*гси*-конформеры) позволяет считать, что упорядоченные образования НК и СКИ, как и полибутадиенов [6], построены преимущественно из *транс*-конформеров. Очевидно, такие образования отличаются от неупорядоченной части эластомера более высокой плотностью, что делает их недоступными для низкомолекулярного вещества с большим молярным объемом: серы, гексахлор-*n*-ксилола (ГХК), пластификаторов [24 - 26] и т.п. Последнее позволяет проследить температурную перестройку структуры эластомера диффузионным методом (рис. 2, таблица).

Коэффициент диффузии D и равновесная растворимость C_0 серы, выбранной в качестве молекулярного зонда СКИ, резко изменяются в области 48 (T_4 -переход) и 65 - 70°C , а эти же показатели для СКИ, содержащего 0.25 мас. % ГХК, – в области 52 и 68°C . В случае НК D и C_0 серы скачкообразно изменяются в области 45 - 55 и 65 - 70°C .

Разница в диффузионных параметрах серы (таблица), а также более широкий температурный интервал T_4 -перехода НК подтверждают данные ИК-спектроскопии о некотором различии в структуре природного и синтетического полизопренов.

Использование в качестве пенетранта дифенилгуанидина (ДФГ), обладающего пластифицирующим действием [27], позволяет проследить одну из особенностей перестройки упорядоченных образований эластомера во время T_4 - и T_5 -переходов. Для обоих эластомеров обнаружено скачкообразное изменение D и C_0 ДФГ во время T_4 -перехода ($\sim 55^\circ\text{C}$), а также в области 80 - 85°C в случае НК и 85 - 90°C – для СКИ (T_5 -переход). Более низкая температура T_5 -перехода по сравнению с данными ИК-спектроскопии – свидетельство того, что молекулы ДФГ облегчают температурную перестройку упорядоченных образований, особенно НК. Действительно, энергия активации диффузии E_D ДФГ в эластомерах увеличивается в ~3 раза в результате обоих переходов (таблица) вместо того, чтобы уменьшаться с повышением температуры, как это предсказывает теория свободного объема или зонная теория диффузии для аморфных гибкоцепных полимеров [28]. Более того, D пенетранта в СКИ в интервале температур 50 - 70°C возрастает

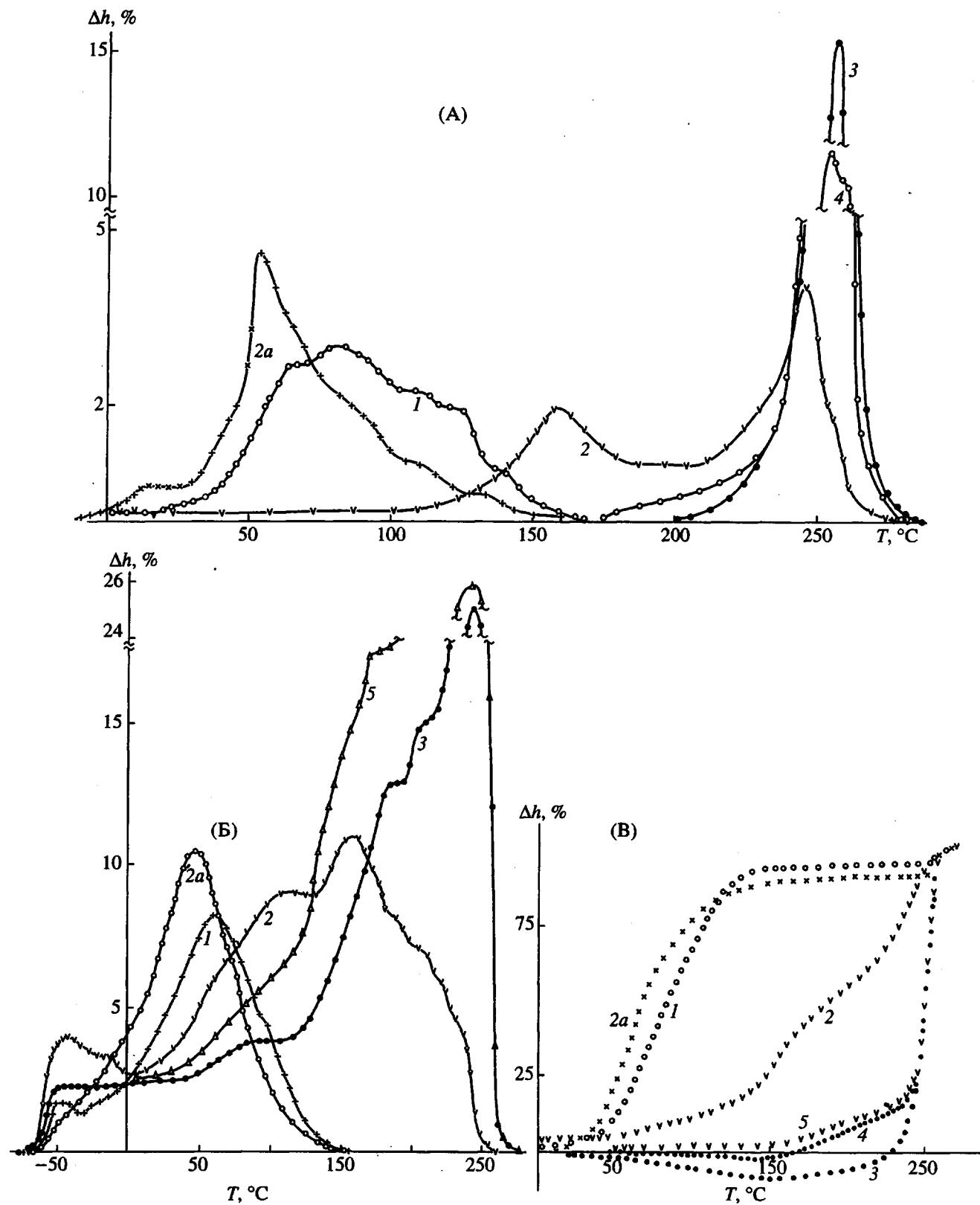


Рис. 3. Пластическая (А) и высокоэластическая (Б) составляющие деформации за время каждого импульсного нагружения, а также накопление остаточных деформаций при последовательных циклах нагружение–разгружение (В) НК, закаленного на воздухе после прессования при 90 (1), 150 (2, 2а), 210 (3) и 280°C (4) и отожженного после прессования при 210°C (5). 2а – образец повторно нагрет при 150°C в свободном состоянии. Характер деформаций определяли по методике [30].

в ~3 раза, в то время как его C_0 – лишь в 1.3 раза. В случае НК увеличение D для ДФГ еще больше (таблица). Как показали расчеты по формуле, предложенной в работе [29], это связано с увеличением во время T_4 -перехода объемного содержания упорядоченных образований (ϕ), недоступных для молекул пенетранта, практически в 2 раза.

В результате T_5 -перехода степень упорядоченности эластомеров, наоборот, уменьшается особенно в случае СКИ. Тем не менее перестроение упорядоченных образований во время T_4 - и T_5 -переходов приводит к тому, что степень упорядоченности НК в отличие от СКИ при 90 - 110°C оказывается выше, чем у исходного образца. Таким образом, далеко неодинаковые возможности макроцепей НК и СКИ перестраиваться во время T_4 - и особенно T_5 -переходов проявляются и в присутствии ДФГ.

В связи с тем, что интенсивность аморфной полосы 1308 см⁻¹ не изменяется во время всех трех циклов нагревания пленок как НК, так и СКИ, а интенсивность кристаллических полос в ходе охлаждения до ~25°C восстанавливается полностью от цикла к циклу, по-видимому, в исследованном интервале температур соотношение *гойши*- и *транс*-конформеров сохраняется постоянным. Последнее дает основание связать наблюдаемые T_4 - и T_5 -переходы с особенностями перестроения упорядоченных образований, сформированных фрагментами макроцепей с коррелированной конформацией – последовательностями, состоящими преимущественно из *транс*-конформеров. В это же время происходит и уменьшение межмолекулярного взаимодействия в системе, о чем свидетельствует, в частности, характер изменения пластической составляющей деформации за время импульсного нагружения полимерных образцов (рис. 3А, 4А).

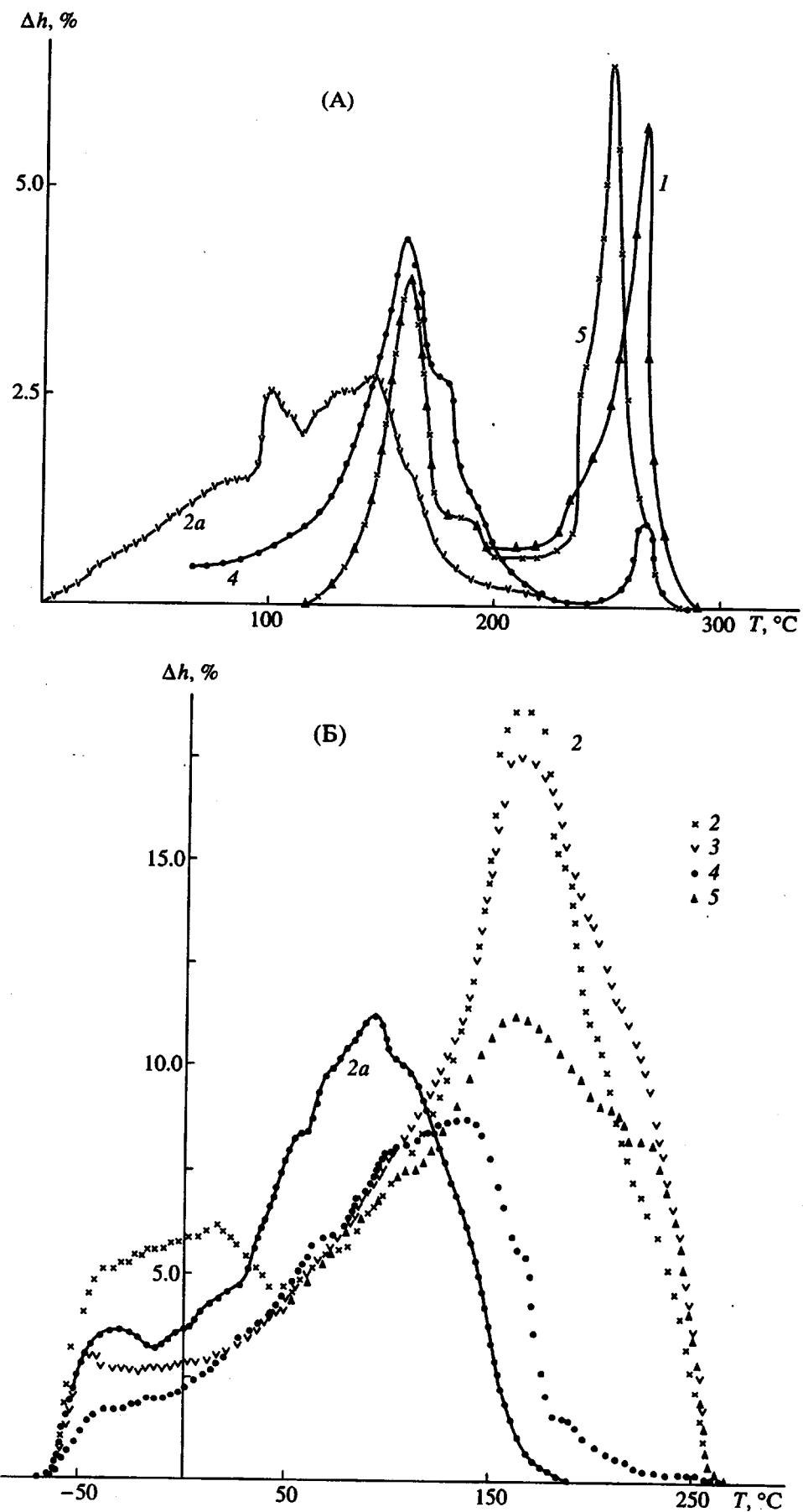
Как было показано в работе [8] величина энергии активации β - и T -переходов возрастает с температурой последних линейно и пропорционально величине молярной энергии когезии гибкоцепных полимеров. В связи с этим фрагменты макроцепи с коррелированной конформацией увеличивают свою длину во время каждого T -перехода – в случае НК (СКИ) на одно мономерное звено. Соответственно во время T_4 -перехода последовательность СКИ (НК), состоящая из шести мономерных звеньев в преимущественно *транс*-конформации, присоединяет седьмое мономерное звено. Таким образом, длина участка цепи с коррелированной конформацией в результате пяти T -переходов увеличивается вдвое по сравнению с длиной сегмента СКИ (НК) в процессе его стеклования [8].

Перераспределение *гойши*- и *транс*-конформеров в системе во время T_4 - и T_5 -переходов приво-

дит к росту диффузионных задержек при мало изменяющемся объеме неупорядоченной части эластомера. Так, во время T_4 -перехода величина C_0 для серы в НК увеличивается на ~11%, тогда как ее D – в 2 раза. Аналогично, C_0 серы в СКИ, содержащем 0.25 мас. % ГХК, повышается в это время на ~10%, а ее D – в 1.5 раза. В результате T_5 -перехода значения C_0 ДФГ в СКИ при 75 и 100°C оказываются одинаковыми, но при значениях D этого пенетранта, отличающихся в 11.3 раза. Другими словами, как следствие увеличения длины участка цепи с коррелированной конформацией во время T_4 - и T_5 -переходов происходит рост размера упорядоченных образований независимо от того, как при этом изменяется степень упорядоченности эластомеров ϕ (таблица).

В связи с тем, что полизопрены – полимеры с достаточно высокой гибкостью макроцепи, перестройка упорядоченных образований в результате T -переходов может происходить в одну или две стадии в зависимости от характера распределения *гойши*- и *транс*-конформеров вдоль макроцепи (т.е. предыстории образца). Это вызвано тем, что увеличение длины фрагмента макроцепи с коррелированной конформацией во время T -перехода может приводить к созданию образований большего размера как без дефектов, так и с некоторой долей дефектов. Очевидно, дефектные образования содержат повышенное количество энергетически невыгодных конформеров (для *цис*-1,4-полизопрена – это *гойши*-конформеры). Такие образования, согласно данным ДСК [5, 6], при соответствующем повышении температуры перестраиваются, совершенствуя свою структуру. Об этом, очевидно, и свидетельствуют переходы в области ~30 и ~70°C по данным ИК-спектроскопии (рис. 1) и в области ~33 и 65 - 70°C по данным диффузионного метода в СКИ (рис. 2).

Содержание дефектных образований в СКИ заметно выше, чем в НК. Так, на температурных зависимостях интенсивности ИК-полос СКИ четко разделяются T -переходы (~50 и 92°C) и переходы, связанные с перестроением дефектных образований (~30 и ~70°C), тогда как у НК эти процессы не разделяются даже в случае третьего цикла (рис. 1). Согласно данным ДМ, во время перехода в области 65 - 70°C значение C_0 серы в ПИ уменьшается на 31%, а ее D увеличивается в ~3 раза, в то время как в случае НК равновесная растворимость пенетранта понижается на 21%, а его D увеличивается только в 1.6 раза. Использование 0.25 мас. % ГХК, обладающего способностью изменять конформационный набор макроцепей СКИ [31], позволяет резко уменьшить долю дефектных образований эластомера, перестраивающихся в области 65 - 70°C: значение C_0 серы уменьшается при этом на 7%, а ее D – только на ~5%.



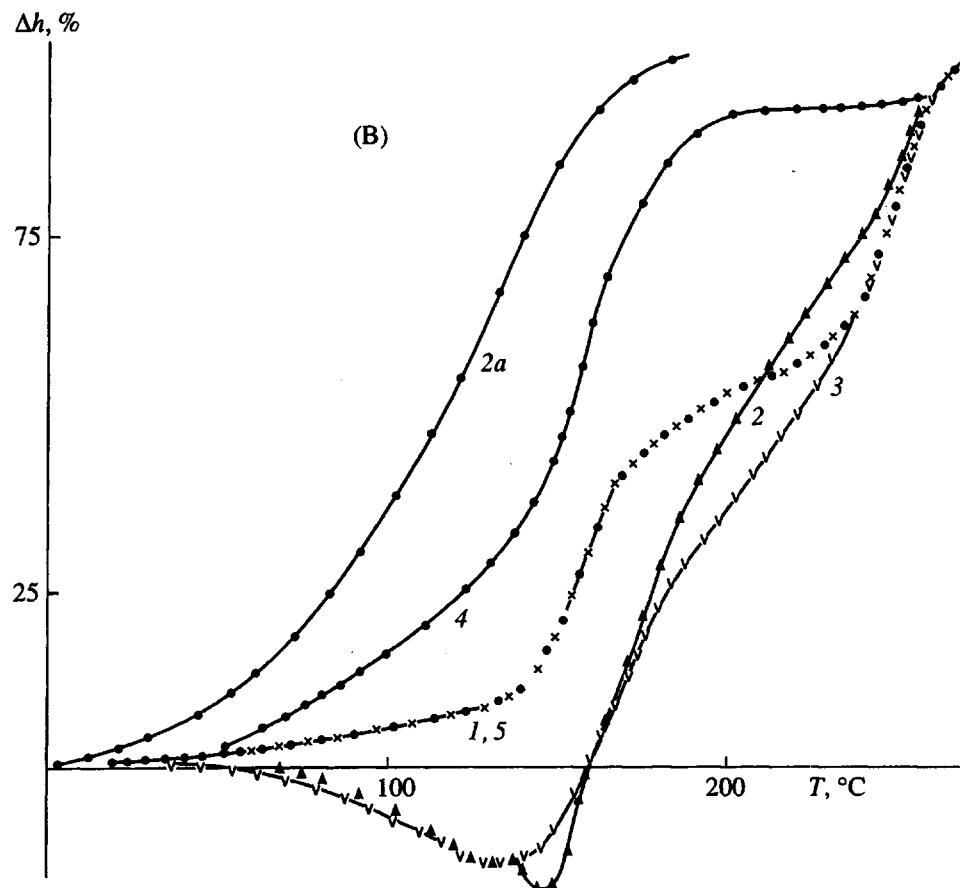


Рис. 4. Пластическая (А) и высокоэластическая (Б) составляющие деформации за время импульсного нагружения, а также накопление остаточных деформаций при последовательных циклах нагружение–разгружение (Б) СКИ, закаленного на воздухе после прессования при 90 (1), 150 (2, 2а) и 210°C (3), а также образцов СКИ, полученных из раствора в хлороформе (4) и η -гептане (5), предварительно отпрессованных при 90°C. 2а – образец повторно нагрет при 150°C в свободном состоянии.

В присутствии ДФГ перестроение упорядоченных образований НК и СКИ в результате T_4 -перехода происходит в одну стадию без образования дефектных структур, поскольку на температурных зависимостях D и C_0 пенетранта переход в области 65 - 70°C отсутствует (рис. 2).

Причиной неодинакового температурного изменения интенсивности ИК-полос полизопренов может быть в первую очередь более высокая молекулярная масса НК, чем СКИ ($M_\eta = 2.3 \times 10^5$). На примере полибутадиенов с узким ММР, имеющих $M_\eta = 1 \times 10^5$ и 1×10^6 , было показано, сколь велико влияние M на степень и характер изменения интенсивности полос ИК-спектра, особенно во время первого цикла нагревания. В частности, охлаждение пленки ($M_\eta = 1 \times 10^6$) до ~25°C приводит к существенному увеличению интенсивности конформационно чувствительных полос от цикла к циклу [32]. В случае НК интенсивность ИК-полос уменьшается во время первого цикла, но в меньшей степени чем у СКИ [9].

Поэтому можно допустить, что разница в молекулярных массах не может являться единственной причиной отмеченного выше различия в структуре НК и СКИ.

Второй причиной может быть неодинаковое соотношение *гош-* и *транс*-конформеров и/или характер распределения последних вдоль макрочепей НК и СКИ. Изучение ИК-спектров растворов НК и СКИ в CCl_4 с применением количественной дифференциальной методики позволило авторам работы [3] установить (с точностью до 0.2%) равенство соотношения *гош-* и *транс*-конформеров для макромолекул обоих полизопренов.

Ранее отмечали, что контур несимметричной полосы 1129 cm^{-1} различен в ИК-спектрах НК и СКИ [23]. В процессе нагревания пленки НК контур полосы не изменяется (рис. 5). Характер изменения поглощения СКИ с повышением температуры указывает на присутствие в этой области двух полос 1129 и 1140 cm^{-1} , отнесенных ранее

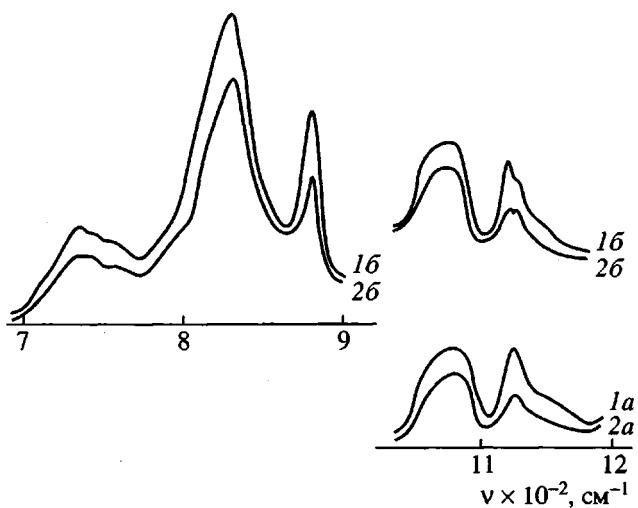


Рис. 5. ИК-спектры НК (а) и СКИ (б) в области 700 - 1200 см⁻¹ при 27 (1) и 109°C (2).

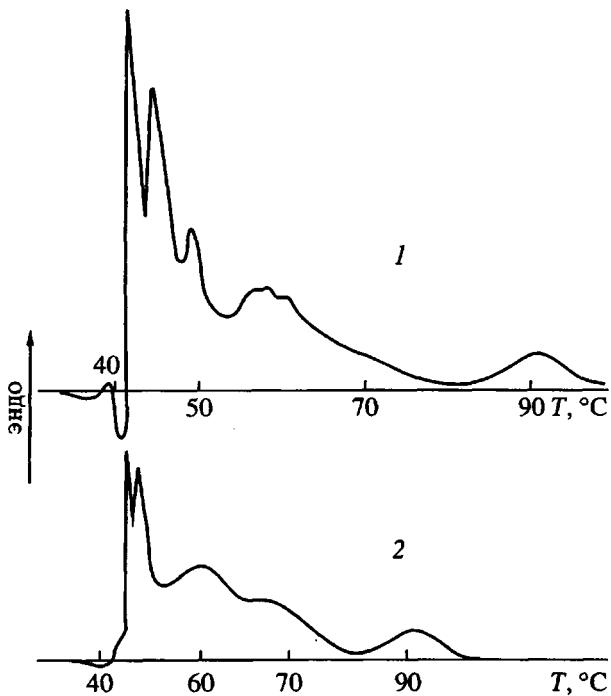


Рис. 6. Термограммы ДСК НК (1) и СКИ (2). Скорость нагревания 8 град/мин.

к регулярной и нерегулярной последовательности *цис*-1,4-звеньев соответственно [11]. В связи с этим данные о полосе 1129 см⁻¹ в случае СКИ, приведенные на рис. 1, были получены после предварительного графического разделения полос 1129 и 1140 см⁻¹.

Повышенное содержание участков нерегулярного присоединения *цис*-1,4-звеньев в СКИ по сравнению с НК является следствием принципи-

ально разных механизмов формирования конформационной организации их макромолекул в процессе синтеза. В свою очередь такие участки являются причиной наличия в макроцепях СКИ большего количества коротких последовательностей *транс*-конформеров. Последнее находится в соответствии с данными о большей развернутости макроцепей НК [33, 34], более высокой степени ориентации их на всех стадиях ориентационной вытяжки [33], а также его способности кристаллизоваться по механизму выпрямленных цепей в процессе растяжения при комнатной температуре (в отличие от СКИ) [33].

Образования, формирующиеся в полизопренах в результате T_3 - и T_4 -переходов, по-видимому, являются основой, на которой при благоприятных условиях возникают зародыши кристаллитов с выпрямленными цепями, поскольку медленное переохлаждение непосредственно в микрокалориметре ДСМ-2М образцов, подвергнутых предварительному термостатированию при 60 - 65°C или многократной температурной тренировке в интервале 40 - 65°C, приводит к увеличению теплопоглощения в области ~40°C особенно в случае НК ($\Delta H = 4.5$ кДж/кг) (рис. 6). Кристаллиты с выпрямленными цепями с $T_{пл} = 39 - 47°C$ были обнаружены ранее ДТА и рентгеноструктурным анализом, в частности, в эксперименте НК после его переохлаждения [35].

Способность макроцепей формировать упорядоченные образования, согласно данным ТМА (рис. 3 и 4), определяет особенности деформирования полимеров. Температурный интервал плато высокоэластичности НК (СКИ), как и других гибкоцепных полимеров [8], зависит от термической истории образца. Так, переход в вязкотекущее состояние НК, предварительно термостатированного в прессе (~200 атм) в течение 20 мин при 90°C, т.е. при температуре T_5 -перехода, начинается в области ~40°C (рис. 3Б, кривая 1). Однако пластическая деформация такого образца содержит дополнительно небольшой скачок в области 260°C. С повышением температуры термообработки в прессе (T_0) плато высокоэластичности на ТМА-кривой НК расширяется (рис. 3Б) и T_t эластомера повышается до 245°C (рис. 3Б). Последняя, очевидно, является истинной температурой текучести НК, поскольку дальнейшее повышение T_0 от 210 до 280°C не изменяет ее величину.

Аналогично изменяется и характер кривых ТМА для СКИ (рис. 4), с той лишь разницей, что его T_t (210°C) ниже чем у НК несмотря на то, что M_n эластомеров близка (~1 × 10⁶).

По мере повышения T_0 растет уровень высокоэластической составляющей деформации полимеров за время импульсного нагружения (рис. 3Б и 4Б). Наибольшая величина последней

обнаружена в случае НК, структура которого формировалась при $T_6 < T_0 < T_t$, в частности, при 210°C (рис. 3Б, кривые 3 и 5). Наибольшую высокоэластическую составляющую деформации НК обеспечивает сетка, основными узлами которой являются термически прочные образования ($T_{пл} \sim 275^\circ\text{C}$) (рис. 3А и 3Б, кривые 3 - 5). Эта сетка распадается при $\sim 245^\circ\text{C}$, обеспечивая развитие пластической деформации образца (рис. 3Б и 3В), и эта температура соответствует T_t полимера. Распад упорядоченных образований внутри макроклубков НК происходит в области 275°C . Ранее [8] эту температуру предложили называть температурой изотропизации системы T_u , так как в это время структурированная жидкость переходит в бесструктурную.

Термообработка НК (СКИ), согласно данным ДСК [5, 6], приводит с одной стороны, к плавлению образований, имеющих $T_{пл} < T_0$, а, с другой стороны, к формированию дополнительных образований с $T_{пл} > T_0$. В связи с этим во время охлаждения образца упорядоченные образования с $T_{пл} < T_0$ не могут восстановиться полностью (рис. 3 и 4). Объемное содержание последних тем меньше, чем выше скорость охлаждения образца и чем $T_{пл}$ дальше отстоит от T_0 . Поэтому при охлаждении на воздухе образца НК, отпрессованного при 210°C , происходит закалка его структуры, на что указывают расширение образца особенно в интервале $60 - 230^\circ\text{C}$ (рис. 3В, кривая 3) и меньшая высокоэластическая составляющая деформации в отличие от деформации отожженного образца (медленно охлажденного в прессе) (рис. 3, кривая 5).

Благодаря высокому объемному содержанию упорядоченных образований (таблица) перепутывание фрагментов макроцепей гибкоцепного полимера при температурах ниже предпоследнего T -перехода невелико. Интенсивное перепутывание макроцепей имеет место лишь при $T_0 > T_t$, и особенно при $T_0 > T_u$, и становится причиной формирования дефектных образований во время последующего охлаждения образца. Так, для образца НК, отпрессованного при 280°C (т.е. при $T_0 \approx T_u$), характерны два максимума на температурной зависимости пластической составляющей деформации вместо одного в случае образца, структура которого сформирована при 210°C (рис. 3А, кривые 3, 4).

Структура образцов НК (СКИ), сформированная при одной и той же температуре, но в разных условиях (под давлением, в свободном состоянии) существенно различается (рис. 3 и 4). Особенности деформирования образцов (сужение температурного интервала плато высокомолекулярной деформации, более низкая T_t) указывают на то, что во время термообработки в свободном состоянии наиболее легко формируются упорядоченные образования

короткими сегментами (рис. 3 и 4, кривая 2а), а доля образований, имеющих высокую $T_{пл}$, невелика. Последнее согласуется с данными ДСК [5, 6]. Использование давления при термообработке, наоборот, существенно облегчает формирование термически наиболее прочных образований, т.е. построенных более длинными фрагментами цепей.

Наряду с закономерностями, отмеченными выше для НК, для структуры СКИ характерен ряд особенностей, отличающих ее от структуры природного аналога. Так, в случае образцов СКИ, отпрессованных при 210 и 280°C , доля высокотемпературных образований ($T_{пл} \sim 275^\circ\text{C}$) значительно меньше чем у НК (рис. 3Б и 4Б). Тем не менее эти образования создают свою сетку, хотя и не столь хорошо развитую, как в случае НК, что определяет характер температурных зависимостей пластической и высокоэластической составляющих деформации образцов СКИ. Высокоэластическая составляющая деформации последних определяется сеткой, основными узлами которой являются образования, имеющие $T_{пл} \approx 185^\circ\text{C}$, очевидно, из-за их большего объемного содержания (рис. 4).

Благодаря способности макроцепей формировать в определенном количестве те или иные упорядоченные образования полимер "запоминает" не только температуру термообработки, особенности ее проведения (под давлением, в свободном состоянии и т.п.), скорость последующего охлаждения, но и тип растворителя, использованного для приготовления образца в виде пленки. Так, под действием термодинамически "хорошего" растворителя – хлороформа – формируется структура СКИ с более узким температурным интервалом высокоэластической составляющей деформации (рис. 4Б) и соответственно низкой T_t ($\sim 110^\circ\text{C}$) (рис. 4В). Очевидно, в таком образце невелика доля упорядоченных образований, имеющих $T_{пл} \approx 185^\circ\text{C}$, и особенно 275°C .

Структура СКИ и пленки СКИ, полученной из раствора в термодинамически "плохом" растворителе (н-гептан), различаются в меньшей степени (рис. 4). Отмеченное влияние природы растворителя на структуру полимера не может быть обусловлено присутствием следов растворителя, поскольку T_c всех трех образцов одинаковая.

Таким образом, впервые обнаруженные особенности деформирования СКИ в широком температурном интервале и их отличие от деформации НК, подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 1), ДМ (рис. 2, таблица) и ДСК [5, 6] о меньшем содержании длинных последовательностей транс-конформеров в СКИ. Низкое содержание таких последовательностей и соответственно небольшая доля упорядоченных образований, имеющих $T_{пл} \approx 275^\circ\text{C}$, очевидно, являются

причиной более низкой T_g и заметно меньшей высокомолекулярной составляющей деформации СКИ по сравнению с НК, несмотря на их практически одинаковую молекулярную массу.

Способность макроцепей НК формировать большее количество упорядоченных образований при температурах особенно выше T_g -перехода по сравнению с СКИ является причиной двойного лучепреломления пленок его вулканизатов, полученных при 80 - 150°C. При нагревании пленок вулканизатов последнее полностью исчезает только при 210°C, но в ходе охлаждения появляется снова. Заметим, что 210°C – температура T_g -перехода, установленного в полизопренах ТМА [8].

Автор благодарит Н.А. Словохотову за ценные замечания при обсуждении результатов работы, а также Костромина С.Г. за проведение измерений двойного лучепреломления образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физические свойства эластомеров / Под ред. Марея А.И. Л.: ВНИСК, 1975.
2. Бухина М.Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1972.
3. Нельсон К.В., Березкина Л.П., Курлянд С.К. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1475.
4. Зубов П.И., Михеев А.И., Киселев М.Р. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 4. С. 614.
5. Соколова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1731.
6. Соколова Л.В. // Каучук и резина. 1988. № 4. С. 7.
7. Соколова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 480.
8. Соколова Л.В., Евреинов Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 35. № 5. С. 244.
9. Соколова Л.В., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 880.
10. Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. № 11. С. 167.
11. Кофман В.Л., Тетерина М.И., Бондаренко Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1526.
12. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Мир, 1976.
13. Соколова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 999.
14. Соколова Л.В., Данченко А.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 2713.
15. Соколова Л.В., Николаева О.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1544.
16. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р. М.: Мир, 1968. С. 384.
17. Соколова Л.В. // Каучук и резина. 1980. № 8. С. 9.
18. Boyer R.F. // J. Macromolec. Sci. B. 1980. V. 18. № 3. P. 461.
19. Лобанов А.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1045.
20. Лавыгин И.А., Чистов С.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1318.
21. Boyer R.F. // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 996.
22. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1970. С. 30.
23. Сайдов Д., Хабибуллаев Х. // Докл. АН ТаджССР. 1981. Т. 24. № 11. С. 668.
24. Соколова Л.В. // Каучук и резина. 1987. № 2. С. 25.
25. Соколова Л.В., Чеснокова О.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 147.
26. Соколова Л.В., Волгин В.В., Гаврилюк Б.К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 480.
27. Подалинский А.В., Федоров Ю.И., Сухарева Е.М. // Каучук и резина. 1982. № 3. С. 19.
28. Barrer R.M. // Trans. Faraday Soc. 1943. V. 39. № 3. P. 237.
29. Соколова Л.В., Чеснокова О.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 25.
30. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. С. 76.
31. Соколова Л.В., Воронова Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 25.
32. Соколова Л.В., Чеснокова О.А., Николаева О.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 352.
33. Курлянд С.К., Петрова Г.П., Чербунина Г.Д., Петрова Н.А., Нельсон К.В., Березкина А.П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2305.
34. Зубов П.И., Артемов В.М. // Коллоид. журн. 1969. Т. 32. № 6. С. 837.
35. Folt V.L., Smith R.W., Wilkes C.E. // Rubber Chem. and Technol. 1971. V. 44. № 1. P. 1.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ

An IR Spectroscopic Study of the Structure of Natural Rubber and Synthetic *cis*-1,4-Polyisoprene

L. V. Sokolova

Lomonosov Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract – The IR spectra of natural rubber and synthetic *cis*-1,4-polyisoprene were examined as a function of temperature in the range between 25 and 110°C. The pattern describing the temperature-dependent variation of the intensities of IR bands suggests that the ordered structures in these elastomers are formed by fragments with predominantly *trans*-conformation of the chains. Enhanced order in natural rubber, as compared to polyisoprene, is the result of high stereoregularity of its macromolecular chains. The dimensions of the ordered structures increase with an increase in the length of the chain fragment with conformation correlated during the T_4 and T_5 transitions; this increase in dimensions may involve either one or two stages, depending on the sample history.