

УДК 541.64:536.628.3

## ПАРАМЕТРЫ СТЕКЛОВАНИЯ В ИЗОПРЕНОВЫХ КАУЧУКАХ ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2021 г. Н. Махиянов<sup>а,\*</sup>, М. Н. Хасанов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Публичное акционерное общество “Нижнекамскнефтехим” (группа компаний ТАИФ)  
423574 Нижнекамск, Соболевская ул., 23, Россия

\*e-mail: nail-nk@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.06.2020 г.

После доработки 12.11.2020 г.

Принята к публикации 26.11.2020 г.

Методами ДСК, спектроскопии ЯМР (700 МГц) и ГПХ исследованы натуральные и синтетические, полученные на титан-, неодим- и гадолинийсодержащих каталитических системах, изопреновые каучуки. По термограммам ДСК определены значения таких параметров стеклования, как температура и ширина перехода, скачок теплоемкости. Рассмотрена зависимость температуры перехода от конфигурационно-изомерного состава полиизопренов с высоким содержанием *цис*-звеньев. Указано на недопустимость использования натуральных каучуков в качестве количественного эталона, соответствующего реперной позиции “полностью (100%) *цис*-полиизопрена” с самым низким значением температуры перехода, при рассмотрении зависимости от изомерного состава.

DOI: 10.31857/S2308112021030093

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование стеклования в диеновых полимерах актуально прежде всего с практической точки зрения. Во-первых, температура перехода  $T_g$  и для натурального каучука, и для синтетических диеновых каучуков достигает  $-100^\circ\text{C}$ . Для соответствующих вулканизатов величины  $T_g$  выше, что ухудшает свойства шин и резинотехнических материалов в условиях умеренных и северных широт. Поэтому проблема определения и предсказания величины  $T_g$  приобретает статус прогнозирования потребительских свойств промышленного продукта. Во-вторых, диеновые полимеры – удобная модель для исследования стеклования. Параметры перехода зависят от структуры, а известные способы полимеризации диенов позволяют широко варьировать изомерный состав. И в данном случае диеновые полимеры – информативный объект для построения зависимостей типа “структура–свойства”.

Интерес к стеклованию полимеров не ослабевает [1–8]. Этому способствует рост возможностей экспериментальных и расчетных методов исследования. Между тем, меняются и (или) ужесточаются современные требования к используемым материалам. Все это диктует необходимость дополнения и уточнения количественных соотношений “структура–свойства”. Изложенное выше касается и таких представителей диеновых

полимеров, как натуральный каучук и его синтетический аналог – полиизопрен с высоким содержанием *цис*-звеньев (СКИ). Известна зависимость  $T_g$  от изомерного состава для продуктов анионной полимеризации изопрена [9–13]. Но при исследовании стеклования в натуральном каучуке и СКИ [11, 14–34], почти во всех случаях (табл. 1) были изучены единичные образцы. Структурный диапазон, соответствующий изомерному составу изопреновых каучуков, оставался как бы выпавшим за пределы внимания. Вместе с тем, обращение к промышленным образцам, в дополнение к очевидной практической значимости, позволяет также и упростить проблему. Молекулярные характеристики натурального каучука и СКИ близки, а молекулярные массы – высокие (до 400 000 и более). Поэтому из возможных факторов влияния на  $T_g$  можно исключить ММР, разветвленность и терминальные участки. Также вследствие низкой скорости термической кристаллизации *цис*-полиизопрена воздействием этого явления на стеклование можно пренебречь.

Благодаря информативности, точности, скорости анализа, простоте основных этапов измерения и небольшой ( $\leq 10$  мг) массе исследуемой пробы при изучении температурных переходов в полимерах популярен метод ДСК. Но в большинстве случаев исследование стеклования методом ДСК сводится к рассмотрению величины  $T_g$ . Ши-

Таблица 1. Параметры стеклования (метод ДСК) в изопреновых каучуках по данным работ [11, 14–34]

Литература	Мономерные звенья, мол. %			Нагревание, град/мин	$T_g$ , °C	$\Delta T_g$ , град	$\Delta C_p$ , Дж/(г град)
	цис-	транс-	3,4-				
[11]	~100	—	—	0	$T_g^{mp} = -71 \pm 1$	—	—
[14]	98	1.5	0.5	20	$T_g^{mp} = -64$	4.0	—
[15]	~100	—	—	10	-60	—	—
	~97	—	—	—	-58	—	—
	~93	—	—	—	-56	—	—
[16]	~100	—	—	10	-69	—	—
[17]	~100	—	—	20	$T_g^f = -66.9 \pm 0.1, T_g^{mp} = -65.0 \pm 0.2$	3.8	$0.435 \pm 0.029$
	97–98	—	—	—	$T_g^f = -65.4 \pm 0.2, T_g^{mp} = -63.4 \pm 0.3$	4.0	$0.461 \pm 0.017$
[18]	~100	—	—	20	$T_g^f = -66.4 \pm 0.2$	—	—
[19]	~100	—	—	5	$T_g^f = -69.5 \pm 0.1$	—	—
[20]	92	5	3	5	-60	—	—
[21]	97	2	1	20	$T_g^e = -58$	6.0	—
[22]	92	5	3	5	-62	—	—
[23]	~100	—	—	10	$-62.2 \pm 0.1$	—	—
[24]	~100	—	—	10	$T_g^{mp} = -62.8, T_i = -62.5$	—	0.670
	~100	—	—	20	$T_g^f = -61.4, T_g^{mp} = -59.5, T_i = -59.0$	3.8	—
	97–98	—	—	20	$T_g^f = -60.7, T_g^{mp} = -58.0, T_i = -58.2$	5.4	—
[25]	~100	—	—	20	$T_g^{mp} = -62.3$	—	—
	97	—	—	10	$T_g^{mp} = -55.5$	—	—
[26]	~100	—	—	10	$T_g^i = -64...-63$	—	—
[27]	~96	—	—	10	-66.1	—	—
[28]	~100	—	—	10	-63.3	—	—
	98.0	1.5	0.5	—	-63.1	—	—
	97.5	0.3	2.2	—	-61.4	—	—
	97.0	0.0	3.0	—	-60.3	—	—
[29]	98.3	—	—	10	-65.3	—	—
	98.8	—	—	—	-64.4	—	—
	—	—	—	—	-64.6	—	—
	99.2	—	—	—	-64.9	—	—
[30]	~100	—	—	10	$T_g^f = -66, T_g^{mp} = -64$	4.0	0.530
[31]	~92	5.8–7.4	1.8–0.6	10	$T_g^{mp} = -64.0...-63.6$	—	—
[32]	94.5	5.5	0	10	-65	—	—
[33]	~100	—	—	10	-70	—	—
[34]	~100	—	—	5	$T_g^f = -66.9 \pm 0.3$	—	—

рина перехода  $\Delta T_g$  и скачок теплоемкости  $\Delta C_p$ , информацию о которых содержит термограмма ДСК, остаются без внимания (табл. 1). В настоящей работе предпринята попытка устранить этот пробел, поскольку  $\Delta T_g$  и  $\Delta C_p$  – величины, отражающие природу стеклования.

Цель работы – определение  $T_g$ ,  $\Delta T_g$  и  $\Delta C_p$  изопреновых каучуков методом ДСК, а также зависимости этих величин от структуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали каучуки, полученные на различных каталитических системах, таких как “титановой” (СКИ-3 – ПАО “Нижнекамскнефтехим”, ОАО “Синтезкаучук” Стерлитамак и ОАО “Тольяттисинтезкаучук”); Nipol-IR-2200; Natsyn-2200; Aldrich-18,214-1), “неодимовой” (СКИ-5) и “гадолиниевой” (СКИ-Gd) производства ОАО “Синтезкаучук”, а также различные марки натурального каучука (табл. 2, образцы 1–8). Содержание *цис*-, *транс*- и 3,4-звеньев определяли спектроскопией ЯМР [35]. Спектры снимали на приборе “Bruker–Avance-III-ND-700” с магнитным полем 16.4 Тл (частота Лармора при резонансе на ядрах  $^{13}\text{C}$  – 176 МГц, на протонах – 700 МГц). Условия съемки спектров соответствовали требованиям для количественных измерений [36].

Измерения методом ГПХ осуществляли на приборе “Alliance-GPCV-2000 Waters” (раствор в толуоле,  $T = 55^\circ\text{C}$ , четыре колонки на  $10^2$ – $10^7$  г/моль, рефрактометрический детектор). Прибор калибровали по полистирольным стандартам – образцам с узкими ( $D \leq 1.1$ ) ММР и значениями ММ, перекрывающими диапазон от  $5 \times 10^2$  до  $9 \times 10^6$ . Калибровочные зависимости строили по коэффициентам Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады: для растворов ПС в толуоле  $a = 0.720$ ,  $K = 0.0923 \times 10^{-3}$  дл/г [37] и для растворов каучука в толуоле  $a = 0.740$ ,  $K = 0.174 \times 10^{-3}$  дл/г [38]. Метод ГПХ, так же как и ранее в работе [28], показал, что натуральный каучук и СКИ имеют среднечисленные  $M \sim 350 \times 10^3$ . При двух-трехфункциональных разветвлениях в макромолекуле [39] это позволяет оценить протяженность линейных участков цепи величиной не менее 500–800 мономерных звеньев, что соответствует значениям  $M = (35–55) \times 10^3$ . Для *цис*-полиизопренов известно, что, начиная со значений ММ уровня  $15 \times 10^3$ ,  $T_g$  перестает изменяться с протяженностью цепи [9, 10, 40]. Следовательно, как и предполагалось выше, при рассмотрении влияющих на  $T_g$  факторов молекулярные параметры можно исключить.

Термограммы получали на приборе ДСК “Netzsch-DSC-204F1-Phoenix”. Пробы каучуков дискообразной формы массой  $\sim 10$  мг запечатывали в алюминиевые тигли. Инертный газ – аргон.

Программа эксперимента была следующей: проводили нагревание со скоростью 20 град/мин до  $100^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 3 мин; охлаждение со скоростью 10 град/мин осуществляли до  $-130^\circ\text{C}$  и также выдерживали 3 мин; повторное нагревание вели до  $50^\circ\text{C}$  со скоростью 5 град/мин. Такая скорость нагревания позволяет выдерживать достаточно высокое отношение сигнал/шум в термограммах; исключить высокие температурные градиенты в пробе; уменьшить влияние скорости сканирования при калибровке прибора по стандартным веществам. Здесь следует учесть, что исследований *цис*-полиизопренов при нагревании со скоростью 5 град/мин проведено заметно меньше по сравнению со скоростью сканирования 10 и 20 град/мин (см. табл. 1).

Для определения параметров перехода по участку термограммы для повторного нагревания использовали различные графические способы [41–43]. Начальная  $T_g^f$  и конечная  $T_g^e$  точки перехода соответствуют пересечениям касательной к наклонному участку термограммы с экстраполированными базовыми линиями. Ширину перехода определяли, как  $\Delta T_g = T_g^e - T_g^f$ . Величина  $T_g^{mp}$  относится к точке пересечения наклонного участка кривой ДСК с прямой линией, равноудаленной от верхней и нижней экстраполированных базовых линий термограммы. По положению точки “перегиба” на кривой ДСК в области перехода стеклования находили величину  $T_g^i$ ; это соответствует максимуму первой производной функции зависимости теплового потока от температуры. Значение  $\Delta C_p$  соответствует разнице положений точек пересечения вертикали, проведенной через температуру  $T_g^{mp}$ , с экстраполированными базовыми линиями. Для каждого образца проводили не менее пяти параллельных измерений. Учитывая чувствительность ДСК к особенностям структуры, состава исследуемого вещества и малую навеску, для соблюдения условий воспроизводимости измерений пробы отбирали с глубины не менее 1 см и в пределах объема образца, сопоставимых с объемом пробы.

При температурной калибровке прибора ДСК использовали индий, олово, висмут, цинк и ртуть (позиция 6.239.2–91.300 каталога “Netzsch”), бидистиллированную воду (ТУ 6-09-2502-77) и октан (CAS 111-65-9) в качестве стандартных веществ. По результатам калибровочных измерений составили линейный график, который можно экстраполировать на температурную область стеклования изучаемых каучуков. Термическое запаздывание в этой области не превышало  $0.5^\circ$ . Калибровку по тепловому потоку осуществляли по переходам плавления циклогексана (CAS 110-82-7), додекана (CAS 112-40-3) и тетрагидрофурана (CAS 109-99-9). Значения температуры

Таблица 2. Параметры стеклования (ДСК, 5 град/мин) и структура (ЯМР, 700 МГц) изопреновых каучуков

Обра- зец, №	Марка	Мономерные звенья, мол. %			Параметры перехода стеклования				
		цис-	транс-	3,4-	$T_g^f, ^\circ\text{C}$	$T_g^{mp}, ^\circ\text{C}$	$T_g^i, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g, \text{град}$	$\Delta C_p, \text{Дж}/(\text{г град})$
1	SVR-20	~100.0	0	0	-67.1 ± 0.1	-65.1 ± 0.1	-63.6 ± 0.1	4.3 ± 0.2	0.45 ± 0.02
2	SVR-3L	~100.0	0	0	-66.7 ± 0.1	-64.4 ± 0.2	-63.2 ± 0.2	4.7 ± 0.2	0.43 ± 0.01
3	RSS	~100.0	0	0	-66.9 ± 0.1	-64.8 ± 0.1	-63.2 ± 0.1	4.3 ± 0.1	0.46 ± 0.01
4	STR-20	~100.0	0	0	-66.7 ± 0.2	-64.4 ± 0.1	-63.2 ± 0.2	4.6 ± 0.2	0.48 ± 0.01
5	STR-20BD	~100.0	0	0	-66.3 ± 0.2	-64.2 ± 0.1	-63.1 ± 0.1	4.4 ± 0.2	0.45 ± 0.01
6	SIR-20	~100.0	0	0	-66.2 ± 0.1	-63.9 ± 0.1	-62.9 ± 0.1	4.4 ± 0.2	0.43 ± 0.02
7	SMR-GP	~100.0	0	0	-66.6 ± 0.2	-64.3 ± 0.1	-62.9 ± 0.1	4.6 ± 0.2	0.46 ± 0.02
8	SIR-20-SFL	~100.0	0	0	-66.4 ± 0	-64.3 ± 0.1	-62.9 ± 0.2	4.4 ± 0.1	0.44 ± 0.01
9	СКИ-3	98.0	1.6	0.4	-66.4 ± 0.1	-64.2 ± 0	-63.2 ± 0.2	4.4 ± 0.1	0.45 ± 0.01
10	(Стерлитамак)	98.1	1.4	0.5	-66.3 ± 0.1	-64.3 ± 0.1	-63.1 ± 0.1	4.2 ± 0.1	0.45 ± 0.01
11	»	97.6	1.7	0.7	-66.4 ± 0.1	-64.3 ± 0.1	-63.1 ± 0.1	4.4 ± 0.1	0.47 ± 0
12	»	97.5	1.8	0.7	-66.6 ± 0.2	-64.4 ± 0.2	-63.1 ± 0.1	4.3 ± 0.2	0.47 ± 0.01
13	»	98.1	1.4	0.5	-66.3 ± 0.2	-64.2 ± 0.1	-63.1 ± 0.1	4.3 ± 0.2	0.43 ± 0.02
14	СКИ-3	97.9	1.5	0.6	-66.7 ± 0.1	-64.6 ± 0.1	-63.3 ± 0.1	4.2 ± 0.2	0.45 ± 0.01
15	(Нижнекамск)	98.3	1.3	0.4	-66.4 ± 0.1	-64.4 ± 0.1	-63.3 ± 0.1	4.0 ± 0.2	0.43 ± 0.01
16	»	98.4	1.2	0.4	-66.5 ± 0.2	-64.5 ± 0.1	-63.3 ± 0.0	4.4 ± 0.2	0.45 ± 0.01
17	»	98.0	1.5	0.5	-66.5 ± 0.1	-64.6 ± 0.1	-63.2 ± 0.2	4.3 ± 0.1	0.45 ± 0.02
18	»	98.1	1.5	0.4	-66.8 ± 0.2	-64.6 ± 0.2	-63.2 ± 0.1	4.2 ± 0.1	0.45 ± 0.01
19	»	98.2	1.3	0.5	-66.7 ± 0.1	-64.9 ± 0.1	-63.2 ± 0.1	4.0 ± 0.2	0.45 ± 0.01
20	»	98.4	1.2	0.4	-66.8 ± 0.1	-64.9 ± 0.1	-63.2 ± 0.1	4.0 ± 0.2	0.45 ± 0.01
21	»	98.3	1.2	0.5	-66.6 ± 0.2	-64.5 ± 0.1	-63.1 ± 0.1	4.0 ± 0.2	0.43 ± 0.01
22	»	98.2	1.3	0.5	-66.5 ± 0.1	-64.5 ± 0.1	-63.1 ± 0.1	4.2 ± 0.1	0.44 ± 0.01
23	»	97.9	1.6	0.5	-66.3 ± 0.1	-64.4 ± 0.1	-63.1 ± 0.1	4.2 ± 0.2	0.43 ± 0.01
24	»	98.2	1.3	0.5	-66.2 ± 0.1	-64.2 ± 0.1	-63.0 ± 0.1	4.4 ± 0.1	0.43 ± 0.02
25	СКИ-3 (Тольятти)	97.7	1.6	0.7	-66.4 ± 0.1	-64.3 ± 0.2	-63.2 ± 0.1	4.1 ± 0.2	0.43 ± 0.01
26	Aldrich-18.214-1	98.2	1.2	0.6	-66.5 ± 0.1	-64.1 ± 0.1	-63.1 ± 0.1	4.4 ± 0.2	0.45 ± 0.02
27	Nipol-JR-2200	98.3	1.2	0.5	-66.4 ± 0.2	-64.4 ± 0.1	-63.1 ± 0.1	4.2 ± 0.2	0.44 ± 0.01
28	Natsyn-2200	98.0	1.4	0.6	-66.3 ± 0.2	-64.1 ± 0.2	-63.1 ± 0.1	3.8 ± 0.2	0.44 ± 0.02
29	СКИ-Gd	98.6	0.3	1.1	-66.4 ± 0.2	-64.3 ± 0.2	-63.1 ± 0.1	4.2 ± 0.1	0.46 ± 0.01
30	»	98.8	0.2	1.0	-66.5 ± 0.4	-64.0 ± 0.1	-63.0 ± 0.1	4.0 ± 0.1	0.46 ± 0.01
31	СКИ-5 (Стерлитамак)	97.7	0.4	1.9	-65.8 ± 0.2	-63.7 ± 0.2	-62.8 ± 0.1	4.2 ± 0.1	0.44 ± 0.01
32	»	97.6	0.4	2.0	-65.6 ± 0.3	-63.4 ± 0.1	-62.7 ± 0.1	4.4 ± 0.1	0.47 ± 0.02
33	»	97.1	0.6	2.3	-65.5 ± 0.2	-63.2 ± 0.1	-62.1 ± 0.2	4.5 ± 0.2	0.45 ± 0.02

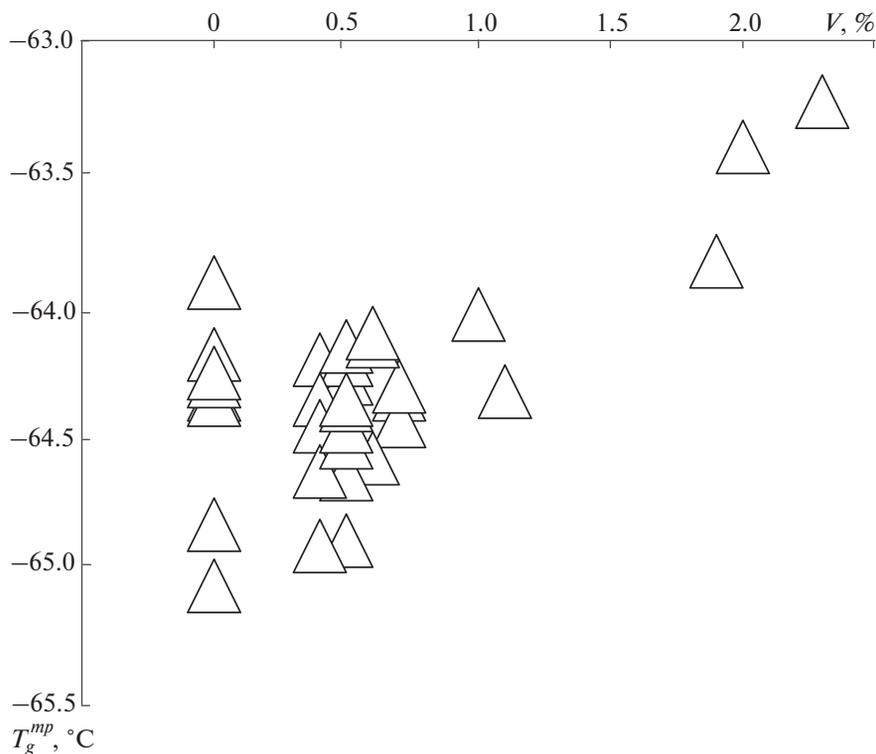


Рис. 1. Температура стеклования  $T_g^{mp}$  изопреновых каучуков, определенная методом ДСК (прибор “Netzsch-DSC-204F1-Phoenix”, 5 град/мин), в зависимости от содержания 3,4-звеньев.

плавления этих веществ лежат в области от  $-108.4$  до  $6.5^\circ\text{C}$  и перекрывают область перехода. Чувствительность по тепловому потоку (коэффициент пропорциональности между площадью пика плавления и энтальпией) линейно уменьшалась при снижении температуры со скоростью  $0.06\%/град$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемые в ряде случаев расхождения литературных и полученных данных (табл. 1 и 2) обусловлены влиянием на  $T_g$  способа калибровки, скорости нагревания, особенностей используемого прибора и других условий эксперимента. В то же время можно указать на близкие результаты недавних исследований [30, 34]. Для большинства случаев определения  $T_g$  случайные погрешности составляют  $0.1$  град, а это на порядок ниже по сравнению с диапазоном изменения  $T_g$  ( $1.5$ – $1.6$  град), позволяя тем самым утверждать, что полученная картина близка к реальной тенденции. При этом следует учесть, что 3,4-звенья с их объемной боковой привеской с двойной связью усиливают межмолекулярные взаимодействия [9, 10, 12, 13]. Данные табл. 2, с учетом влияния 3,4-звеньев на величину  $T_g$ , представлены графической зависимостью на рис. 1. Для всех трех вариантов

определения  $T_g$  характер зависимости одинаковый. Попытка построить зависимость от содержания *цис*-звеньев (или от суммы величин *транс*-и 3,4-звеньев) дает такую же, как и на рис. 1, картину, но смещенную пропорционально величине содержания *транс*-звеньев. Влияние *транс*-звеньев на процесс стеклования СКИ слабое и завуалировано 3,4-звеньями.

При содержании 3,4-звеньев  $\geq 1\%$  величина  $T_g$  начинает повышаться. Но для натурального каучука и “титановых” СКИ, расположенных ниже этого рубежа, прослеживаются две тенденции. Первая из них – ожидаемая, с учетом фактора влияния изомерного состава на  $T_g$ . Совпадают, в пределах погрешности измерений, значения  $T_g$  при различных графических способах определения для пар (2 и 4; 7 и 8; 14 и 17; 16 и 27; 17 и 23; 19 и 20; 23 и 25; 24 и 27; 26 и 28), троек (11, 12 и 25; 10, 13 и 15), четверок (9, 10, 13 и 23; 10, 13, 24 и 27) и даже пятерок (9, 10, 13, 24 и 28; 15, 16, 21, 22 и 27) образцов с одинаковым изомерным составом. Вместе с тем, для других образцов натурального каучука и СКИ с близким изомерным составом можно видеть заметный разброс значений  $T_g$ .

Исследование широкого набора образцов как натурального каучука, так и СКИ позволило выявить случаи, когда значения  $T_g$  для СКИ ниже по

сравнению с натуральным каучуком (табл. 2; рис. 1). Это свидетельствует о том, что натуральный каучук нельзя рассматривать в качестве количественного эталона, соответствующего реперной позиции “полностью (100%) *цис*-полиизопрена”, заведомо имеющего самую низкую  $T_g$  (как это предлагалось в работах [11, 19]).

Одной из причин расхождения значений  $T_g$  для образцов одинакового изомерного состава может быть влияние неполиизопреновых компонентов каучука. В случае СКИ это антиоксидант, антиагломератор, влага, олигомеры, остатки растворителя, мономера, катализатора и дезактиватора, что в сумме составляет не менее 1.5–2.0%. В натуральном каучуке неполиизопреновой части еще больше (5–7%); она представлена липидами, протеинами, углеводами и многими другими веществами [44]. Также в макромолекулах натурального каучука обнаруживаются встроенные эпоксидные, карбонильные и прочие структуры [44, 45]. Содержание этих компонентов зависит от марки, сорта, генома натурального каучука и от климатических условий [46, 47]. Очевидно, состав и содержание неполиизопреновых компонентов в каучуках, полученных в различных условиях, могут отличаться.

Другая возможная причина расхождения значений  $T_g$  для образцов с одинаковым изомерным составом – нарушения пространственной однородности (гомогенности). В СКИ при выделении из полимеризата и сушке образуются пустоты, воздушные пузырьки. Натуральный каучук содержит пустоты и механические примеси. Такие нарушения гомогенности изменяют плотность, теплоемкость и теплопроводность, влияя тем самым на стеклование. Известно о влиянии пустот в полимерах при определении  $T_g$  методами дифференциального термического анализа [48], dilatометрии [49] и термомеханического анализа [50]. Также для пробы с пустотами ухудшается контакт с поверхностью тигля, что искажает результаты измерений [24]. Объем пробы в ДСК меньше по сравнению с другими методами, и можно ожидать большего влияния указанных факторов. В зависимости от условий полимеризации, выделения, сушки и хранения содержание пустот даже в однотипных каучуках может различаться. Итак, неполиизопреновая составляющая и нарушения гомогенности влияют на физические свойства пробы и, следовательно, на стеклование. Поэтому для каучуков с одинаковым изомерным составом, но различными технологией получения и условиями хранения параметры стеклования могут отличаться. Это подтверждают результаты измерений, представленные в данной работе (табл. 2; рис. 1).

Литературные данные, касающиеся роли неполиизопреновой составляющей, противоречивы. Так, D.R. Burfield и K.-L. Lim [17] сообщают, что очистка депротенизированного натурального каучука и СКИ переосаждением из толуола не оказали влияния на  $T_g$ . M.J.R. Loadman [19] утверждает, что  $T_g$  – одинаковые для различных марок натурального каучука и неполиизопреновая составляющая не влияет на величину  $T_g$ . В то же время, Y. Shimomura с соавторами [15] обнаружили, что после экстракции ацетоном образцов гевеи и гваюлы значения  $T_g$  повысились. Измерения D.R. Burfield с соавторами [18], проведенные в таких же условиях, что и ранее [17] для депротенизированного образца натурального каучука, дали более высокое значение  $T_g$ . S. Kawahara с соавторами [23] получили при разных способах обработки натурального каучука разброс для  $T_g$  в пределах градуса.

Изменения теплофизических свойств пробы влияют на наклон касательных к базовым линиям термограммы ДСК. На  $T_g^i$  наклон этих касательных не влияет. Но при графическом определении величин  $T_g^f$  и  $T_g^{mp}$  используются касательные к базовым линиям: в первом случае для определения наклона одной базовой линии, а во втором – обеих. Поэтому влияние неполиизопреновой составляющей и нарушений гомогенности должно расти в ряду:  $T_g^i, T_g^f, T_g^{mp}$ . Данные табл. 2 подтверждают это: разброс значений  $T_g$  для образцов с близким изомерным составом минимален в случае  $T_g^i$ , для величины  $T_g^f$  этот разброс шире, а в случае  $T_g^{mp}$  – максимален.

Сравним разбросы значений  $T_g$  для натурального каучука и группы близких по изомерному составу “титановых” СКИ с содержанием 3,4- и *цис*-звеньев в пределах 0.4–0.5 и 98.2–98.4% соответственно (образцы 15, 16, 19–22, 24 и 27). Если для натурального каучука разбросы в ряду  $T_g^i, T_g^f, T_g^{mp}$  составили 0.7, 0.9 и 1.2 град соответственно, то для СКИ они меньше – 0.3, 0.6 и 0.7 град. Это свидетельствует о большем влиянии на  $T_g$  неполиизопреновой составляющей и нарушении гомогенности в случае натурального каучука по сравнению со СКИ.

Рубеж при содержании 3,4-звеньев  $v \sim 1\%$ , начиная с которого проявляется зависимость  $T_g = f(v)$ , позволяет оценить размер кинетического сегмента. С учетом влияния 3,4-звеньев на межмолекулярное взаимодействие и при допущении четырех степеней свободы это соответствует размеру порядка 20–25 мономерных звеньев. Но такое значение следует воспринимать с оговорками. Во-первых,

зависимость от изомерного состава может компенсироваться влиянием неполиизопреновой части и нарушений гомогенности. Во-вторых, для изопреновых каучуков даже при 60–70 звеньях между сшивками  $T_g$  заметно (на 10 град) выше по сравнению с несшитым каучуком [51]. Поэтому размер сегмента в 20–25 звеньев необходимо воспринимать как минимальную возможную величину.

Случайная погрешность определения  $\Delta T_g$  выше по сравнению с  $T_g$  и находится на уровне 0.2 град (табл. 2). Этого следовало ожидать, учитывая необходимость определения  $T_g^e$  и  $T_g^f$ , и, соответственно, больших графических построений. Переходы в случае натурального каучука несколько шире по сравнению с СКИ, что можно объяснить повышенным содержанием неполиизопреновой составляющей. Зависимости  $\Delta T_g$  от изомерного состава СКИ не наблюдается.

Величина  $\Delta T_g$  обозначает температурную область в окрестности  $T_g$ , где резко изменяются физические свойства (в методе ДСК – теплоемкость). В показатель  $\Delta T_g$  вносит (наряду с условиями эксперимента ДСК) свой вклад величина  $\delta T_g$ , имеющая “...смысл полосы температуры, в которой действительно происходит стеклование...” [7]. Соотношение между этими величинами предлагается в виде [17, 52]:

$$\delta T_g = \Delta T_g / 2, \quad (1)$$

но в других работах [53] предполагается, что полосу  $\delta T_g$  уже:

$$\delta T_g = 0.68 \Delta T_g / 2.5 \quad (2)$$

Для величины  $\delta T_g$  по результатам табл. 2 формула (1) дает 1.9–2.4 град, а формула (2) 1.0–1.3 град. Сравним эти значения с расчетными, полученными на основе теоретических представлений о стекловании [7]. Так, из соотношения  $\delta T_g = C_2 / C_1$ , где эмпирические параметры  $C_2$  и  $C_1$  уравнения Вильямса–Ландела–Ферри приняты для *цис*-полиизопрена равными 54 и 38 соответственно, получается значение 1.4 град. Для модели делокализованных атомов в обзоре [7] приводится соотношение  $\delta T_g = f_g T_g / \ln(1/f_g)$ , где доля флуктуационного объема, замороженного при стекловании, для *цис*-полиизопрена указана как  $f_g = 0.026$ . Для величин  $T_g^i$  и  $T_g^{mp}$ , указанных в табл. 2, это дает значения  $\delta T_g$  в диапазоне 1.48–1.50 град. Видно, что расчетные значения близки к экспериментальным, выведенным для данных табл. 2 по формулам (1) и (2).

Значения  $\Delta C_p$  в табл. 2 варьируются в пределах 0.430–0.480 Дж/(г град), что согласуется с литературными данными ДСК [17] и адиабатической калориметрии [54–57]. В то же время, необходимо

указать на расхождение с результатами ДСК [24, 30]. Здесь надо учесть детали определения  $\Delta C_p$  по термограмме ДСК. В настоящей работе были использованы точки пересечения вертикали, проведенной через температуру  $T_g^{mp}$ , с экстраполированными базовыми линиями. Авторы работ [24, 30] применяли другие методики. Так, А.К. Sircar с соавторами [24] определяли  $\Delta C_p$  без экстраполяции базовых линий; М. Huang с соавторами [30] в качестве второй точки выбрали вершину релаксационного пика. В обоих этих случаях значение  $\Delta C_p$  завышается.

При средней погрешности 0.013 Дж/(г град) разброс для  $\Delta C_p$  составил 0.050 Дж/(г град). Но зависимости  $\Delta C_p$  от изомерного состава не наблюдается. Можно предположить две причины этого. С одной стороны, изменение количества структурных дефектов цепи может оказаться недостаточным для влияния на возможные вклады в  $\Delta C_p$ . С другой стороны, картина влияния структурных дефектов может “смазываться”, в силу графического способа определения  $\Delta C_p$ , эффектом неполиизопреновой составляющей и нарушений гомогенности образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для широкого набора образцов натурального каучука и СКИ методом ДСК при скорости нагревания 5 град/мин определены значения  $T_g$ ,  $\Delta T_g$  и  $\Delta C_p$ .

В ряде случаев для каучуков СКИ с близким изомерным составом прослеживается разница значений  $T_g$ . Это может быть обусловлено влиянием условий полимеризации и хранения каучуков. Разброс значений температуры перехода в изученных марках натурального каучука достигает 1.2 град, что на порядок больше случайной погрешности. Для некоторых образцов натурального каучука значения  $T_g$  оказались выше, чем для СКИ. Поэтому рассматривать натуральный каучук как “полностью *цис*-полиизопрен с самым низким значением  $T_g$ ” при исследовании зависимости  $T_g$  от изомерного состава некорректно.

Зависимость  $T_g$  от содержания 3,4-звеньев начинает проявляться с рубежа примерно 1%, что позволяет, с учетом влияния межмолекулярных взаимодействий на стеклование, оценить минимальный размер кинетического сегмента величиной порядка 20–25 звеньев. Такой размер кинетического сегмента необходимо учитывать при модификации СКИ введением в цепь макромолекулы новых структурных единиц.

Зависимости для  $\Delta T_g$  и  $\Delta C_p$  от изомерного состава каучука не выявлено. Разброс значений этих величин для изученных образцов как СКИ,

так и натурального каучука можно объяснить влиянием неполиизопреновой составляющей и нарушением гомогенности.

Авторы признательны И.Ш. Насырову (ОАО “Синтезкаучук”, Стерлитамак) и В.Н. Борисенко (ПАО “Нижнекамскнефтехим”) за любезно предоставленные образцы каучуков, а также С.В. Ефимову (Казанский федеральный университет) за съемку спектров ЯМР.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roland C.M. // *Rubb. Chem. Technol.* 2012. V. 85. № 3. P. 313.
- Tropin T.V., Schmelzer J.W.P., Aksenov U.L. // *Adv. Phys. Sci.* 2016. V. 59. № 1. P. 42.
- Askadskii A.A., Matseevich T.A., Markov V.A. // *Polymer Science A.* 2016. V. 58. № 4. P. 506.
- White R.P., Lipson J.E.G. // *Macromolecules.* 2016. V. 49. № 11. P. 3987.
- Ren Y., Li Y., Li L. // *Chin. J. Polym. Sci.* 2017. V. 35. № 11. P. 1415.
- Torregrosa Cabanilles C., Molina-Mateo J., Sabater i Serra R., Meseguer-Dueñas J.M., Gómez Ribelles J.L. // *Phys. Rev. E.* 2018. V. 97. № 6. P. 062605.
- Sanditov D.S., Ojovan M.I. // *Adv. Phys. Sci.* 2019. V. 189. № 2. P. 113.
- McKenna G.B. // *Rubb. Chem. Technol.* 2020. V. 93. № 1. P. 79.
- Widmaier J.M., Meyer G.C. // *Macromolecules.* 1981. V. 14. № 2. P. 450.
- Widmaier J.M., Meyer G.C. // *Rubb. Chem. Technol.* 1981. V. 54. № 5. P. 940.
- Kow C., Morton M., Fetters L.J., Hadjichristidis N. // *Rubb. Chem. Technol.* 1982. V. 55. № 2. P. 245.
- Gotro J.T., Graessley W.W. // *Macromolecules.* 1984. V. 17. № 12. P. 2767.
- Groenewoud W.M. *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis.* Amsterdam: Elsevier, 2001.
- Zhou Zh.L., Eisenberg A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1982. V. 27. № 2. P. 657.
- Shimomura Y., White J.L., Spruiell J.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1982. V. 27. № 9. P. 3553.
- Davies C.K.L., Wolfe S.V., Gelling I.R., Thomas A.G. // *Polymer.* 1983. V. 24. № 1. P. 107.
- Burfield D.R., Lim K.-L. // *Macromolecules.* 1983. V. 16. № 7. P. 1170.
- Burfield D.R., Lim K.-L., Law K.-S., Ng S. // *Polymer.* 1984. V. 25. № 7. P. 995.
- Loadman M.J.R. // *J. Therm. Anal.* 1985. V. 30. № 4. P. 929.
- De la Batie R.D., Lauprêtre F., Monnerie L. // *Macromolecules.* 1989. V. 22. № 1. P. 122.
- Bahani M., Lauprêtre F., Monnerie L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1995. V. 33. № 2. P. 167.
- Klopffer M.-E., Bokobza L., Monnerie L. // *Polymer.* 1998. V. 39. № 15. P. 3445.
- Kawahara S., Kakubo T., Suzuki M., Tanaka Y. // *Rubb. Chem. Technol.* 1999. V. 72. № 1. P. 174.
- Sircar A.K., Galaska M.L., Rodrigues S., Chartoff R.P. // *Rubb. Chem. Technol.* 1999. V. 72. № 3. P. 513.
- Hinchiranan N., Charmondusit K., Prasassarakich P., Rempel G.L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. № 5. P. 4219.
- Martins M.A., Moreno R.M.B., McMahan C.M., Brichta J.L., Gouçalves P. de S., Mattoso L.H.C. // *Thermochim. Acta.* 2008. V. 474. № 1–2. P. 62.
- Zhao J., Zhu H., Wu Y., Zhou W., Wu G., Xu R. // *Chin. J. Polym. Sci.* 2010. V. 28. № 4. P. 474.
- Makhiyanov N., Akhmetov I.G., Vagizov A.M. // *Polymer Science A.* 2012. V. 54. № 12. P. 942.
- Galimberti M., Musto S., Barbera V., Cipoletti V. // *Rubber World.* 2014. V. 251. № 2. P. 31.
- Huang M., Tunnicliffe L.B., Thomas A.G., Busfield J.J.C. // *Eur. Polym. J.* 2015. V. 67. P. 232.
- Wang Zh., Wen Zh., Li X., Yu J., Liu X. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 1. P. 44357.
- Daniele S., Mariconda A., Guerra G., Longo P., Giannini L. // *Polymer.* 2017. V. 130. P. 143.
- Saha S., Bhowmick A.K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 18. P. 47457.
- Picken J., Martin P.J. // *Rubb. World.* 2019. V. 261. № 2. P. 26.
- Makhiyanov N. // *Polymer Science A.* 2017. V. 59. № 2. P. 269.
- Ray G.J., Szabo C.M. // *eMagRes.* 2013. V. 2. № 2. P. 193.
- Chinai S.N., Scherer P.C., Bondurant C.W., Levi D.W. // *J. Polym. Sci.* 1956. V. 22. № 102. P. 527.
- Corbin N., Prud'homme J. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1977. V. 15. № 11. P. 1937.
- Tarachiwin L., Tanaka Y., Sakdapipanich J. // *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2005. V. 58. № 3. P. 115.
- Boese D., Kremer F. // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 3. P. 829.
- ASTM E1356–08 (Reapproved–2014). *Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry.*
- DIN 53765. *Testing of Plastics and Elastomers; Thermal Analysis, DSC Method* // German Institute for Standardization, 1994.
- ISO 11357–2:2013(E). *Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Part 2: Determination of Glass Transition Temperature and Glass Transition Step Height.*
- Sakdapipanich J.T., Rojruthai P. // *Biotechnology – molecular studies and novel applications for improved quality of human life* / Ed. by R. Sammour, Rijeka: INTECH, Croatia, 2012. P. 213.
- Thuong N.T., Nghia P.T., Kawahara S. // *Vietnam J. Chem., Internat. Ed.* 2016. V. 54. № 4. P. 483.
- Rolere S., Liengprayoon S., Vaysse L., Sainte-Beuve J., Bonfils F. // *Polym. Test.* 2015. V. 43. P. 83.
- Giraldo-Vásquez D.H., Velásquez-Restrepo S.M. // *Revista DYNA.* 2017. V. 84. № 203. P. 80.

48. *Dannis M.L.* // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. № 1. P. 231.
49. *Pedemonte E., Bianchi U.* // Rubb. Chem. Technol. 1965. V. 38. № 2. P. 347.
50. *Тейтельбаум Б.Я.* Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
51. *Vicerano J., Sammler R.L., Carriere C.J., Seitz J.T.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1996. V. 34. № 13. P. 2247.
52. *Янчевский Л.К., Шут Н.И., Лазоренко М.В., Левандовский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1990. V. 32. № 2. С. 307.
53. *Hempel E., Hempel G., Hensel A., Schick C., Donth E.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 11. P. 2460.
54. *Bekkedahl N., Matheson H.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1935. V. 15. № 5. P. 503.
55. *Bekkedahl N., Matheson H.* // Rubb. Chem. Techn. 1936. V. 9. № 2. P. 264.
56. *Johnston W.V., Shen M.* // J. Polym. Sci. A. 1969. V. 7. № 11. P. 1983.
57. *Chang S.S., Bestul A.B.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. A. 1971. V. 75. № 2. P. 113.