

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ГУТТАПЕРЧИ**

B. A. Каргин, T. И. Соголова, B. И. Айходжаев

В последнее время изучению физико-механических свойств кристаллических полимеров посвящается большое количество работ [1—7]. В некоторых из них показано, что возникновение пространственных связей приводит к уменьшению скорости кристаллизации [8], распаду кристаллических областей [9] и изменению механических свойств [10]. В более ранней работе Фуллер [11] пришел к выводу, что введение связанной серы путем вулканизации не вызывает изменения структуры кристаллических областей гуттаперчи.

Однако до настоящего времени в литературе нет данных, устанавливающих влияние пространственных связей на природу кристаллических областей полимера. Поэтому в данной работе мы задались целью выяснить влияния пространственных связей на температуру плавления, температуру дезориентации кристаллов* и на механические свойства кристаллического полимера. Объектом для исследования мы избрали гуттаперчу, которая может легко структурироваться из-за наличия двойных связей.

Подготовка образцов и методы исследования механических свойств изложены в предыдущей нашей работе [12].

Температуру плавления образцов определяли структурным методом. Рентгенограммы при повышенных температурах снимали на универсальной рентгеновской установке УРС-70. Нагрев образцов осуществляли в специальной печке.

Температуру образцов контролировали термопарой (меди — константан). Точность в измерении температуры составляла $\pm 1^\circ$, время экспозиции — 10 часов. Определение структуры и измерение механических свойств проводили при 20° .

На рисунке приведены температуры плавления и дезориентации кристаллов, а также модуль упругости, прочность и напряжение рекристаллизации гуттаперчи в зависимости от содержания связанной серы. Из рисунка ясно, что по мере увеличения содержания связанной серы, а следовательно, и поперечных связей, наблюдается незначительное уменьшение температуры плавления кристаллов гуттаперчи (с 68° у исходной до 63° у гуттаперчи, содержащей 3,1% связанной серы), в то время как температура дезориентации кристаллов падает быстрее (с 55° у исходной до 40° у гуттаперчи, содержащей 3,1% связанной серы).

Поскольку наличие пространственных связей, соответствующее 3,1% связанной серы, незначительно уменьшает температуру плавления кристаллов, можно предположить, что при наличии такого количества попе-

* Температуру дезориентации кристаллов определяли следующим образом: образцы гуттаперчи были максимально растянуты (при 20°), затем их в свободном состоянии прогревали 30 мин. при $25; 30; 35; 40; 45; 50$ и 55°C и охлаждали. Наличие ориентации после такой процедуры выявляли структурным методом. Температура прогрева, при которой происходит полное исчезновение ориентации, называется температурой дезориентации кристаллов и обозначается $T_{\text{дезор}}$.

речных связей характер междомолекулярного взаимодействия и условия проявления гибкости цепей гуттаперчи изменяются незначительно, а уменьшение регулярности в расположении молекулярных цепей практически не сказывается на свойствах кристаллических областей и таким образом природа кристаллических областей гуттаперчи практически сохраняется. Такое предположение вполне согласуется с работой Фуллера, который обнаружил, что при вулканизации гуттаперчи строение кристаллических областей полностью сохраняется [11].

Небольшое уменьшение температуры плавления при вулканизации, по-видимому, связано с возникновением дополнительных внутренних напряжений при наличии пространственных связей.

Как показано в других работах [13], возникновение внутренних напряжений в цепи снижает температуру плавления кристаллов.

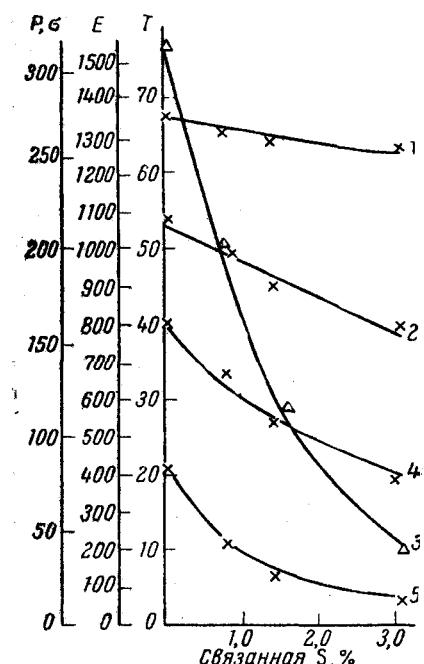
Сравнение кривых 1 и 2 рисунка приводит к выводу, что полное плавление кристаллов исходной гуттаперчи происходит при 68° , а температура дезориентации составляет 53° . Однако, как было установлено раньше [12], ориентация кристаллов исходной растянутой гуттаперчи исчезает только после полного плавления кристаллов. Это противоречие устраняется, если предположить, что кристаллическая гуттаперча, находящаяся в β -форме (т. пл. 53°), во время прогрева в печке переходит в α -форму (т. пл. 68°). Такое предположение подтверждается работой [14], в которой показано, что в области температур от 63 до 65° наблюдается резкое уменьшение удельного объема расплава гуттаперчи, связанное с образованием кристаллической α -гуттаперчи.

Из рисунка следует также, что по мере увеличения содержания связанной серы резко уменьшаются модуль упругости, прочность и напряжение рекристаллизации.

Как показали предыдущие работы [1, 2] двух авторов данной статьи, значения прочности, напряжения рекристаллизации и модуля упругости зависят как от природы молекул кристаллических полимеров, так и от количества кристаллических областей полимеров. Поскольку природа кристаллических областей гуттаперчи при возникновении пространственных связей практически не изменяется, резкое уменьшение прочности, модуля упругости и напряжения рекристаллизации связано, по-видимому, с уменьшением количества кристаллических областей гуттаперчи.

Как было предположено раньше [12, 15], возникновение пространственных связей ведет к уменьшению регулярности в расположении молекулярных цепей и к ограничению условий проявления гибкости молекул, и, таким образом, препятствует образованию кристаллических областей. Такое предположение находится в полном согласии с данными работ [16, 17], в которых установлено, что по мере разветвления полиэтилена снижается модуль упругости и прочность, тогда как температура плавления кристаллов полиэтилена при этом практически сохраняется [18].

Таким образом, приведенные данные показывают, что при возникно-



Изменение структуры и механических свойств гуттаперчи в зависимости от содержания связанной серы:

R , σ — прочность и напряжение рекристаллизации в $\text{кг}/\text{см}^2$; E — модуль упругости в $\text{кг}/\text{см}^2$; T — температура плавления и дезориентации кристаллов, в $^\circ\text{C}$

зий практически не изменяется, резкое уменьшение прочности, модуля упругости и напряжения рекристаллизации связано, по-видимому, с уменьшением количества кристаллических областей гуттаперчи. Как было предположено раньше [12, 15], возникновение пространственных связей ведет к уменьшению регулярности в расположении молекулярных цепей и к ограничению условий проявления гибкости молекул, и, таким образом, препятствует образованию кристаллических областей. Такое предположение находится в полном согласии с данными работ [16, 17], в которых установлено, что по мере разветвления полиэтилена снижается модуль упругости и прочность, тогда как температура плавления кристаллов полиэтилена при этом практически сохраняется [18].

Таким образом, приведенные данные показывают, что при возникно-

вении пространственных связей происходит значительное изменение ряда свойств гуттаперчи, связанное с уменьшением количества кристаллических областей.

Выводы

1. Исследованы зависимости температуры плавления, температуры дезориентации и механических свойств гуттаперчи от содержания связанный серы.

2. Возникновение пространственных связей (соответствующих содержанию связанный серы до 3,1%) не приводит к значительному изменению температуры плавления кристаллов гуттаперчи.

3. Температура дезориентации ориентированных кристаллов гуттаперчи заметно уменьшается с увеличением содержания пространственных связей.

4. При возникновении пространственных связей в гуттаперче наблюдается резкое уменьшение прочности, модуля упругости и напряжения рекристаллизации, что, по-видимому, связано с значительным уменьшением количества кристаллических областей гуттаперчи.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 X 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1208, 1213, 1325, 1953.
2. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953.
3. W. H. C harothe r s, J. W. Hill, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1379, 1932.
4. W. R. B ryant, J. Polymer Sci., 2, 547, 1947.
5. В. А. К аргин, Т. В. Г атова ская, Ж. физ. химии, 29, 889, 1955.
6. В. А. К аргин, Т. В. Г атова ская, Докл. АН СССР, 99, 1037, 1954.
7. В. А. К аргин, Г. С. М аркова, Ж. физ. химии, 27, 1236, 1525, 1953.
8. A. W. G ent, J. Polymer. Sci., 18, 321, 1955.
9. В. Л. К арпов, Б. И. З в ерев, Сб. работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 215.
10. R. M. Barr e g, J. Skurrow, J. Polymer Sci., 4, 549, 564, 1948.
11. C. W. Full er, Ind. Eng. Chem., 28, 407, 1936.
12. Т. И. С оголова, Б. И. А йх оджаев, В. А. К аргин, Ж. физ. химии, 31, 2340, 1957.
13. А. П. А лександров, Тр. I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, 1945; В. А. К аргин, Г. Л. С лонимский, Успехи химии, 24, 785, 1955.
14. C. Schlesinger, J. Polymer Sci., 11, 307, 1953.
15. Б. И. А йх оджаев, Т. И. С оголова, В. А. К аргин, Ж. физ. химии, 31, 2551, 1957.
16. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Ж. физ. химии, 29, 469, 1955.
17. C. A. S perati, W. A. Franta, W. H. Stockweather, J. Amer. chem. Soc., 75, 6127, 1953.
18. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. A, 218, 245, 1953.

THE EFFECT OF STRUCTURATION ON THE CRYSTALLINE STATE OF GUTTA-PERCHA

B. A. Kargin, T. I. Sogolova, B. I. Aikhodzhaev

Summary

The change in the melting temperature, temperature of disorientation and the mechanical properties of gutta-percha have been studied with respect to the bound sulfur content.

Increase in bound sulfur (up to 3.1%) has been shown to change the melting temperature of the crystals insignificantly, but to have a marked effect on the temperature of disorientation of oriented crystals.

Structuration leading to decrease in the elasticity modulus and the recrystallization stress, is evidently associated with decrease in the degree of crystallization of the gutta-percha.