

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 3

УДК 678.763 : 678.01 : 53

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ КАУЧУКА «НАИРИТ» ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Н. М. Коарян, Ю. А. Рапян, П. А. Безиргянян

Как известно, основные физические свойства каучуков определяются их структурой. Большое научное и прикладное значение имеет исследование структуры каучука в зависимости от температуры полимеризации исходного мономера. В частности, физические свойства каучуков сильно зависят от соотношения в нем кристаллической и аморфной фаз. Так как, с одной стороны, физические свойства каучука зависят от его степени кристалличности, а с другой — степень кристалличности связана с условиями полимеризации, следовательно, точное определение соотношения кристаллической и аморфной фаз является одним из необходимых условий для получения каучуков с заранее заданными физическими свойствами.

Однако прежде чем приступить к определению содержания кристаллической и аморфной фаз, необходимо исследовать зависимость рентгеновской дифракционной картины и, вообще, структуры каучука от температуры полимеризации.

В работе были исследованы пять видов каучука Наирит, полученные полимеризацией при 0, 15, 35, 55 и 75°. Из каждого каучука в одинаковых условиях было изготовлено несколько образцов, и строго соблюдена их одинаковая толщина во избежание изменения дифракционной картины [1]. Для каждого образца были получены рентгеновские снимки при комнатной и повышенной температурах, а также в свободном и растянутом состояниях (при комнатной и повышенных температурах). Снимки были получены как для свежих, так и для старых образцов.

Рентгенограммы, полученные при комнатной температуре. Как показывает рентгеновская дифракционная картина, полученная при комнатной температуре (рис. 1, а, см. вклейку к стр. 496), Наирит, полученный полимеризацией при 0°, обладает высокой кристалличностью. На рентгенограмме получаются шесть резко выраженных колец и диффузное гало слабой интенсивности (особенно интенсивности линии 2, 5 и 6).

На рис. 2 дана схема дифракционной картины, соответствующей истинной картине, полученной при 0°. Для удобства дифракционные линии схемы пронумерованы. Как показывают расчеты, дифракционная линия 5а является K_{β} -линией соответствующего излучения, а линия 6 — K_{α} . Межплоскостные расстояния для образца Наирит, полученного при 0°: линии 1—6 (см. рис. 2) будут соответственно: 4,78; 4,37; 3,94; 3,27; 2,78; K_{β} -линия; 2,02.

Дифракционная картина Наирита, полученного при 15° (рис. 1, б), при комнатной температуре имеет хорошо выраженную кристалличность. Но в этой дифракционной картине отсутствует линия 6 и интенсивности линий 1—5, которым теперь соответствуют межплоскостные расстояния

4,88; 4,38; 4,02; 3,32 и 2,74 Å, малы по сравнению с интенсивностями соответствующих линий образца, синтезированного при 0°.

При комнатной температуре рентгеновская дифракционная картина только что приготовленного образца Наирит, полученного при 35°, имеет нечетко выраженные дифракционные линии. Дифракционная картина получает вид, показанный на рис. 1, в только тогда, когда образец хранился при комнатной температуре ~10—12 дней. И все-таки дифракцион-

ные линии, полученные для этого образца, имеют слабую интенсивность, а диффузное гало, которое выражает аморфную фазу, более интенсивно. В этом случае также появляются только первые пять линий, которым соответствуют теперь межплоскостные расстояния 4,94; 4,47; 4,11; 3,75 и 3,24 Å соответственно.

При комнатной температуре рентгеновские дифракционные картины, полученные для образца каучука, полученного полимеризацией при 55° (рис. 1, г), и для образца, синтезированного при 75°, ничем не отличаются друг от друга (дана только рентгенограмма первого). В этих дифракционных картинах заметны только два диффузных кольца. Как видно из рентгенограмм, на тех местах, где образцы Наирита, полученные при 0, 15 и 35°, кольца с мало отличающимися межплоскостными расстояниями (линии 1—3), здесь получилось только одно диффузное кольцо.

Рис. 2. Схема дифракционной картины Наирита, полученного полимеризацией при 0° (1—6 — линии рентгенограммы)

давали три дифракционных кольца с мало отличающимися межплоскостными расстояниями (линии 1—3), здесь получилось только одно диффузное кольцо.

Рентгенограммы, полученные при высоких температурах. Когда нерастянутый образец каучука Наирит, синтезированного при 0°, нагревали до 50°, то первые три дифракционные линии начинали сливаться в одну. При 55° слияние этих линий усиливается, а при 60° они сливаются полностью (рис. 1, а). Исчезает линия 4, а линии 5 и 6 остаются без изменения. Дальнейшее повышение температуры (до 65°) также не вносит изменений в дифракционную картину.

У образца каучука, полученного полимеризацией при 15°, начинается слияние линий 1—3 при нагревании до 45°. При 50° это слияние усиливается, а интенсивность остальных линий (4 и 5) значительно уменьшается: при 55° вместо линий 1—3 получается диффузное гало (рис. 1, г) и исчезают линии 4 и 5.

Образец каучука, синтезированного при 35°, при 40° дает дифракционную картину, на которой видно слияние линий 1—3. При 45° это слияние усиливается, а интенсивность остальных линий (4 и 5) понижается. Когда температура достигает 50°, вместо первых трех линий получается диффузное гало, а остальные линии исчезают.

Как уже отмечено, образцы каучука Наирит, полученного при 55° (рис. 1, г) и 75°, дают только одно диффузное гало и повышение температуры не влияет на вид дифракционной картины. Высокотемпературные исследования проводили при помощи камеры, описанной в [2].

Рентгенограммы, полученные от растянутых образцов при комнатной температуре. Если образец каучука Наирит, синтезированного при 0°, вытянуть при комнатной температуре на ~200—250%, то на рентгеновской дифракционной картине замечается возникновение отдельных интенсивных рефлексов (рис. 1, е), означающее начало ориентации кристаллических областей образца. При возрастании растягивающих сил возрастает и интенсивность этих рефлексов, а четкая текстур-рентгенограмма получается при растягивании образца до 800% (рис. 1, ж).

Если образец растянуть до 250% и сейчас же удалить растягиваю-

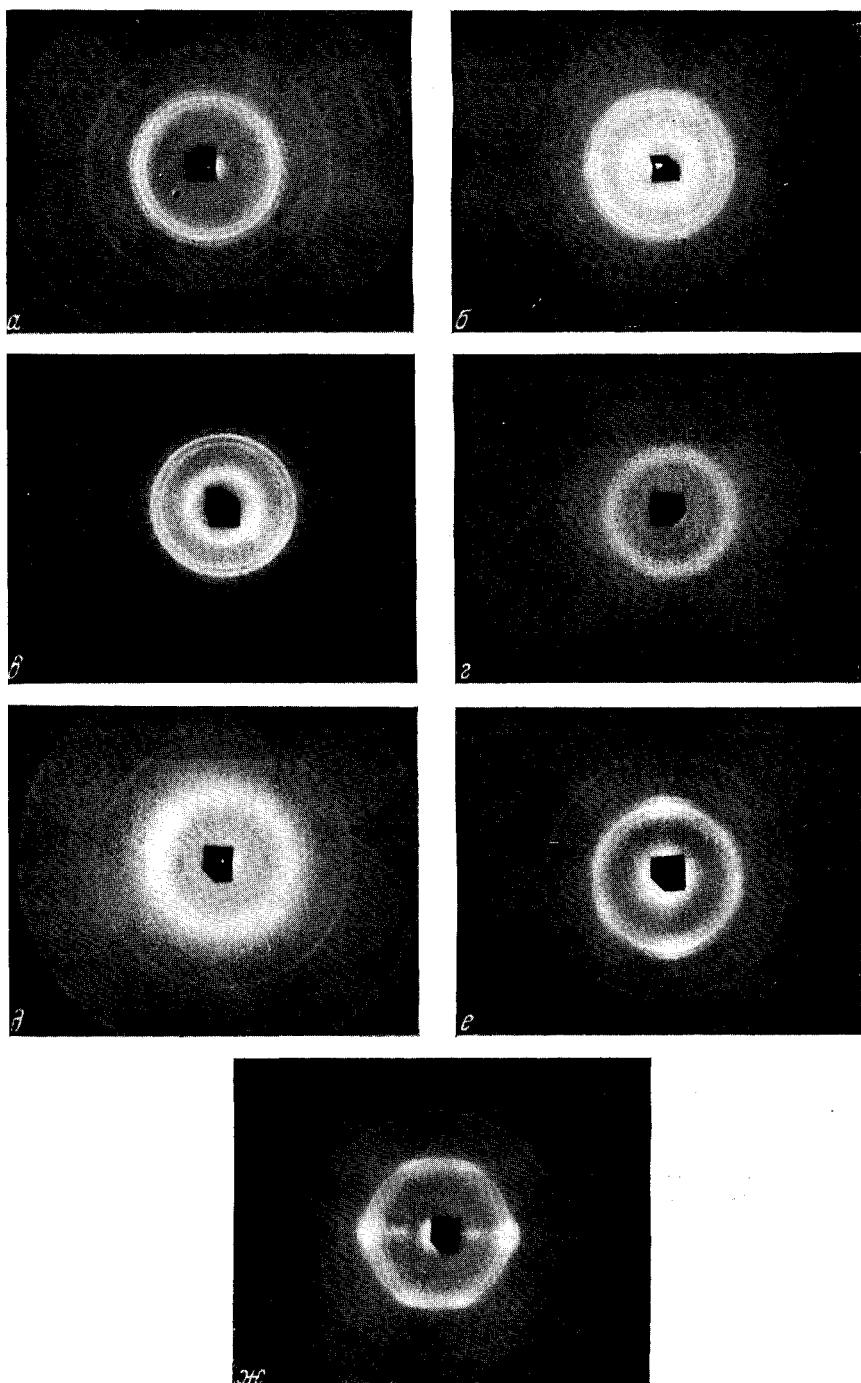


Рис. 1. Дифракционная картина Кальцита, полученного полимеризацией при температурах:

a — 0°; *b* — 15°; *c* — 35°; *d* — 55°; *e* — 0° и нагреватого до 60°; *f* — 0° и растянутого при комнатной температуре до 200—250%; *g* — 0° и растянутого при комнатной температуре до 800%.

щие силы, то остаточного напряжения не остается. Это подтверждается тем, что на рентгеновской дифракционной картине не возникает отдельных рефлексов. А при сохранении растянутого (до 250%) образца в растянутом состоянии в течение одного дня возникает остаточное напряжение и на рентгенограмме получаются уже описанные рефлексы.

Образец каучука Наирит, полученного при 15°, отличается от образца, синтезированного при 0°, тем, что здесь отдельные рефлексы возникают только тогда, когда растягивание достигает 300—350%, а четкая текстур-рентгенограмма получается при 900%-ном растяжении.

Рентгеновская дифракционная картина, полученная при комнатной температуре от образца, полимеризованного при 35° и растянутого до 400%, характеризуется тем, что это удлинение является пределом для возникновения текстур-рентгенограммы. Отмеченный образец дает четкую текстур-рентгенограмму при растяжении до 950%.

Растягивание образца, синтезированного при 55°, до 1000% не вносит изменения в дифракционную картину (рентгеновская картина остается прежней (рис. 1, г). При растягивании образца до 1400% второе диффузное кольцо расщепляется на три части, которые имеют очень слабые интенсивности. Образец, полученный при 75°, вообще не дает текстур-рентгенограммы. Даже при растяжении до 1600% (при котором образец разрывается), не удалось получить текстур-рентгенограммы. Снимки от растянутых образцов были получены при помощи камеры, описанной в [2].

Рентгенограммы, полученные от растянутых образцов при высоких температурах. Когда образец каучука Наирит, синтезированного при 0° и растянутого до 800%, нагревали до 50°, то первые три рефлекса начинают сливаться в один. При дальнейшем повышении температуры слияние этих линий усиливается, а при 60° они сливаются полностью. Нагретый до 60° образец при комнатной температуре дает картину, подобную картине нерастянутого и ненагретого образца, т. е. получаются резко выраженные дифракционные кольца (рис. 1, а).

Аналогичные опыты с образцами, синтезированными при 15 и 35°, дают ту же закономерность, отличающуюся только тем, что для восстановления исходной картины образца, полученного при 15°, понадобилось 10—12 дней, а для образца, полученного при 35°, — 18—20 дней.

Обсуждение результатов

Исследуя рентгеновские снимки, полученные при комнатной температуре для образцов Наирита, синтезированных при 0, 15, 35, 55, 75°, можно отметить следующее.

1. По мере повышения температуры полимеризации кристалличность Наирита понижается. Это можно объяснить тем, что при повышении температуры полимеризации увеличивается разветвленность молекул [3, 4], затрудняется их ориентация и понижается кристалличность.

2. Повышение температуры полимеризации приводит к увеличению межплоскостных расстояний Наирита (см. ниже), что вполне соответствует литературным данным. Действительно, как известно [5], для некоторых высокомолекулярных соединений установлено, что с повышением разветвленности возрастают размеры элементарных ячеек.

3. С повышением температуры полимеризации наряду с понижением степени кристалличности исчезают некоторые дифракционные линии, характеризующие кристаллическую фазу, что, вероятно, объясняется уменьшением размеров и совершенством кристаллических областей с повышением температур полимеризации. Так, например, от образцов, синтезированных при 0 и 5°, на дифракционных картинах получаются шесть различных линий (рис. 1, а), характеризующих кристаллическую фазу. На рентгенограммах образцов, синтезированных при 15 и 35°, отсут-

ствует последняя линия, а линия 5 теряет часть своей интенсивности (рис. 2 и 1, б). На рентгенограммах образцов, синтезированных при 55 и 75°, отсутствуют последние линии, а первые три линии сливаются в одну из-за уменьшения размеров и понижения совершенства кристаллических областей.

Рентгенограммы, полученные при высоких температурах, показывают, что с повышением температуры полимеризации понижается температура плавления кристаллов. Это можно объяснить тем, что у образцов, синтезированных при высоких температурах, размеры кристаллических областей малы, и поэтому эти кристаллики плавятся при сравнительно низких температурах.

Исследования рентгенограмм, полученных от растянутых образцов, при комнатной температуре показывают, что: 1) с повышением температуры полимеризации возрастает минимальный предел растягивания, при котором начинает возникать текстуррентгенограмма; 2) с повышением температуры полимеризации возрастает максимальный предел растягивания, при котором получается четкая текстуррентгенограмма. Понятно, факты, приведенные в этих двух пунктах, можно объяснить увеличением разветвленности молекул с повышением температуры полимеризации.

Рентгенограммы растянутых образцов, полученных при высоких температурах, показывают, что когда растянутые образцы нагревают до температуры плавления (причем исчезают все линии, характеризующие кристаллическую фазу) и после этого понижают температуру до комнатной, у образцов, полученных полимеризацией при 0 и 5°, немедленно восстанавливаются прежние рентгенограммы нерастянутого состояния (рис. 1, а). У образцов, синтезированных при 15 и 35°, это восстановление происходит в течение 12—13 и 18—20 суток соответственно.

Это означает, что у образцов, полученных полимеризацией при высоких температурах, кристаллизация происходит гораздо медленнее, чем у образцов, синтезированных при более низких температурах.

Авторы выражают глубокую благодарность Н. Г. Карапетяну и И. С. Башнякову за проявление интереса к этой работе и любезное представление образцов Наирита для исследований.

Выводы

1. Исследованы рентгенограммы, полученные при комнатной и повышенных температурах для образцов (нерастянутых и растянутых), синтезированных при 0, 15, 35, 55 и 75°.
2. По мере повышения температуры полимеризации поникаются кристалличность и температура плавления кристаллов Наирита.
3. Повышение температуры полимеризации приводит к уменьшению размеров и степени совершенства кристаллических областей, а также к увеличению межплоскостных расстояний.
4. С повышением температуры полимеризации возрастают минимальные и максимальные пределы растягивания, при которых начинают возникать текстуррентгенограммы.
5. У образцов, синтезированных при высоких температурах, кристаллизация происходит гораздо медленнее, чем у образцов, полученных при более низких температурах.
6. С повышением температуры полимеризации увеличивается разветвленность молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Коcharян, Ю. А. Рапян, П. А. Безирганин, Докл. АН АрмССР, **41**, 216, 1965.
 2. Ю. А. Рапян, Сб. статей Ереванского гос. ун-та, 1965, № 2, стр. 139.
 3. C. B. Bann, Polythene, Renfrow, London — New York, 1960.
 4. R. B. Richards, J. Appl. Chem., **1**, 170, 1951.
 5. E. R. Walter, F. P. Reding, J. Polymer Sci., **21**, 561, 1951.
-

THE DEPENDENCE OF STRUCTURE OF «NAIRIT» RUBBER ON POLYMERIZATION TEMPERATURE

N. M. Kocharyan, Yu. A. Rapyan, P. A. Bezirganyan

S u m m a r y

It have been studied samples of Nairit rubber obtained by polymerization at 0, 15, 35, 55 and 75°C by means of X-ray study at room and higher temperatures in free and stretched states. The X-ray diagramms have been obtained for new and old samples.