

(рис. 2, а). В ряде случаев наслойение пластин происходит по принципу винтовых дислокаций (рис. 1, д). Дислокационный характер роста наблюдается и на монокристаллах, которые в отличие от отдельных плоских монокристаллических пластин имеют, по-видимому, пирамидальное строение (рис. 1, е). Встречаются также и такие монокристаллы, в пределах каждого из которых обнаруживается разностороннее закручивание винтовых дислокаций (рис. 1, ж). Часто наблюдаются объемные образования с круглыми контурами, в основе которых также лежат пластинчатые кристаллы (рис. 1, з).

О монокристалличности рассмотренных выше низкомолекулярных структур поливинилхлорида свидетельствует не только их морфология, подобная монокристаллической морфологии других полимеров, но и точечная электронная дифракция с отдельных образований или их фрагментов (рис. 2, б).

Межплоскостные расстояния всех обнаруженных рефлексов соответствуют  $h\bar{k}\bar{o}$  рефлексам структуры, предложенной Натта с сотрудниками [5] для высококристаллического поливинилхлорида и подтвержденной недавно для исследованного полимера [6].

Полученные электронограммы позволяют заключить, что во всех монокристаллических образованиях оси макромолекул расположены перпендикулярно плоскостям пластин.

### Выводы

Обнаружены монокристаллы кристаллического низкомолекулярного поливинилхлорида, представляющие собой преимущественно пластинчатые образования. Показано, что оси макромолекул расположены перпендикулярно большинством поверхностям пластин.

Научно-исследовательский институт  
хлорорганических продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию  
17 XI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Картагин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
2. Л. И. Видякина, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 8, 390, 1966; Л. Бозелиев, М. Г. Михайлов, Докл. Болг. Акад. наук, 13, 439, 1960.
3. R. J. Clark, J. Polymer Sci., 51, 71, 1961; A. Utsuo, R. S. Stein, J. Polymer Sci., B3, 49, 1963.
4. Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, В. И. Зегельман, С. В. Святозарский, Э. Г. Померанцева, Докл. АН СССР, 170, 1092, 1966.
5. G. Natta, J. Bassi, P. Corradini, Atti Acad. naz Lincei Rend., Cl. sci. fis., mat. e natur., 31, 17, 1961.
6. В. П. Лебедев, Ж. структ. химии, 8, 676, 1967.

УДК 678.76:678.01:54

## ОБ ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ КАУЧУКОВ ПРИ ИХ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

*Е. В. Резцова, К. П. Маслиховак, Н. А. Словохотова,  
Е. Г. Вострокнутов*

При механической обработке каучуков в процессах изготовления и формования резиновых смесей длинные молекулярные цепи, находящиеся в поле переменных растягивающих напряжений, подвергаются своеобразному механокрекингу. Возникающие при этом активные полимерные радикалы могут инициировать различные химические реакции, приводящие

в одних условиях к дальнейшей деструкции, а в других — к структурированию полимера. Направление этих реакций в первую очередь будет, очевидно, зависеть от химической природы каучука. В связи с этим исследование изменений в структуре различных каучуков при их механической обработке представляет значительный интерес.

В качестве объектов исследования были выбраны полибутадиеновые (СКС и СКД)\* и полизопреновые (СКИ-3 и НК)\*\* каучуки разных типов, принципиально отличающиеся по характеру изменений при механических воздействиях (рис. 1). Наряду с изучением структуры каучуков СКИ-3 и НК, сильно деструктирующихся при вальцевании, особое внимание было обращено на характер структурных изменений каучуков СКС и СКД, мало деструктирующихся при обработке. Такой выбор объектов позволил бы проследить за структурными изменениями при механической обработке каучуков широкого назначения, различающихся по химической природе и степени регулярности.

Каучуки тщательно очищали экстракцией ацетоном в токе азота в течение 50 час. и обрабатывали на холодных вальцах от 30 до 90 мин. в воздушной и инертной среде. В некоторых случаях применяли дополнительное охлаждение образцов жидким азотом и механическую обработку на вибромельнице в вакууме. Изучение изменений в структуре каучуков проводили методом ИК-спектроскопии [1, 2]. Спектры снимали на приборе ИК-14 с призмой NaCl в диапазоне длии волн 2000—600  $\text{см}^{-1}$ . Образцы каучуков приготавливали в виде пленок толщиной 15—20  $\mu\text{m}$  по методике, обычно применяемой для этих целей. Для некоторых образцов дополнительно определяли относительную вязкость растворов, количество нерастворимой фракции и непредельность по йодному числу. Перед обработкой снимали спектры невальцованных образцов полимеров.

ИК-спектры исходных образцов СКС и СКД заметно различаются друг от друга по содержанию *цикло-транс*-конфигураций молекулярных цепей, соответствующих полосам поглощения 720 и 965  $\text{см}^{-1}$ , и присоединением 1,2, соответствующим полосе поглощения 910  $\text{см}^{-1}$ . Наиболее регулярным является каучук СКД марки BR-11, содержащий 96,5% *цикло*-1,4-звеньев, и наименее регулярным — каучук СКС. Спектры СКИ-3 и НК до и после обработки практически не отличаются друг от друга.

Обнаружено, что интенсивная механическая обработка каучуков приводит к существенным изменениям их спектров и ряда других свойств (вязкость, растворимость). Длительное вальцевание различных каучуков (СКД, BR-11, СКС-30А, СКИ-3 и НК), хотя и дает изменения в одной и той же области ИК-спектров (900—1100  $\text{см}^{-1}$ ), однако каждый полимер обнаруживает и свои индивидуальные особенности (рис. 2).

При вальцевании каучука СКД появление новой полосы поглощения наблюдается при 1015  $\text{см}^{-1}$ , при этом не происходит заметных изменений относительной вязкости его растворов, непредельности и растворимости. Эта же полоса поглощения возникает в обработанном бутадиенстироль-

\* СКС и СКД — синтетический бутадиенстирольный каучук (отечественный) и синтетический полибутадиеновый каучук (отечественный и зарубежный марки BR-11).

\*\* СКИ-3 и НК — синтетический полизопреновый каучук (отечественный) и натуральный каучук (смола-щит).

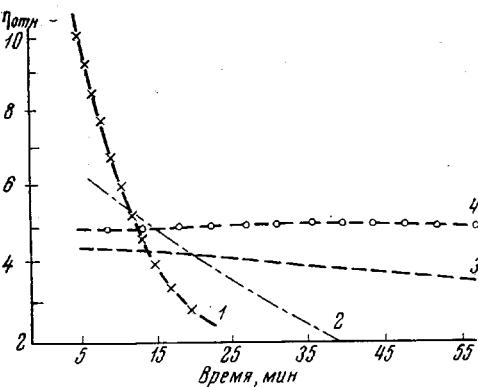


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости 1%-ных растворов каучуков в бензоле от времени вальцевания при комнатной температуре:  
1 — НК; 2 — СКИ-3; 3 — СКС-30А; 4 — СКД

ном каучуке типа СКС-30А. Для этого каучука она достигает значительно большей интенсивности и появляется при меньших временах обработки.

Наименьшее изменение спектров поглощения при вальцевании наблюдается для наиболее регулярного каучука марки ВР-11. Замечено, что обработка на воздухе приводит к переходу части этого полимера в нерастворимое состояние. Количество гель-фракции достигает 20—40% от исход-

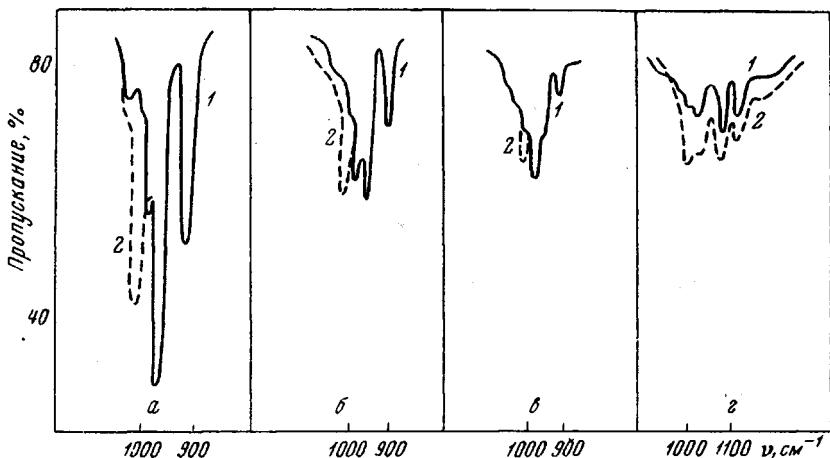


Рис. 2. ИК-спектры обработанных (1) и необработанных (2) каучуков:  
а — СКС-30А; б — СКД; в — СКД типа ВР-11; г — СКИ-3 и НК

ного образца и увеличивается со временем вальцевания. При этом возрастают механическая прочность сырого каучука (рис. 3).

Для каучуков СКИ-3 и НК характер изменений спектров при обработке выражен в общем увеличении фона в той же области волновых чисел 900—1100  $\text{см}^{-1}$  и возрастании интенсивности полосы поглощения в области 1005  $\text{см}^{-1}$ . Учитывая способность НК и СКИ-3 особенно активно взаимодействовать с кислородом, деструкция их была проведена не только на воздухе, но также в среде аргона и в вакууме на вибромельнице.

Несмотря на различную молекулярную структуру полизопреновых и полибутадиеновых каучуков, характер химических изменений при вальцевании у них однотипен и сопровождается появлением новых полос поглощения в области 1005 и 1015  $\text{см}^{-1}$ . Замечено, что интенсивность этих полос зависит от времени переработки, степени регулярности полимера и наличия стабилизирующих агентов. Эти изменения в спектрах нельзя приписать окислительным процессам, так как при обработке каучуков без кислорода (инертная среда, вакуум) они выражены даже более отчетливо, чем на воздухе.

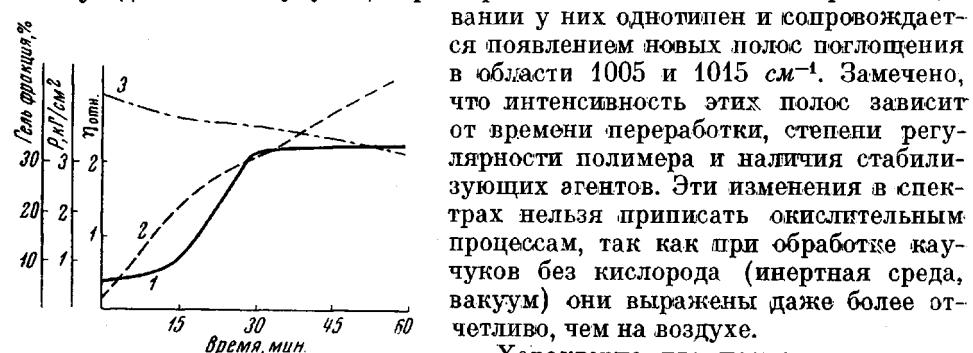


Рис. 3. Количество гель-фракции (1), механическая прочность (2) и относительная вязкость (3) образцов полибутадиенового каучука марки ВР-11 в зависимости от времени обработки на вальцах

нию радикалов при механической обработке методом ЭПР [3].

Характерно, что, несмотря на незначительные деструктивные изменения каучуков СКД и СКС-30А при вальцевании, микроструктура этих полимеров меняется значительно сильнее, чем у СКИ-3 и НК.

Данные ИК-спектров находятся в соответствии с результатами по образованию радикалов при механической обработке методом ЭПР [3].

В настоящее время еще трудно сделать определенные выводы относительно природы новых полос поглощения 1005 и  $1015 \text{ см}^{-1}$ . Можно высказать лишь предположение о том, что полученные изменения микроструктуры полимера вызваны частичной циклизацией каучуков при обработке [4]. В пользу этого предположения говорит тот факт, что с наибольшей интенсивностью полоса поглощения в области  $1015 \text{ см}^{-1}$  проявляется в спектре наименее регулярного каучука СКС-30А, где циклизация должна быть облегчена.

Приведенные выше данные о различном влиянии обработки на вязкость и изменения спектров исследуемых полимеров можно объяснить интенсивной деструкцией изопреновых каучуков при сравнительно малых изменениях в химическом строении их мономерных звеньев, и, наоборот, отсутствие заметной деструкции при активном внутримолекулярном химическом взаимодействии характерно для бутадиеновых каучуков. В некоторых случаях для последних осуществляется, вероятно, также и процесс межмолекулярного сшивания.

### Выводы

1. Сняты ИК-спектры поглощения полибутадиеновых и полизопреновых каучуков после механической обработки в различных условиях.

2. Обнаружено, что длительная механическая обработка приводит к изменению спектра в области  $900-1100 \text{ см}^{-1}$  и появлению полосы поглощения в области  $1005-1015 \text{ см}^{-1}$ .

3. Характерно, что, несмотря на незначительные деструктивные изменения каучуков СКД, СКС-30А при вальцевании, микроструктура этих полимеров меняется значительно сильнее, чем у СКИ-3 и НК.

Научно-исследовательский  
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию  
25 XI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

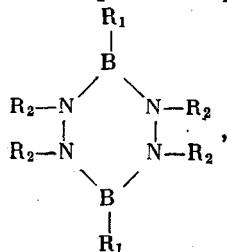
1. Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965.
2. Н. А. Клаузен, Л. П. Семенова, Атлас инфракрасных спектров каучуков и некоторых ингредиентов резиновых смесей, изд-во «Химия», 1965.
3. Е. В. Резцова, Г. В. Чубарова, Докл. АН СССР, 170, 383, 1966.
4. M. Stolka, J. Vodehnal, I. Kossler, J. Polymer Sci., A2, 3988, 1964.

УДК 541.64:678.86

## ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТЕТРААЗАДИБОРИНОВЫЕ ЦИКЛЫ

*B. B. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина*

В последние годы появилось несколько работ [1-3], посвященных синтезу соединений, содержащих тетраазадибориновые циклы:



где  $R_1 = H, CH_3, C_6H_5$ ;  $R_2 = H, CH_3, C_6H_5$ .