

**СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ В БЛОКАХ  
ХЛОРПРЕНОВОГО КАУЧУКА И РЕЗИН НА ЕГО ОСНОВЕ**

***М. Ф. Бухина, Г. Е. Новикова, Г. Т. Ткаченко\****

Морфология кристаллических образований в значительной мере определяет механические и технологические свойства полимеров [1]. Поэтому в последнее время все большее внимание уделяется исследованию природы и типа морфологических структур, возникающих при кристаллизации полимеров. Сравнительно мало изучены кристаллические образования в каучукоподобных полимерах. Относительно низкие значения равновесных температур плавления каучуков ( $T_m^o$ ), небольшая скорость кристаллизации, заметное развитие ее лишь при больших переохлаждениях — все это затрудняет исследование морфологии кристаллических образований в каучукоподобных полимерах и резинах на их основе.

Наиболее удобен для исследования кристаллизации каучукоподобных полимеров полихлоропрен (ПХП), представляющий собой *транс*-полимер регулярного строения с  $T_m^o = +80^\circ$  [2]. Исследование кристаллизации ПХП и его вулканизатов в пленках проводили методами оптической [3—5] и электронной [6] микроскопии. Были обнаружены хорошо развитые сферолиты и образования монокристаллического характера. Морфологические особенности кристаллизации каучука в блоке изучены значительно хуже.

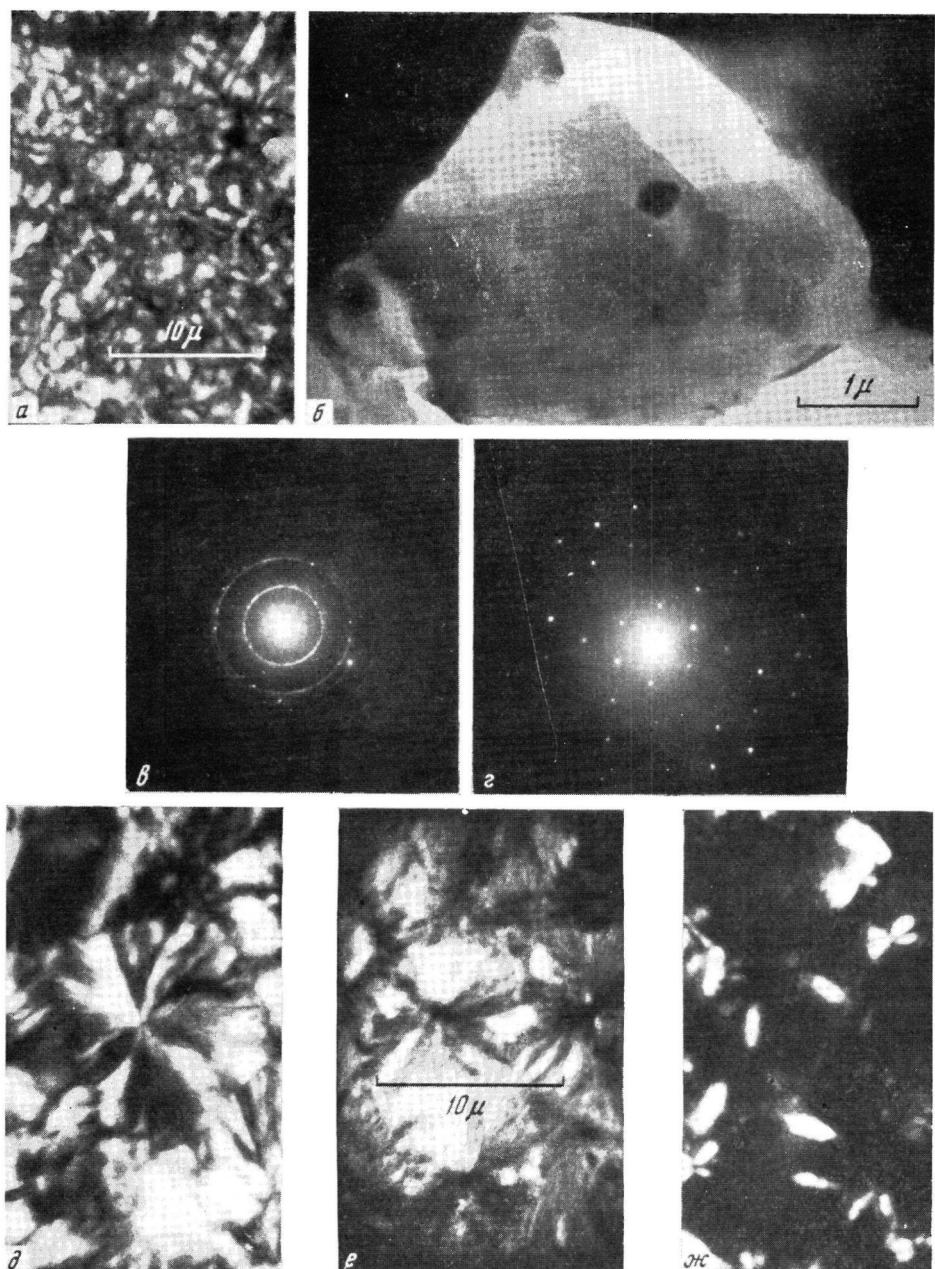
Исследования изотермической кристаллизации ПХП регулярного строения в блоке, проведенные при помощи оптического микроскопа (в поляризованном свете) методом тонких срезов, показали, что при переохлаждениях на  $\sim 40$ — $50^\circ$  основным морфологическим типом структуры является зерно размером 2—3  $\mu\text{к}$  с единой ориентацией макромолекул внутри зерна [7].

Цель этой работы — исследование структуры и природы таких зерен. Изучали тонкие и ультратонкие срезы образцов ПХП и его вулканизатов, закристаллизованных изотермически в блоке. Срезы с предварительно замороженных образцов получали по методике, описанной в [8]. Микрофотография среза вулканизата, закристаллизованного при  $+20 \pm 2^\circ$  в течение 20 суток, полученная в оптическом микроскопе, представлена на рисунке, а, из которого видно, что большинство зерен имеет удлиненную форму.

Выяснение структуры таких зерен в вулканизатах было проведено при помощи электронного микроскопа ЯМ-6. Обнаружено, что на почти равномерном фоне среза наблюдаются уплотнения, представляющие собой частично разрушенные кристаллические образования размером от 0,5 до 3  $\mu\text{к}$ . На электронномикроскопическом снимке (рисунок, б, см. вклейку к стр. 619) видно, что эти образования состоят из набора плоскостей или слоев, аналогичных областям, обнаруженным Эндрюсом [9] в срезах блочного полиэтилена.

Микроэлектронографические исследования различных участков срезов показали, что электронограмма, полученная с общего фона, имеет вид резких колец, характерных для поликристаллического образца (рисунок, в). Микродифракционная картина от пластинчатых участков, входящих в состав уплотненных образований, состоит из точечных рефлексов, свойственных монокристаллам (рисунок, г). Расчет полученных микроэлектронограмм показал, что эти рефлексы соответствуют плоскости  $h0l$  ромбической решетки. Измерения параметров решетки  $a$  и  $c$  приводят к соотношению параметров  $c/a = 0,547$ , причем,  $a = 8,90$  и  $c = 4,87 \text{ \AA}$ .

\* В экспериментальной части работы принимала участие А. П. Дербенева.



*a, б — Оптическая (а) и электронномикроскопическая (б) микрофотографии тонких срезов вулканизата ПХП, закристаллизованного при 20° в течение 20 суток; в, г — микроэлектронограммы с ультратонких срезов вулканизатов ПХП, закристаллизованных при 20°, снятых с общего фона (в) и пластиничатых участков (г); д, е, ж — оптические (д, ж) и электронномикроскопическая (е) микрофотографии ультратонких срезов очищенного ПХП, закристаллизованного в течение 20 суток при -35° (д, е) и 50° (ж)*

Эти значения хорошо согласуются с известными рентгенографическими данными для полихлоропрена [10].

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что в вулканизатах на основе ПХП, закристаллизованных в блоке, могут образовываться монокристаллы, аналогичные тем, которые возникают в разбавленных растворах полимеров, а зерна, наблюдаемые в вулканизате при помощи поляризационного микроскопа, представляют собой наборы более или менее упорядоченно расположенных ламелей.

Рассмотрение зависимости морфологии кристаллических образований от степени переохлаждения позволяет установить место этих структур в ряду других, наблюдаемых при кристаллизации ПХП. Так, изотермическая кристаллизация очищенного каучука в блоке при меньших степенях переохлаждения идет с образованием хорошо сформированных сферолитов. На рисунке, *δ* и *ε* представлены оптическая и электронная микрофотографии срезов образцов, закристаллизованных в течение 20 суток при +35°. При еще меньших переохлаждениях (изотермическая кристаллизация при +50°) за то же время успевают сформироваться только зародыши сферолитов (рисунок, *ж*).

Сопоставление формы этих зародышей с формой зерен в вулканизате заставляет считать, что при больших переохлаждениях, когда количество зародышей кристаллизации велико, а скорость роста, определяемая молекулярной подвижностью мал, формируются лишь зерна, представляющие собой набор монокристаллических ламелей. Каждое такое зерно можно рассматривать как зародыш сферолита, дальнейшее развитие которого в этих условиях невозможно.

### Выводы

1. Методами оптической и электронной микроскопии изучена изотермическая кристаллизация хлоропренового каучука и его вулканизатов в блоке при различных переохлаждениях.

2. При исследовании ультратонких срезов с блоков обнаружено, что мелкие зерна, размером 2—3 мк, образующиеся при кристаллизации вулканизатов, представляют собой наборы монокристаллических ламелей. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные по микроэлектронограммам, совпадают с литературными данными, полученными рентгенографически.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического каучука им. С. В. Лебедева  
Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
12 VI 1966

- ЛИТЕРАТУРА
1. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
  2. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
  3. О. Н. Трапезникова, Г. Е. Носикова, Оптика и спектроскопия, 3, 631, 1957.
  4. Б. М. Горелик, П. М. Горбунов, М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., 6, 321, 1964.
  5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 6, 202, 1964.
  6. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Докл. АН СССР, 158, 939, 1964.
  7. М. Ф. Бухина, Б. М. Горелик, Высокомолек. соед., 59, 114, 1967.
  8. Б. М. Горелик, И. Г. Жихаревич, М. Ф. Бухина, Заводск. лаб., 32, 202, 1966.
  9. E. H. Andrews, J. Polymer Sci., B3, 535, 1965.
  10. C. W. Bunn, Сб. Химия больших молекул, т. 2, Изд-во иностр. лит., стр. 137.