

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1969

Том (A) XI

№ 11

УДК 678.01:53:678.762

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО  
*цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА И ЕГО ВУЛКАНИЗАТОВ

*A. И. Марей, Г. Е. Новикова, Г. П. Петрова,  
С. К. Курлянд, И. К. Григорьянц*

Кристаллизация одного из наиболее широко применяемых синтетических каучуков — *цис*-1,4-полибутадиена (СКД) — в настоящее время достаточно подробно изучена [1—6]. В данной работе представлены результаты исследования кристаллизации низкомолекулярного *цис*-1,4-бутадиенового каучука (СКДН), который применяется в качестве пластификатора высокомолекулярного *цис*-1,4-полибутадиена, а также используется самостоятельно. Молекулярный вес образцов — 38 000—45 000. Изучение кристаллизации этих полимеров до настоящего времени не проводилось.

Экспериментальная часть

Для исследования кинетики кристаллизации каучуков СКДН применяли дилатометрический метод. Из полученных изотерм рассчитывали основные параметры процесса кристаллизации: максимальную скорость, время полупериода  $\tau_{1/2}$ , и глубину кристаллизации [1].

Образование пространственной сетки в каучуках СКДН сильно замедляет развитие процесса кристаллизации, поэтому нами были разработаны ускоренные механические методы исследования кристаллизации вулканизатов в условиях деформации растяжения (метод измерения остаточного удлинения) и сжатия (измерение модуля эластичности).

Сущность метода остаточных деформаций заключается в измерении равновесного остаточного удлинения ( $\varepsilon_{ост}$ ) предварительно растянутого образца, выдержанного при температуре опыта в течение спределенного времени. Величина остаточной деформации в этом случае является мерой глубины протекания процесса кристаллизации.

Метод изучения кристаллизации полимеров по изменению модуля эластичности состоит в периодическом измерении деформации предварительно сжатого образца под

Таблица 1

Сопоставление данных о кристаллизации исходных каучуков (дилатометрия) и вулканизатов на их основе (механические методы) ( $T = -50^\circ$ )

Параметры кристаллизации каучуков			Характеристика кристаллизации вулканизатов		
максимальная скорость кристаллизации, %/час	$\tau_{1/2}$ , мин.	глубина кристаллизации, %	$E_y$ , р., кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon_{ост}$ , % (растяжение 100%)	$\tau_{1/2}$ , часы (сжатие 40%)
0,32	300	1,4	12,5	57	55
0,49	230	1,8	20,6	68	40
0,80	115	1,6	14,2	103	30
0,92	105	1,4	12,4	110	32
0,84	120	2,0	13,4	148	23

действием одной и той же дополнительной нагрузки при постоянной температуре. Изотермы кристаллизации сжатых вулканизатов представляют собой временную зависимость отношения модуля эластичности образца в процессе кристаллизации к значению модуля аморфного образца при температуре опыта и имеют типичную S-образную форму.

Результаты, полученные с помощью всех использованных методов, хорошо согласуются между собой (табл. 1).

### Результаты и их обсуждение

Прежде всего важно установить влияние степени чистоты микроструктуры молекул каучука на его способность к кристаллизации. Опыты проводили дилатометрическим методом при  $-50^{\circ}$ , близкой к оптимальной температуре кристаллизации каучука СКД ( $-56^{\circ}$ ). В табл. 2 приведены

Таблица 2

#### Влияние степени чистоты микроструктуры кучуков СКДН на их кинетику кристаллизации

Содержание звеньев, %			Параметры кристаллизации при $-50^{\circ}$		
<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	максимальная скорость кристаллизации, %/час	$\tau_{1/2}$ , мин.	глубина кристаллизации, %
73,5	22,5	4,0	0,12	550	1,0
74,0	22,0	4,0	0,10	600	1,0
78,5	17,5	4,0	0,46	225	1,2
81,0	14,0	5,0	1,00	92	1,4
82,0	14,0	4,0	1,15	92	1,4
82,5	13,0	4,5	0,90	105	1,6
83,0	12,5	4,5	1,00	105	1,4
85,0	10,5	4,5	2,04	67	2,2
86,5	11,5	2,0	3,30	40	2,3

параметры кристаллизации и данные по микроструктуре исследуемых образцов, определенные методами ИК-спектроскопии. Молекулярный вес этих каучуков был приблизительно одинаков 43 000—45 000. Из табл. 2 видно, что увеличение количества звеньев *цис*-1,4 на 13% за счет звеньев *транс*-1,4 приводит к возрастанию скорости кристаллизации почти в 30 раз, при этом глубина кристаллизации меняется в  $\sim 2$  раза. Таким образом, способность к кристаллизации каучуков СКДН в большой степени зависит от чистоты их микроструктуры.

Влияние молекулярного веса изучали на образцах СКДН с приблизительно одинаковой регулярностью строения. Показано, что с увеличением молекулярного веса значение  $\tau_{1/2}$  уменьшается, причем наиболее резкое уменьшение наблюдается для образцов с молекулярным весом 30 000—40 000.

В связи с тем, что каучук СКДН находит широкое применение в качестве пластификатора высокомолекулярного *цис*-1,4-полибутадиена, представляло интерес исследовать взаимное влияние указанных полимеров на кинетику кристаллизации. Из рис. 1 видно, что даже небольшого количества низкомолекулярного каучука (15—20%) в состав СКД замедляет кристаллизацию последнего почти в 2 раза, причем время полупериода кристаллизации линейно зависит от содержания СКДН в смеси:

$$\tau_{1/2} = \tau_{1/2}^0 + Bc,$$

где  $\tau_{1/2}$  — полупериод кристаллизации смеси,  $\tau_{1/2}^0$  — полупериод кристаллизации СКД,  $c$  — концентрация низкомолекулярного полимера в процентах,  $B$  — тангенс угла наклона прямой.

Таким образом, применение каучука СКДН в смеси с СКД расширяет температурный интервал использования последнего вследствие подавления его способности к кристаллизации.

Вулканизаты, полученные на основе каучука СКДН, изучали в условиях деформации растяжения или сжатия. Из рис. 2, на котором показано влияние степени сжатия на кинетику кристаллизации резин из СКДН,

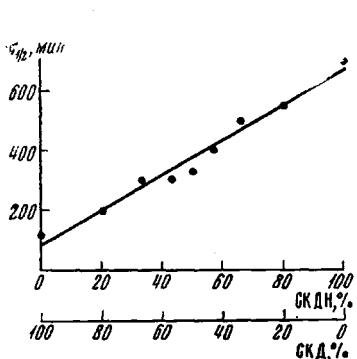


Рис. 1

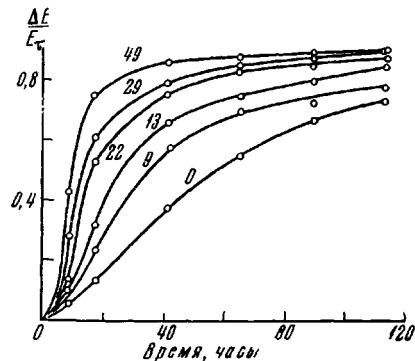


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени полупериода кристаллизации смесей каучуков СКД и СКДН от состава смесей

Рис. 2. Изотермы кристаллизации вулканизата СКДН, полученные методом измерения модуля эластичности при сжатии. Цифры на кривых — степень сжатия образцов. Температура опыта  $-50^{\circ}$

видно, что с увеличением деформации сжатия процесс кристаллизации значительно ускоряется, причем  $\tau_{\frac{1}{2}}$  линейно зависит от степени сжатия (рис. 3). Эта зависимость позволяет определять значение  $\tau_{\frac{1}{2}}$  вулканизатов, кристаллизующихся в ненапряженном состоянии, а также образцов любой степенью сжатия.

Методом остаточных деформаций определен температурный интервал кристаллизации растянутых вулканизатов СКДН ненаполненных и содержащих 30 вес. ч. печной сажи на 100 вес. ч. каучука (рис. 4). Из рисунка следует, что температура, при которой скорость кристаллизации максимальна ( $T_{\max}$ ), для ненаполненного образца составляет  $-61^{\circ}$ , а для наполненного  $-64^{\circ}$ . Заметим, что в случае СКД  $T_{\max}$  равна  $-56$  и  $-61^{\circ}$  соответственно для ненаполненных и саженаполненных вулканизатов. Таким образом, для вулканизата на основе низкомолекулярного каучука  $T_{\max}$  смещается в сторону низких температур на  $3-5^{\circ}$ .

Представляло интерес определить влияние плотности пространственной сетки на способность к кристаллизации вулканизатов СКДН. Были приготовлены образцы с различным содержанием вулканизующих агентов. Степень сшивания характеризовали значением условно — равновесного модуля  $E_{y,p}$  [2]. На рис. 5 показана зависимость полупериода кристаллизации сжатых на 40% и растянутых на 200% вулканизатов от величины их  $E_{y,p}$  при  $-50^{\circ}$ . При малых значениях  $E_{y,p}$  скорость кристаллизации уменьшается с увеличением плотности сетки и, наконец, при значении  $E_{y,p}$ , равном  $22 \text{ кГ/см}^2$ , процесс кристаллизации практически полностью подавляется.

Резины, применяемые в промышленности, являются, как правило, наполненными системами, причем, в зависимости от предъявляемых требований тип и количество наполнителя различны. Важно выяснить влияние наполнителя на процесс кристаллизации. В качестве наполнителей выбраны активный (сажа), инертный (хлористый калий) и металлический (порошок алюминия).

Из рис. 4 следует, что введение сажи резко ускоряет процесс кристаллизации. Кривая для ненаполненного вулканизата получена в результате выдержки образцов в течение 3 час. при каждой температуре, а для саженаполненного — в течение 30 мин. Эти результаты согласуются с ранее опубликованными данными о кинетике кристаллизации резин из натураль-

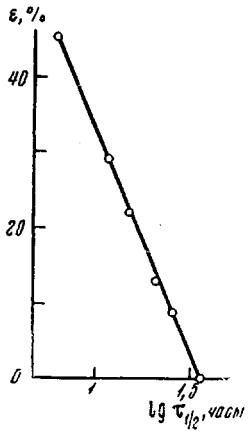


Рис. 3. Зависимость логарифма полупериода кристаллизации от степени сжатия вулканизата СКДН при  $-50^{\circ}\text{C}$

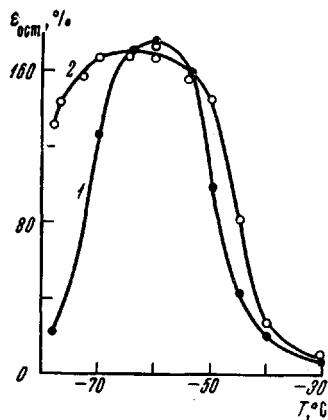


Рис. 4. Температурная зависимость остаточного удлинения для ненаполненного (1) и саженаполненного (2) вулканизатов СКДН. Начальное удлинение 200%. Время термостатирования 3 часа (1) и 30 мин. (2)

ного и цис-1,4-бутадиенового каучуков в зависимости от содержания сажи [3].

Алюминий и хлористый калий вводили в каучук путем смешения на вальцах. На рис. 6 представлены зависимости полупериода кристаллизации вулканизатов от количества наполнителя. Как видно из рисунка, ускорение кристаллизации в обоих случаях одинаково и пропорционально

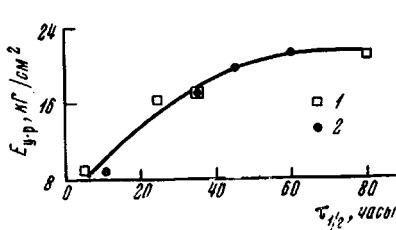


Рис. 5. Влияние величины условно-равновесного модуля вулканизатов СКДН на полупериод кристаллизации, определенный методом остаточных деформаций при растяжении на 100% (1) и по изменению модуля эластичности сжатых на 40% образцов (2) при  $-50^{\circ}\text{C}$

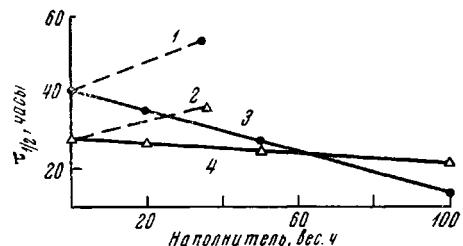


Рис. 6. Зависимость полупериода кристаллизации вулканизатов, сжатых на 40% (1, 3) и растянутых на 100% (2, 4), от весового содержания трансформаторного масла (1, 2), алюминия и хлористого калия (3, 4)

весовой доле наполнителя в вулканизате. Введение трансформаторного масла замедляет процесс кристаллизации вулканизатов СКДН. Аналогичный результат был получен нами и для резин на основе высокомолекулярного каучука СКД. Очевидно, трансформаторное масло уменьшает энергию межмолекулярного взаимодействия, что препятствует взаимному упорядочению макромолекул.

## Выводы

1. Дилатометрическим методом и ускоренными механическими методами изучена кристаллизация каучука СКДН и его вулканизатов, а также смесей каучуков СКД и СКДН. Установлено соответствие между способностью к кристаллизации исходных каучуков и вулканизатов, полученных на их основе.

2. Определен температурный интервал кристаллизации вулканизатов СКДН.  $T_{\text{макс}}$  саженаполненных вулканизатов равна  $-64^{\circ}$ , ненаполненных  $-61^{\circ}$ .

3. Нарушение регулярности строения макромолекул каучука СКДН и увеличение плотности спшивки вулканизатов значительно уменьшают способность к кристаллизации образцов.

4. Активные и инертные наполнители ускоряют, а трансформаторное масло замедляет кристаллизацию вулканизатов СКДН.

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

Поступила в редакцию  
29 VI 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Н. П. Кузнецов, Каучук и резина, 1964, № 10, 7.
2. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 27, 702, 1957.
3. В. М. Горелик, А. И. Марей, М. Ф. Бухина, Г. Е. Новикова, Б. А. Помирчай, Каучук и резина, 1964, № 11, 13.
4. G. Natta, G. Crespi, G. Guzzetta, S. Leghissa, F. Sabbioni, Rubber and Plast. Age, 42, 42, 1961.
5. J. I. Quannoep, F. W. Shipleу, J. Polymer Sci., 34, 77, 1959.
6. G. S. Trick, J. Polymer Sci., 31, 529, 1958.

---

## CRYSTALLIZATION OF LOW MOLECULAR *cis*-1,4-POLYBUTADIENE AND ITS VULCANIZATES

*A. I. Maret, G. E. Novikova, G. P. Petrova,  
S. K. Kurlyand, I. K. Grigor'yants*

### Summary

By means of dilatometry and measurements of residual and elasticity modules crystallization in low molecular *cis*-1,4-polybutadiene and in its vulcanizates has been studied. Temperature interval for crystallization, and effects of conditions, different structural molecular parameters, fillers and plasticizers on crystallization have been investigated.