

блюдаются и другая циклополимеризация, приводящая к образованию 3,3-1-бициклических повторяющихся звеньев, которая, как полагают [9], имеет место при полимеризации пентадиена-1,4 в присутствии катализаторов типа Циглера — Натта. Установление характера образующихся звеньев ГД-1,4 в сополимере является предметом дальнейшего исследования.

Выводы

1. Показано, что при сополимеризации этилена и пропилена с *цис*-формой гексадиена-1,4 обе двойные связи диена участвуют в процессе сополимеризации, что, по-видимому, приводит к образованию предельных циклов в сополимере наряду со звеньями, содержащими непредельные связи в боковой цепи.

2. Реакция сополимеризации гексадиена-1,4 с этиленом и пропиленом с раскрытием обеих двойных связей в наибольшей степени протекает в случае каталитической системы $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 - \text{VOCl}_3$ и в меньшей степени на каталитических системах $\text{Al}(\text{i}\text{so-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}-\text{VCl}_4$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{V}(\text{CH}(\text{COCH}_3)_2)_3$. Количество звеньев гексадиена, содержащих непредельные связи в боковой цепи, составляло 35 и 47 % соответственно от общего содержания диена, вошедшего в полимерную цепь.

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

Поступила в редакцию
6 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Лившиц, Л. М. Коробова, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Н. Н. Марасанова, В. А. Зябина, Высокомолек. соед., A12, 1794, 1970.
2. Go Hama, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3903, 1964.
3. И. А. Волжинский, В. Н. Львов, В. О. Рейхсфельд, Руководство к практическим занятиям лаборатории СК, Госхимиздат, 1955, стр. 62.
4. Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Докл. АН СССР, 159, 365, 1964.
5. T. S. Lee, J. M. Koithoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.
6. L. Giaffre, F. Cassoni, Chimica e industria, 45, 806, 1963.
7. A. Valvassori, G. Sartori, G. Ciampelli, Chimica e industria, 44, 1095, 1962.
8. C. S. Marvel, C. Stiel, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1740, 1958.
9. D. S. Trifan, R. A. Shelden, I. I. Holgen, J. Polymer Sci., A1, 1605, 1963.

УДК 678.762:620

ВЛИЯНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ СЕТКИ НА ХАРАКТЕР СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА

A. И. Марей, Г. Т. Ткаченко

В работе [1] нами изучался характер структурообразования *цис*-1,4-бутадиенового каучука (СКД) в области низких температур.

В этой области рассмотрены те изменения, которые происходят в надмолекулярных структурах каучука СКД в результате вулканизации, а также исследовано влияние этих структур на прочностные свойства вулканизатов СКД при низких температурах.

В качестве объектов изучения были взяты образцы ненаполненного каучука СКД, вулканизированного серой (1,5%) в течение различного времени, что привело к образованию пространственной сетки разной плотности ($M_c = 41 \cdot 10^8; 4,8 \cdot 10^8; 3,8 \cdot 10^8$ и $3,4 \cdot 10^8$).

Морфологические исследования проводили на электронном микроскопе ЛЕМ-6 с использованием одноступенчатого метода реплик. Прочностные испытания вулканизатов осуществляли на разрывной машине типа Поляни, применяя в качестве охлаждающей среды спирт с углекислотой.

В результате проведенных электронно-микроскопических исследований было установлено, что образование в каучуке СКД даже очень редкой сетки ($M_c = 41 \cdot 10^3$) исключает появление кольцевых сферолитов при кристаллизации в области температур от -30 до -70° . Вместо них возникают радикальные и дендритные формы (рис. 1, а—г см. вклейку к стр. 261).

Помимо изменения типа структур в результате вулканизации обращает на себя внимание и их распределение в вулканизатах. В то время как в каучуках сферолиты растут до взаимного соприкосновения, заполняя весь объем материала, в вулканизованных образцах сферолиты и дендриты остаются разделенными значительными аморфными участками. Подобное изменение характера структурообразования каучуков при создании в них химической сетки присуще не только СКД, но также полихлоропре-



Рис. 2. Температурно-временная зависимость условной прочности вулканизатов СКД. $M \cdot 10^{-3} = 4,8$ (а); 3,8 (б) и 3,4 (в)

Кривые относятся к образцам, термостатированным до испытания в течение 3 мин.
Цифры на рисунке — время кристаллизации образцов до испытания, мин.

ну [2] и полисилоксанам [3], что является, по-видимому, общим для сшитых эластомеров.

Наличие аморфных областей между кристаллитами можно удовлетворительно, на наш взгляд, объяснить, основываясь на современных представлениях о неравномерности распределения в вулканизатах поперечных связей [4] и существовании вокруг них «запрещенного объема». Вероятно, там, где химическая сетка достигает некоторой критической густоты, длина отрезков цепей между соседними узлами недостаточна для их участия в кристаллизации. Кроме того, как указывает Манделькерн [5], кристаллизация звеньев, смежных со сшитыми, также может быть затруднена или невозможна. В этих местах на микрофотографиях отсутствуют кристаллиты. При температурах интенсивного ядрообразования СКД и дальнейшего быстрого роста структур (вблизи -56°) из каждого зародыша не успевает развиться сферолит. Из многочисленных ядер возникают фибрillы с ответвлениями, огибающие неблагоприятные участки и образующие, в конечном итоге, дендритную сетку, пронизывающую весь материал (рис. 1, б, в). В слабо сшитых каучуках, где общее число узлов меньше, чем в оптимально вулканизованном СКД ($M_c = 3,8 \cdot 10^3$), дендриты охватывают больший объем материала (рис. 1, б).

Появление в слабо вулканизованных образцах при температуре кристаллизации -30° радиальных сферолитов (рис. 1, а) связано, в основ-

Вклейка к ст. И. В. Эмировой и др.

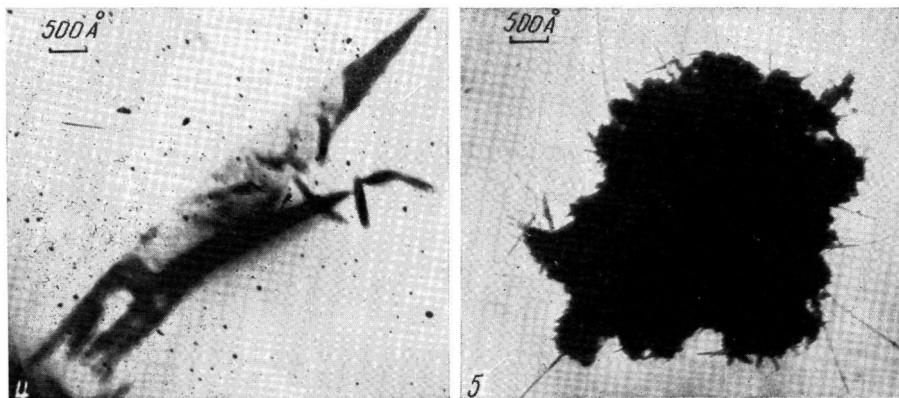


Рис. 4. Структуры, полученные в результате дробления ультразвуком в течение 30 мин. игольчатых кристаллов образца I

Рис. 5. Образец полиэтилена среднего давления, не обработанный азотной кислотой

Вклейка к ст. А. И. Марей, Г. Т. Ткаченко, к стр 308

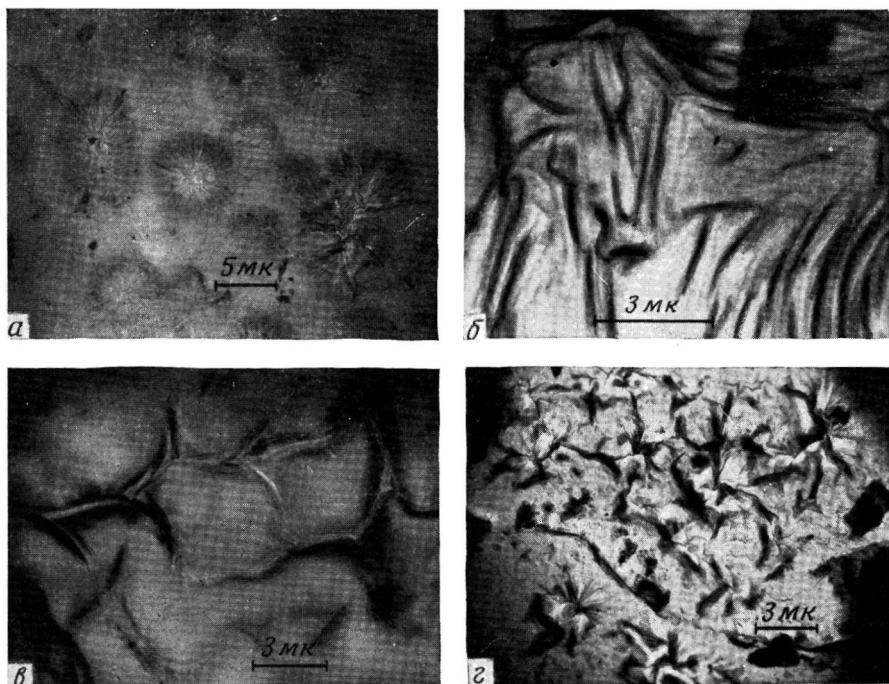


Рис. 1. Микрофотографии реплик вулканизатов СКД, имеющих следующую характеристику: $M_c \cdot 10^3 = 41$ (α); 4,8 (β); 3,8 (γ) и 3,4 (δ) при температуре кристаллизации: -30° (α); -56° (β — δ)

ном, со сравнительно малым количеством возникающих в этих условиях зародышей и низкой скоростью их роста.

Густая вулканизационная сетка в каучуке СКД делает невозможным формирование дендритных структур даже при -56° . Как видно из рис. 1, г, в этом случае образуется много мелких дефектных сферолитов.

Параллельное изучение деформационно-прочностных свойств вулканизатов СКД с различным содержанием в них поперечных химических связей показало (рис. 2, а—в), что во всем исследованном температурном интервале (от -40 до -70°) прочность вулканизатов повышается по мере протекания процесса кристаллизации. Можно видеть, что наибольшее упрочнение происходит в вулканизатах СКД с $M_c = 4,8 \cdot 10^3$ (рис. 2, а), когда, как было показано выше (рис. 1, б), образуется густая дендритная сетка.

Таким образом, появление в вулканизатах СКД при кристаллизации дефектных сферолитов и дендритов приводит к увеличению их условной прочности, причем это упрочнение тем выше, чем гуще возникающая дендритная сетка.

Выводы

1. Электронно-микроскопическим методом в области низких температур исследован характер структурообразования вулканизатов цис-1,4-бутадиенового каучука (СКД) с различной густотой поперечных связей.

2. Обнаружено наличие значительных аморфных областей между сферолитами и дендритами.

3. Показано, что в интервале температур от -40 до -70° прочность вулканизатов СКД с кристаллизацией возрастает. Наибольшему упрочнению материала способствует образование густой дендритной сетки.

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

Поступила в редакцию
12 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Г. Т. Ткаченко, Каучук и резина, 1967, № 5, 14.
2. М. Ф. Бухина, Г. Е. Новикова, Г. Т. Ткаченко, Высокомолек. соед., Б9, 626, 1967.
3. А. И. Марей, Г. Т. Ткаченко, Г. Е. Новикова, З. Я. Берестнева, Высокомолек. соед., А11, 1900, 1969.
4. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, Э. Я. Берестнева, В. А. Кагин, Докл. АН СССР, 158, 939, 1964.
5. Л. Манделькир, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 159.