

**УСКОРЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НЕБОЛЬШИХ НАРУШЕНИЙ  
СТРУКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ  
ЭЛАСТОМЕРОВ**

*A. И. Марей, Г. Е. Новикова, М. А. Беркович*

Известно, что нарушение регулярности строения молекулярных цепей, а также их разветвленность и наличие сшивок увеличивают дефектность кристаллов полимера, уменьшают скорость и степень кристалличности, а также понижают равновесную температуру плавления кристаллической фазы. Однако при изучении различных модификаций полисилоксанов и их вулканизаторов нами было обнаружено повышение скорости кристаллизации этих полимеров при образовании пространственной сетки [1, 3]. Полученные результаты были подтверждены данными других авторов [4, 5].

В настоящей работе на примере силоксановых и *цис*-1,4-бутадиеновых каучуков показано, что небольшое содержание в макромолекулах функциональных групп, поперечных связей и точек ветвления вызывает ускорение кристаллизации. Исследования были проведены дилатометрическим методом [6].

При изучении влияния различных функциональных групп на кристаллизацию полисилоксанов найдено, что, например, введение 0,1 мол. % винильных групп ускоряет, а 0,5 мол. % — замедляет развитие процесса. Увеличение содержания винильных, этильных, фенильных и других групп приводит к полному подавлению кристаллизации.

Таблица 1

**Данные по кристаллизации вулканизаторов СКТФВ-803  
(т. крист.—78°)**

Содержание ПДК, вес. ч.	$v_{\max}$ , %/час	Полупериод кристаллизации, мин.	Глубина кристаллизации, %	$T_{\text{пл.}}$ , °C
0	3,8	38	3,4	-47,5
0,012	5,1	30	3,2	—
0,05	10,7	15	3,1	-48,5
0,50	6,4	22	3,1	—
2,00	4,2	37	2,9	-50,0
4,00	3,1	60	3,1	-51,0
8,00	0,4	340	—	-52,5

На примере СКТ установлено, что зависимость скорости кристаллизации от густоты пространственной сетки, полученной при  $\gamma$ -облучении или при вулканизации пастой перекиси бензоила, проходит через максимум. Аналогичные результаты получены для каучука СКТФВ-803, содержащего 8 мол. % фенильных и 0,3 мол. % винильных групп. Как видно из табл. 1, скорость кристаллизации вулканизаторов  $v$ , полученных с помощью 0,05 вес.ч. перекиси дикумила (ПДК), возрастает примерно в три раза по сравнению с сырьим каучуком. На глубине кристаллизации изменение степени вулканизации в исследованных пределах практически не сказывается. Наличие ПДК не влияет на кристаллизацию сырых смесей, что соответствует результатам, полученным для СКТ и СКТВ [3]. Из таблицы следует также, что с увеличением густоты сетки температура плавления

понижается. Это отвечает общим представлениям о влиянии сетки на плавление полимеров [7].

Эффект ускорения кристаллизации с образованием сетки наблюдался нами также на *цис*-1,4-бутадиеновых каучуках (СКД), полученных на некоторых каталитических системах. Образцы этих каучуков подвергали термоструктурированию; степень сшивания характеризовали величиной условно-равновесного модуля  $E$ . Результаты исследования СКД-1 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные по кристаллизации образцов СКД-1, термоструктурированных при  $220^\circ$  (т. крист.  $-30^\circ$ )

Время структурирования, мин.	$E^*$ , $\text{kG}/\text{cm}^2$	$v_{\max}$ , %/час	Полупериод кристаллизации, мин.	Глубина кристаллизации, %
0	0,30	1,23	110	2,2
5	2,62	1,34	70	2,2
10	3,83	1,30	90	1,7
20	4,36	0,78	120	1,8
40	7,20	0,25	290	1,6
60	7,67	0,20	380	0,9

\*  $E$  измеряли при степени растяжения образцов 12%, времени релаксации 10 мин. и при  $20^\circ$ .

Таблица 3

Влияние структурирования и последующего вальцевания на кристаллизацию СКД-1 (т. крист.  $-30^\circ$ )

Характеристика образца	$[\eta]_2$	Вязкость по Муни	$v_{\max}$ , %/час	Полупериод кристаллизации, мин.	Глубина кристаллизации, %
Исходный	2,53	45	1,6	95	2,6
Структурирован 30 мин. при $200^\circ$	3,70	100	1,8	50	2,4
Структурирован 30 мин. при $200^\circ$ , вальцован в течение 50 мин. при $20^\circ$	2,61	53	3,3	60	2,8

ны в табл. 2. Видно, что скорость кристаллизации по мере структурирования проходит через максимум; при этом глубина кристаллизации уменьшается.

Содержание *цис*-1,4-звеньев в исследованном образце составляло 92 %. Существенно, что в каучуках с худшей чистотой микроструктуры макромолекул эффекта ускорения кристаллизации при структурировании не наблюдается, в то время как в каучуках с высокой степенью регулярности он выражен наиболее отчетливо.

Кристаллизация СКД после термообработки в течение 24 час. при  $100^\circ$  также ускоряется. Это обусловлено, вероятно, небольшим нарушением структуры макромолекул при окислении.

Каучук СКД-2 кристаллизуется значительно быстрее, чем СКД-1 при одном и том же содержании *цис*-1,4-звеньев [8], что, по-видимому, вызвано разветвленностью его макромолекул [9]. Для проверки этого предполо-

жения были поставлены специальные опыты по изучению кристаллизации модельных образцов СКД-1, в которых разветвленность создавалась путем структурирования и последующего вальцевания каучука (табл. 3). Видно, что структурирование незначительно изменило максимальную скорость, но в два раза уменьшило полупериод кристаллизации. Вальцевание структурированного образца существенно увеличило скорость и привело к небольшому возрастанию полупериода.

Повышение скорости кристаллизации СКТ и СКД при ограниченном нарушении регулярности их молекулярной структуры за счет введения функциональных групп, а также в результате образования редкой пространственной сетки или разветвленности макромолекул, по-видимому, не связано со спецификой молекулярной структуры этих полимеров, а обусловлено во всех случаях возникновением участков макромолекул, обладающих относительно малой кинетической энергией. Они стимулируют образование кристаллических зародышей, подобно частицам примесей при кристаллизации низкомолекулярных веществ. Таким образом, увеличение скорости кристаллизации в рассмотренных случаях происходит за счет интенсивного зародышеобразования, о чем свидетельствует резкое уменьшение индукционного периода кристаллизации.

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

Поступила в редакцию  
24 I 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Г. Т. Ткаченко, 16-я Всесоюзная конференция по высокомолекулярным соединениям, Рига, 1966.
2. Г. Е. Новикова, А. И. Марей, М. А. Беркович, Высокомолек. соед., Б11, 502, 1969.
3. Г. Е. Новикова, А. И. Марей, М. А. Беркович, 17-я Всесоюзная конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969.
4. В. Ю. Левин, В. А. Москаленко, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А12, 2588, 1970.
5. М. Ф. Бухина, М. В. Воеводская, Б. П. Карапашов, Высокомолек. соед., А13, 775, 1971.
6. А. И. Марей, Н. П. Кузнецова, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1965, № 3, 41.
7. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
8. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, 5-я конференция по замене натурального каучука на синтетический, Ярославль, 1964.
9. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., 6, 64, 1964.

УДК 541(64+24)

#### МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖУЗЛОВЫХ ЦЕПЕЙ В СПИТЫХ ПОЛИМЕРАХ

*В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Чуй*

Физико-механические свойства спищих полимеров зависят от целого комплекса характеристик их молекулярной структуры, в частности, от густоты пространственной сетки или среднечисленного молекулярного веса межузловых цепей, функциональности узлов пространственной сетки, количества различных функциональных групп, их полярности и способности к межмолекулярному взаимодействию, микроструктуры основной цепи, ее гибкости и т. д. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию влияния вышеуказанных па-