

4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А11, 132, 1969.
5. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., А14, 1737, 1972.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.

УДК 541.64:532.7

## РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОЙ И ВТОРИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ 1,4-цис-ПОЛИБУТАДИЕНА МЕТОДОМ ДТА

*М. Ф. Бухина, Н. Л. Северина, Н. М. Гальперина*

Известно, что процесс кристаллизации можно разделить на две стадии: первичную и вторичную.

Представления о природе вторичной кристаллизации весьма противоречивы. По данным одних авторов, она связана с увеличением упорядоченности внутри закристаллизованных областей, по данным других — с кристаллизацией наименее упорядоченной части материала. Оценить характер процессов, протекающих при кристаллизации, и упорядоченность образующихся кристаллов можно по термограммам плавления, полученным методом калориметрии или ДТА [1—4]. Так, появление нескольких пиков плавления на термограмме свидетельствует о наличии кристаллов разной упорядоченности: чем менее дефектны кристаллы, тем выше соответствующие температуры плавления.

Цель данной работы — выявление характера вторичной кристаллизации в 1,4-цис-полибутадиене.

Кристаллизацию и плавление изучали с помощью объемных дилатометров [5—7] и методом ДТА. Прибор ДТА высокой чувствительности был аналогичен описанному в [8]. Исследовали два образца СКД с содержанием 1,4-цис-звеньев  $w' = 92$  и  $96\%$ . При использовании метода ДТА кристаллизацию СКД проводили изотермически при  $T_{\text{кр}} = -55^\circ$ , затем образец погружали в жидкый азот, термограммы плавления получали при скорости нагревания  $2 \text{ град}/\text{мин}$ .

На рис. 1, *a* представлены термограммы плавления каучука СКД с  $w' = 92\%$ , закристалженного в течение разного времени  $t$ . На термограмме четко различается скачок при  $T_c$ , соответствующий переходу образца из застеклованного в высокоэластическое состояние. По мере развития кристаллизации величина этого скачка уменьшается, однако благодаря незначительной степени кристаллизации СКД, он четко различим даже на последних стадиях кристаллизации. По его величине, как и по площади пиков плавления, проводили оценку относительного изменения содержания кристаллической фазы в образце.

Рассмотрим изменение термограмм плавления с увеличением времени кристаллизации. При  $t = 10 \text{ мин}$ . (что соответствует окончанию индукционного периода) появляются два пика плавления: пик I и пик III. Положение пика I соответствует температуре окончания плавления  $T_{\text{пл}}$ , определяемой дилатометрически для каучука, закристалженного изотермически при  $T_{\text{кр}} = -55^\circ$  и  $t_\infty = 10\tau_u$ , где  $\tau_u$  — время половины кристаллизации. Пик III можно наблюдать на той же термограмме при более высокой температуре. Он обусловлен плавлением наиболее упорядоченной части кристаллов. Так как пик этот появляется при плавлении кристаллов, образовавшихся на начальной стадии кристаллизации, можно считать, что наиболее упорядоченными являются зародыши, из которых образуются центры поликристаллов — сферолитов и зерен. Это подтверждается данными по прокрашиванию пленок НК [9, 10].

Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к резкому увеличению площади пика I  $S_1$  (рис. 2). Площадь пика III  $S_{III}$  увеличивается мало и в основном за счет его расширения. Это свидетельствует об увеличении набора наиболее упорядоченных кристаллов по мере роста времени кристаллизации. При  $t=t_i=40$  мин. (что соответствует практически окончанию первичной кристаллизации по дилатометрическим данным) изменения  $S_1$  резко замедляются. При этом на термограммах появляется еще один, низкотемпературный пик II. Последующее увеличение времени

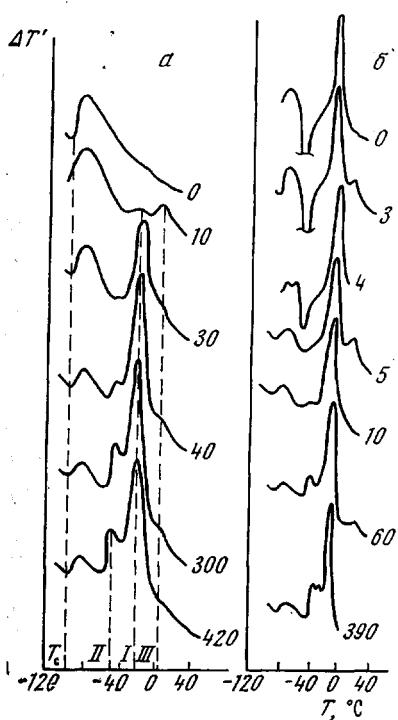


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы плавления для каучука СКД при  $w'=0,92$  (а) и  $0,96\%$  (б);  $T_{kp}=-55^\circ$ . Цифры у кривых – время выдержки образцов при  $T_{kp}$ , мин.

Рис. 2. Зависимость относительного изменения содержания кристаллической фазы в образце, вычисленная по величине  $h$  скачка теплоемкости при стекловании (1) и по площади пиков плавления (2–5), от времени кристаллизации

Относительное изменение площади пиков: 2 – суммарной, 3 –  $S_1$ , 4 –  $S_{III}$ , 5 –  $S_{II}$

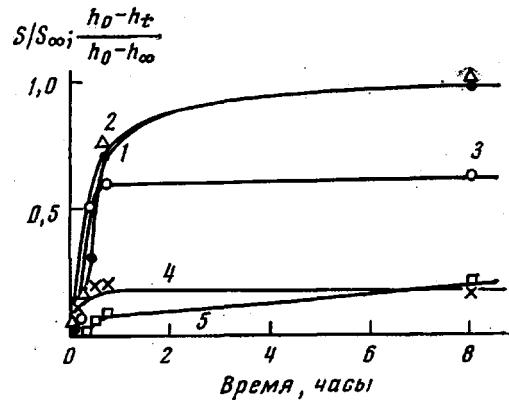


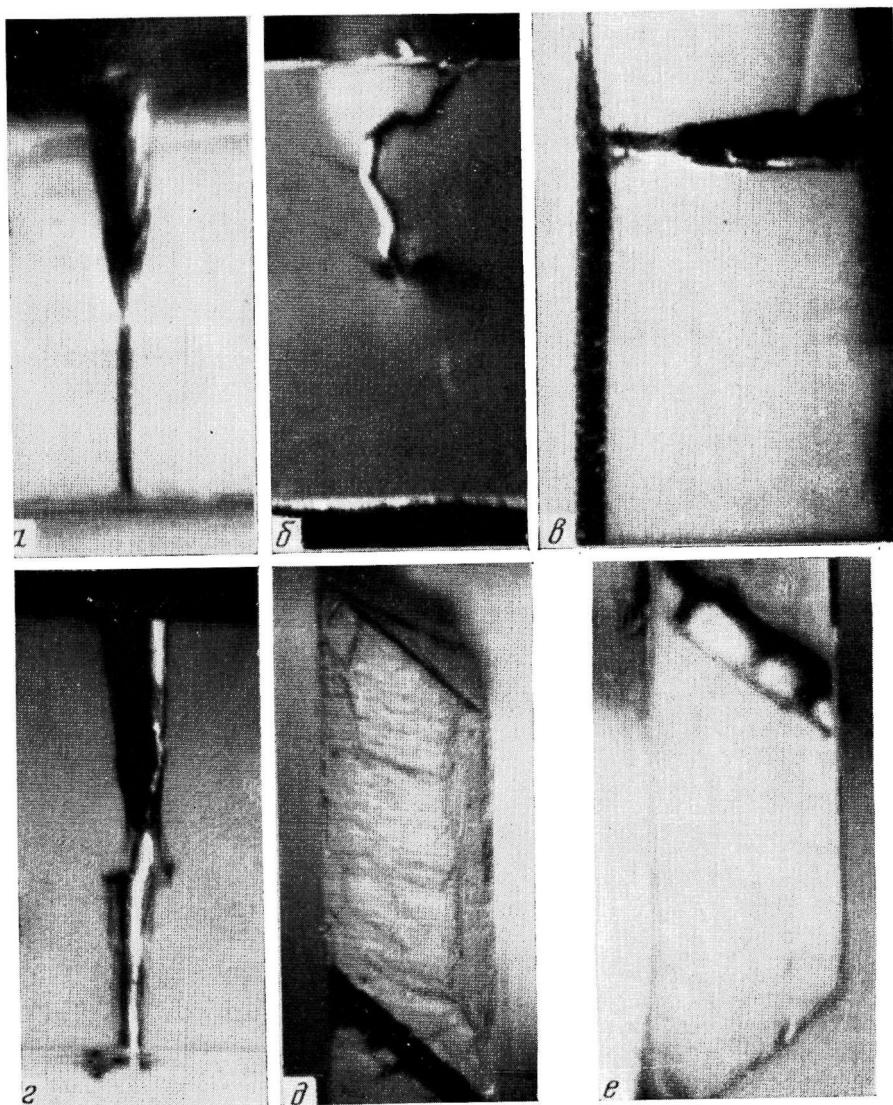
Рис. 2

криSTALLизации приводит в основном к увеличению площади этого пика  $S_{II}$ , так что при больших  $t$  высокотемпературная его часть сливаются с пиком I. Незначительно увеличивается и  $S_1$ . Температуры, соответствующие каждому из пиков, в пределах ошибки эксперимента ( $\pm 1^\circ$ ) остаются неизменными с увеличением  $t$ .

Таким образом, основной прирост кристаллической фазы в исследуемом каучуке на конечных стадиях кристаллизации осуществляется за счет образования наиболее дефектных кристаллов, т. е., по-видимому, кристаллов, образующихся из наиболее неупорядоченной части полимера.

Изменение термограмм плавления в высокотемпературной области в процессе вторичной кристаллизации (при  $t > t_i$ ) почти не выходит за пределы ошибок эксперимента. Однако возрастание количества кристаллической фазы, определяемой по скачку теплоемкости при  $T_c$ , превышает рост кристалличности, определяемой по изменению  $S_1$  и  $S_{III}$  (рис. 2). Вопрос об увеличении доли наиболее упорядоченных кристаллов при вторичной кристаллизации СКД может быть решен только при дальнейшем усовершенствовании метода измерения.

Аналогичная картина наблюдается и на термограммах плавления каучука СКД с  $w' \approx 96\%$  (рис. 1, б), но она осложнена кристаллизацией в процессе измерения (экзотермические пики для  $t=0$  и 3 мин.). Образовавшиеся в процессе измерения кристаллы дают вклад в основном в пик



Направление разряда в вытянутом ПЭ при положительной (*a*, *e*, *d*) и отрицательной полярности остряя (*b*, *c*, *e*):

*a*, *b* — ось вытяжки ориентирована вдоль поля; *c*, *d* — поперек поля; *d*, *e* — под углом  $45^\circ$  к полю. Скошенные края образцов указывают направление вытяжки

I. Небольшая кристаллизация наблюдается и на термограмме, соответствующей  $t=30$  мин., она обусловлена наличием большого числа изотермически (при  $-55^\circ$ ) образовавшихся зародышей, облегчающих кристаллизацию при нагревании образца в процессе измерения. Такой же характер имеют термограммы вулканизованных и наполненных образцов, причем соотношение площадей разных пиков зависит от состава образцов. Так, вулканизация тетраметилтиурамдисульфидом приводит к расширению пика II, т. е. к увеличению набора наименее регулярной части кристаллов. Введение активных наполнителей (в частности, углеродной сажи) приводит к более быстрому росту как пика II, так и пика III.

Таким образом, анализ формы пиков плавления может служить способом разделения первичной и вторичной кристаллизации.

Приняв, как обычно, что кристаллы, плавящиеся при более высокой температуре, имеют лучшую упорядоченность, можно сделать следующие выводы: на ранней стадии изотермической кристаллизации происходит образование наиболее упорядоченной структуры (зародышобразование)\*, затем на более упорядоченных центрах идет интенсивная кристаллизация всего полимерного материала. Кристаллизация завершается образованием наименее регулярных структур. Одновременно, по-видимому, идет дополнительное упорядочение регулярной части кристаллов.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
21 I 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Сочава, Г. И. Церетели, Высокомолек. соед., A13, 1501, 1971; B13, 155, 1971.
2. Г. И. Церетели, И. В. Сочава, Высокомолек. соед., A13, 2612, 1971.
3. J. Mitsuishi, M. Ikeda, J. Polymer Sci., 4, A-2, 283, 1966.
4. Z. Pelzbauer, R. S. J. Manley, J. Polymer Sci., 8, A-2, 649, 1970.
5. N. Bekkedahl, J. Res. Nat. Bur. Standards, 13, 411, 1934; Rubber Chem. and Technol., 8, 5, 1935.
6. L. A. Wood, N. Bekkedahl, J. Appl. Phys., 17, 362, 1946; J. Res. Nat. Bur. Standards, 36, 189, 1946; Rubber Chem. and Technol., 19, 1145, 1946.
7. А. Н. Марей, Г. Е. Новикова, Н. П. Кузнецов, Каучук и резина, 1964, № 10, 7; 1965, № 3, 41.
8. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 6, 48; № 7, 57.
9. Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, Высокомолек. соед., B10, 555, 1968.
10. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Докл. АН СССР, 99, 1037, 1954; 100, 105, 1955.

УДК 541.64:539.2

#### О ВЛИЯНИИ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НА ОБРАЗОВАНИЕ ОККЛЮЗИЙ В КАУЧУКОВЫХ ЧАСТИЦАХ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

**В. Д. Енальев, Б. В. Кравченко, Н. А. Носкова**

Физико-механические свойства ударопрочного полистирола (УПС) в значительной степени зависят от размера каучуковых частиц [1], содержащих окклюдированный ПС. Увеличение количества окклюдированного ПС в каучуковой фазе увеличивает ее объем и равносильно увеличению количества каучука в УПС [2, 3].

Формирование каучуковых частиц происходит в процессе привитой сополимеризации через образование множественной полимер-полимерной эмульсии. Молау [4] показал, что стабилизатором капель каучуковой фазы таких эмульсий является привитой сополимер, который концентрируется на поверхности раздела фаз.

\* Кристаллизация в процессе охлаждения и нагревания «смазывает» этот эффект для каучука высокой регулярности.