

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кузнецов, Сб. Гель-проникающая хроматография, ОИФХ АН СССР, 1974, стр. 35.
2. В. С. Радугин, С. М. Батурина, А. И. Кузнецов, С. Г. Энгелес, Там же, стр. 82.
3. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. Н. Тризна, Т. С. Дмитриева, Высокомолек. соед., A17, 2609, 1975.
4. H. L. Hsieh, Rubber and Plast. Age, 46, 394, 1965.
5. Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисочкин, В. П. Шмазин, О. М. Шибанова, Авт. свид. 224060, 1964; Бюлл. изобретений 1968, № 25.
6. R. E. Pierce, J. E. Armonas, J. Polymer Sci., C 21, 23, 1968.
7. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, В. Ф. Евдокимов, Р. А. Шляхтер, Каучук и резина, 1976, № 7, 57.
8. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Т. В. Стадничук, Коллоидн. ж., 39, № 5, 1977.
9. Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленский, Высокомолек. соед., A14, 1874, 1972.
10. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 53.
11. С. Г. Энгелес, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.

УДК 541.64:532.78

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИБРОМОПРЕНА

Саркисян З. Г., Ованесов Г. Т., Кабалян Ю. Е.

Наряду с закономерностями, характерными при кристаллизации низкомолекулярных веществ, кристаллизация полимеров отличается рядом особенностей: высокая дефектность полимерных кристаллов и присутствие аморфной фазы, малая скорость кристаллизации и наличие интервала плавления. Все эти особенности наиболее ярко выражены при кристаллизации эластомеров [1].

Основным условием способности эластомеров к кристаллизации, как и любых полимеров, является регулярность строения их цепи. Эластомеры, полученные на основе хлоропрена при определенных условиях, отличаются высокой регулярностью молекулярной структуры, чем и обусловлена их хорошая кристаллизуемость [1].

Представляло интерес исследовать процесс кристаллизации полибромопрена, где в отличие от полихлоропрена атом хлора замещен бромом.

Бромопреновый каучук получали при эмульсионной полимеризации бромопрена (температура полимеризации 10°) с использованием в качестве регулятора меркаптаны. Кинетику кристаллизации изучали в пленках толщиной 40–50 мкм, полученных высушиванием раствора полимера в бензole (4%) на алюминиевой фольге, которую использовали в качестве одного из электродов. После сушки пленку выдерживали в течение 3 суток при 30°/10<sup>-1</sup> тор до полного удаления остатков растворителя. Второй электрод приклеивали к полимерной пленке, находящейся в расплавленном состоянии. Получаемый таким образом конденсатор помещали в специальную измерительную юбку, находящуюся при температуре кристаллизации. Расплав получали выдерживанием образца при 90° в течение 30 мин. В качестве параметра кристаллизации использовали емкость конденсатора, между обкладками которого помещали образец. Для определения емкости в процессе кристаллизации использовали мост переменного тока типа ВМ-400 (Тесла). Измерения проводили на частоте 800 гц, при которой диэлектрическая постоянная наиболее чувствительна к изменению кристалличности.

Для морфологических исследований использовали метод поляризационной микроскопии. Пленки для микроскопических исследований получали на стеклянной анистропной подложке [2].

Процесс кристаллизации может приводить к образованию различных кристаллических структур. При изучении роста кристаллов из расплава в тонких пленках полибромопрена удалось обнаружить, что образуются со-

вершенные сферолитные структуры. На рис. 1 приведена микрофотография сферолитов полибромопрена при наблюдении в скрещенных поляроидах ( $H_v$ -поляризация). Картина гашения в образце (рис. 1, а), закристаллизованном при  $18^\circ$ , и дифракционная картина малоуглового рассеяния поляризованного света (рис. 1, б) типичны для сферолитной структуры.

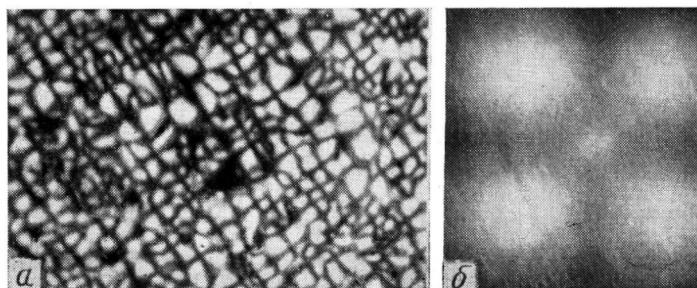


Рис. 1. Микрофотография полибромопрена в поляризованном свете (а) и его  $H_v$ -дифрактограмма (б)

Кинетику изотермической кристаллизации полибромопрена изучали при  $18^\circ$ . На рис. 2 приведены теоретические изотермы, построенные согласно уравнению Аврами при  $n=1, 2, 3, 4$ , и экспериментальные данные. Сравнивая экспериментальные и теоретические кривые, можно определить

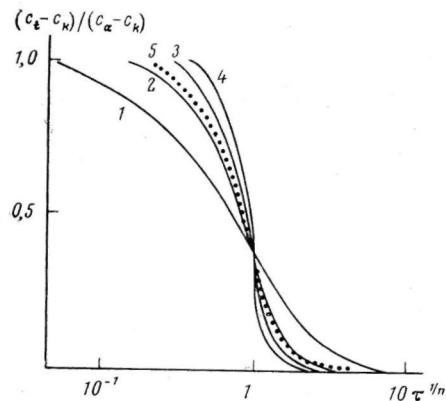


Рис. 2

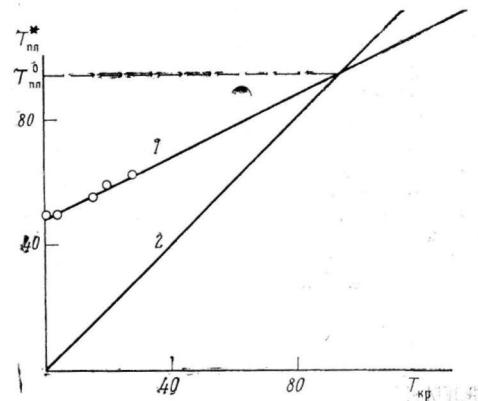


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость нормированной емкости  $(C_t - C_h) / (C_a - C_h)$  от приведенного времени кристаллизации, где  $C_a$ ,  $C_h$  и  $C_t$  — емкости конденсатора с аморфным, кристаллическим и в момент времени  $t$  образцом. Теоретические изотермы кристаллизации для  $n=1$  (1),  $n=2$  (2),  $n=3$  (3) и  $n=4$  (4) и экспериментальная кривая, полученная для полибромопрена при  $T_{\text{кр}}=18^\circ$  (5)

Рис. 3. 1 — Экспериментальная зависимость температуры плавления от температуры кристаллизации; 2 — зависимость согласно соотношению (1) при  $T_{\text{кр}}=T_{\text{пл}}^*$ .

наиболее вероятные значения величин  $n$  и  $k$ . Найденная величина показателя степени Аврами близка к  $n=2$ , откуда следует, что в образце происходит с постоянной скоростью рост двухмерной кристаллической структуры при мгновенном зародышеобразовании или одномерный линейный рост при спорадическом зародышеобразовании.

Методом ДТА определены температуры плавления образцов, изотермически закристаллизованных из расплава при различных температурах.

Если экспериментально определяемую температуру плавления  $T_{\text{пл}}^*$  представить как функцию температуры кристаллизации  $T_{\text{кр}}$ , то эта зависи-

мость линейна для малых степеней переохлаждения (рис. 3). Истинное значение температуры плавления  $T_{\text{пп}}^0$  должно соответствовать точке пересечения прямых  $T_{\text{кп}}=T_{\text{пп}}^*$  (рис. 3, кривая 2) и  $T_{\text{пп}}^*=f(T_{\text{кп}})$  (рис. 3, кривая 1). Значение  $T_{\text{пп}}^0$  определяется по формуле [3]

$$T_{\text{пп}}^0 = \frac{T_{\text{пп}} + T_{\text{кп}}}{2} \quad (1)$$

Путем линейной экстраполяции кажущейся температуры плавления (рис. 3) получено значение истинной температуры плавления полибромопрена, равное 95°.

Отличие структуры молекулы полибромопрена от полихлоропрена приводит к изменению морфологии и температуры плавления. Поляризационно-микроскопические исследования показали, что в полибромоцрене из зародыша развиваются совершенные плотноупакованные сферолиты. В полихлоропрене (наирит НП) рост сферолитов идет по механизму дендритного ветвления через спонообразование [4]. Сравнительная температура кристаллизации полихлоропрена при  $T_{\text{пп}}=80^\circ$  [1, 3], соответствующая переохлаждению полибромопрена ( $\Delta T=77^\circ$  и  $T_{\text{кп}}=18^\circ$ ), близка к температуре максимальной скорости кристаллизации ( $T_{\text{макс}}=0^\circ$ ) [5]. В отличие от полибромопрена показатель степени Аврами наирита НП при  $T_{\text{кп}} \leq 20^\circ$  имеет значение, близкое к  $n=3$ , и ему соответствует двухмерный рост при спорадическом зародышебразовании. Скорость кристаллизации полибромопрена при одинаковых степенях переохлаждения в 4–5 раз меньше скорости кристаллизации полихлоропрена наирита НП [5, 6].

Поступила в редакцию  
6 VIII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.
2. Г. Т. Ованесов, Ю. К. Кабалян, Изв. АН АрмССР, Физика, 7, 64, 1972.
3. Л. М. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
4. Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян, Ю. К. Кабалян, В. Г. Баранов, Высокомолек. соед., Б15, 436, 1973.
5. Г. Т. Ованесов, Д. А. Нерсесян, Ю. К. Кабалян, Изв. АН АрмССР, Физика, 8, 297, 1973.
6. В. Г. Баранов, Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян, Ю. К. Кабалян, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 217, 119, 1974.

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА НА ШЕЙКООБРАЗОВАНИЕ В ПОЛИМЕРАХ

*Натов М., Василева Ст., Христова Хр.*

Шейкообразование полимера считается характерным явлением, наблюдающимся при растяжении полимерных образцов [1, 2]. Шейкообразование обычно рассматривается как свойство всех линейных полимеров, независимо от размера исследуемых образцов. Оно, однако, по своей сущности должно зависеть от структуры образцов в самом широком смысле этого понятия, включая и зависимость от размеров образцов. Этот вывод является следствием результатов, полученных нами при изучении долговечности полимеров.

Известно, что зависимость между долговечностью и напряжением описывается известным уравнением Журкова – Бартенева [3, 4] лишь в определенных интервалах напряжения. Нами была исследована долговечность некоторых линейных полимеров в широком интервале напряжения [5–7]. При этом было установлено, что графическая зависимость  $\ln \tau - \sigma$  имеет