

УДК 541.64:539.2:547.315

**ОРИЕНТАЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ
И ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА
С ИЗОПРЕНОМ**

Петрова Г. П., Васильева М. А., Курлянд С. К.,
Лобач М. И., Чурляева Л. А., Кормер В. А.

Исследованы кристаллизация при растяжении статистических сополимеров бутадиена с изопреном и деформационно-прочностные свойства вулканизатов на их основе. Подавление кристаллизации *цис*-1,4-полибутадиена за счет сополимеризации бутадиена с изопреном оказывается несколько менее эффективным, чем при *цис-транс*-изомеризации. При растяжении сополимеров бутадиена с изопреном в отличие от *цис*-1,4-полибутадиена наблюдается тенденция к усилению эффекта ориентационной кристаллизации, который проявляется в максимальной степени при содержании ~13 мол. % изопреновых звеньев в сополимере.

Нарушение регулярности структуры макромолекул гомополимеров введением в их состав небольшого количества звеньев другой химической природы эффективно подавляет их кристаллизацию [1] и дает возможность улучшить технологические и эксплуатационные свойства.

Цель настоящей работы — изучение влияния состава статистических сополимеров бутадиена с изопреном (СКДИ) [2], полученных с использованием соединений редкоземельных элементов в качестве катализатора, на кристаллическое структурообразование при деформации сополимеров и механические свойства их ненаполненных вулканизатов. Характеристики образцов приведены в таблице.

Структурообразование в растянутых сополимерах, содержащих до 20 мол. % изопреновых звеньев, исследовали термомеханическим методом, основанным на измерении остаточных удлинений образцов $\varepsilon_{ост}$ в процессе их нагревания с постоянной скоростью 1 град/мин [3, 4].

Характеристики каучуков, значения $T_{пл}$ и M_c вулканизатов *цис*-1,4-полибутадиенов и сополимеров СКДИ

Марка каучука	Содержание изопреновых звеньев, мол. %	Вязкость по Муки	Содержание звеньев, мол. %			$T_{пл}^{\circ}$	M_c^*
			<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2		
СКД **	—	47	90	6	4	-21/-41	4300
СКД-6	—	42	98	1,5	0,5	-7/-20	4100
СКДИ	6	40	—	—	—	-12/-31	4030
	13	50	—	—	—	-18/-44	4400
	16	52	—	—	—	-24/-49	4600
	20	52	—	—	—	-29/- ***	4000

* Значения длины цепи между узлами сетки вычислялись по величине условно-равновесного модуля [10] при 20°.

** Приведены средние данные для пяти-шести производственных партий.

*** Незакристаллизованный.

Примечание. В числителе приведены значения $T_{пл}$ для каучуков, в знаменателе — для вулканизатов. Значения $T_{пл}$ каучуков, растянутых на 300% после охлаждения, соответствуют температуре кристаллизации -30°. Значения $T_{пл}$ вулканизатов получены в условиях растяжения при 20° на 100% и кристаллизации при -56°.

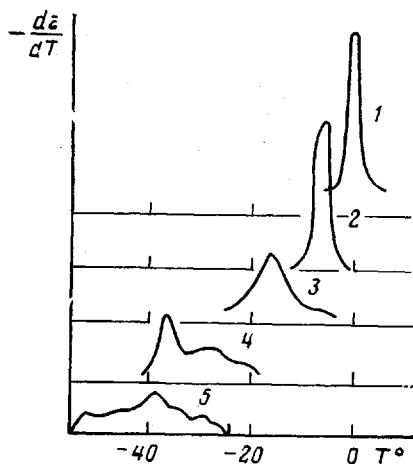


Рис. 1

Рис. 1. Дифференциальные кривые плавления каучуков СКДИ, содержащих 0 (1), 6 (2), 13 (3), 16 (4) и 20 мол.% изопреновых звеньев (5), закристаллизованных при степени растяжения 300 % при -13° (1), -21° (2), -29° (3), -48° (4) и -56° (5). Даные приведены к $T_{kp} = -30^{\circ}$.

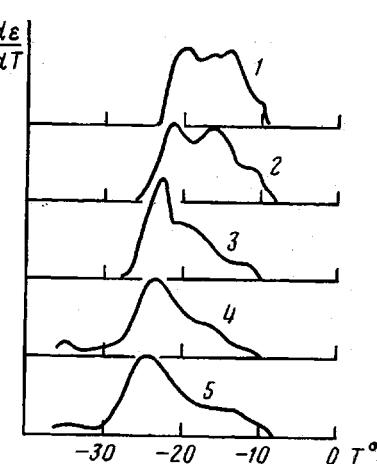


Рис. 2

Рис. 2. Дифференциальные кривые плавления каучука СКДИ, содержащего 13 мол.% изопреновых звеньев, закристаллизованного при -40° и степенях растяжения 100 (1), 200 (2), 500 (3), 600 (4) и 700% (5).

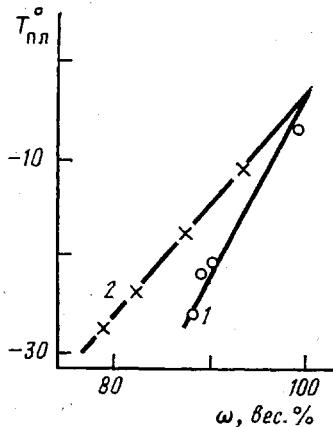


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости приведенной температуры основного пика плавления СКД (1) и СКДИ (2) от содержания кристаллизующихся звеньев цис-1,4-полибутадиена

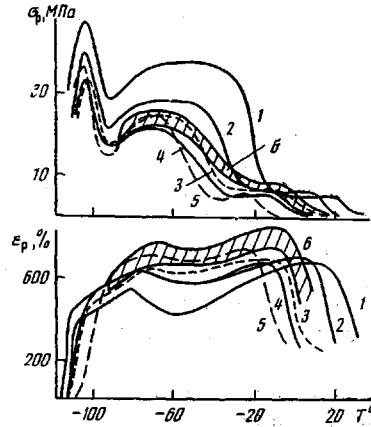


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости напряжения σ_p и относительного удлинения ε_p при разрыве ненаполненных вулканизатов на основе каучуков СКД и СКДИ, содержащих 0 (1), 6 (2), 13 (3), 16 (4) и 20 мол.% изопреновых звеньев (5). Заштрихованная область 6 — вулканизаты на основе стандартного СКД.

Характерные температуры плавления были определены по положению максимумов дифференциальных кривых сокращения образцов

$$\left(-\frac{d\varepsilon}{dT} - T \right).$$

Задача исследования состояла в установлении способности цис-1,4-полибутадиена (СКД) и СКДИ к образованию при растяжении кристаллических структур, состоящих из сложенных (КСЦ) и развернутых (КРЦ) цепей (кристаллический топоморфизм), различающихся по энергетике, но имеющих одни и те же параметры кристаллической решетки [5, 6]. Наличие таких структур четко показано для цис-1,4-полизопрена [7, 8].

Известно, что для *цис*-1,4-полибутадиена способность к ориентационной кристаллизации достаточно низка, что обусловлено повышенной линейностью его макромолекул и меньшей склонностью к образованию флюктуационных узлов пространственной сетки. Тем не менее в литературе имеются данные [9] о возникновении структур типа КРЦ в вулканизатах *цис*-1,4-полибутадиена, хотя эффекты, связанные с образованием этих структур, невелики. Сополимеризация бутадиена с изопреном представляет интерес также и с точки зрения повышения способности СКДИ по сравнению с каучуком СКД к ориентационной кристаллизации и образованию структур КРЦ, наличие которых улучшает механические свойства полимеров.

При деформации исследованных каучуков до 700–1000% при низких температурах не удалось получить четкой картины плавления с двумя температурными областями переходов, которые можно было бы отнести к плавлению структур типа КСЦ и КРЦ. Как правило, это либо только один переход, как в СКД-6 («редкоземельный» каучук, содержащий ~98% *цис*-1,4-звеньев (рис. 1, кривая 1)), либо несколько переходов (рис. 2), более высокотемпературный из которых при увеличении деформации имеет тенденцию к смещению в сторону низких температур и снижению интенсивности (рис. 2). Эти зависимости противоположны тем, которые наблюдались для *цис*-1,4-полизопрена. Возможно, что условия для четкого выявления этих структур в данном случае не удалось реализовать из-за высокой скорости образования складчатых кристаллических образований при низких температурах и пластической деформации при более высоких.

Сравнение характера плавления различных СКДИ показывает, что увеличение количества изопреновых звеньев I – нарушителей регулярности микроструктуры – приводит к снижению температур плавления, размытию максимумов на кривых плавления в целом (рис. 1), а также снижению температур основных переходов (таблица).

Сравнение температур плавления сopolимеров СКДИ и каучуков СКД различного изомерного состава, содержащих одно и то же количество *цис*-1,4-бутадиеновых звеньев (рис. 3), показывает, что кристаллизацию в меньшей мере подавляют изопреновые, чем *транс*-1,4- и 1,2-бутадиеновые звенья.

Видно, что температуры плавления каучуков и вулканизатов, закристаллизованных в ориентированном состоянии, коррелируют между собой. Каучук СКД и его вулканизаты плавятся при температурах, близких к соответствующим температурам плавления каучука и вулканизата СКДИ, содержащего 13 мол.% изопреновых звеньев.

Исследование прочностных показателей СКДИ проводили на ненаполненных вулканизатах, полученных при температуре вулканизации 143° в течение 40 мин по следующему рецепту: каучук 100,0; стеариновая кислота 2,0; сантокюр 0,7; окись цинка 5,0 и сера 2,0 вес.ч.

Прочностные показатели – напряжение σ_p и относительное удлинение ε_p при разрыве вулканизатов определяли на машине типа «Поляни» при скорости растяжения 100 мм/мин на кольцевых образцах (с диаметрами 15 и 19 мм) в жидкой среде.

Температурные зависимости σ_p и ε_p (рис. 4) для вулканизатов СКДИ имеют вид, характерный для всех кристаллизующихся эластомеров, и близки зависимостям, полученным для вулканизатов *цис*-1,4-полибутадиенов [11]. Высокие значения σ_p наблюдаются в области температур стеклования и кристаллизации. Температура стеклования, определенная по положению максимума σ_p и точки, в которой ε_p близка к нулю, с ростом I до 26 мол.% повышается на ~8°.

Температурная область кристаллизации может быть условно разделена на две. В области I, расположенной вблизи температуры максимальной скорости кристаллизации T_{\max} , где высокие значения σ_p обусловлены развитием прежде всего кристаллических структур типа КСЦ, вулканизаты СКД и СКДИ имеют значения σ_p до 30 МПа и ε_p до 700% (рис. 4, 5). Наличие изопреновых звеньев в каучуке оказывается прежде

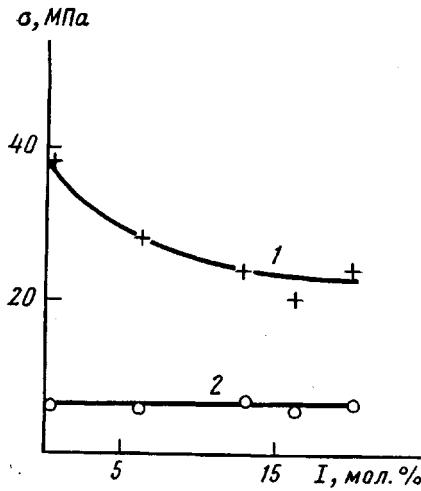


Рис. 5

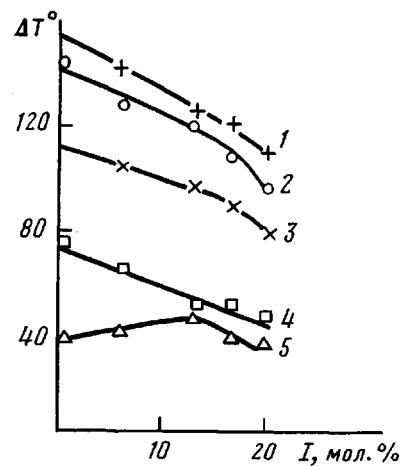


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости максимального напряжения при разрыве вулканизатов СКДИ на участке I (1) и в конце участка II (2) на кривой σ_p-T от содержания изопреновых звеньев

Рис. 6. Зависимости ширины общего интервала повышенной прочности вулканизатов СКДИ, определенной по различным кривым от содержания изопреновых звеньев.
 1 — $\varepsilon_p-T(\Delta T_{\varepsilon_p})$; 2 — $\sigma_p-T(\Delta T_{\sigma_p})$; 3 — $\sigma_p-T(T_{I+II})$; 4 — $\sigma_p-T(\Delta T_I)$; 5 — $\sigma_p-T(\Delta T_{II})$

всего на изменении этой температурной области. Увеличение I от 0 до 20 мол. % приводит к уменьшению ширины максимума σ_p в этой области, снижению значений σ_p от 38 до 22 МПа (рис. 5) и смещению максимума от -50 до -70° (рис. 4). Значение ε_p в минимуме, расположенному всегда вблизи T_{\max} (-56°), возрастает от 400 до 700%, а глубина минимума уменьшается. Эти эффекты связаны с подавлением кристаллизации бутадиеновой части каучука за счет изопреновых звеньев. Наиболее интенсивно снижение σ_p макс до содержания изопреновых звеньев 13 мол. %; при дальнейшем росте I скорость снижения σ_p макс замедляется, что может быть связано с некоторым увеличением роли ориентированной кристаллической фазы типа КРЦ в упрочнении эластомеров.

Участок I кривой σ_p-T в области кристаллизации для вулканизатов СКДИ, как и для СКД, вносит наибольший вклад в общую ширину температурного интервала сохранения их повышенной прочности. С ростом содержания изопреновых звеньев до 20 мол. % ширина участка I ΔT_I снижается на 30° , в то время как общая ширина ΔT_{σ_p} — на 40° (рис. 6).

Во второй температурной области кристаллизации, где повышенные значения σ_p обусловлены развитием в основном структур типа КРЦ [12], значения σ_p слабо изменяются с температурой и содержанием изопреновых звеньев (рис. 4). Но если для вулканизатов СКД σ_p на этом участке несколько снижается с повышением температуры, то для вулканизатов СКДИ, особенно при значительном содержании изопреновых звеньев (16–20 мол. %), немного возрастает, как для цис-1,4-полиизопрена [11]. С увеличением содержания изопреновых звеньев в СКДИ ширина участка II ΔT_{II} (рис. 6) проходит через максимум, соответствующий ~ 13 мол. % изопреновых звеньев. Видно, что в температурной области кристаллизации наиболее близки между собой значения σ_p вулканизатов СКД (заштрихованная область) и СКДИ при содержании $I \sim 13$ мол. %. Для вулканизатов СКД несколько шире участок I кривой σ_p-T и более размыта граница между участками I и II, чем для вулканизатов СКДИ. Значения ε_p для вулканизатов СКД на 100–150% выше, чем для СКДИ во всем температурном интервале кристаллизации.

Таким образом, введение в состав молекул цис-1,4-полибутадиена статистически распределенных изопреновых звеньев приводит к подавлению

его способности к кристаллизации. Увеличение I до 20 мол. % понижает температуру плавления более, чем на 20°. Это снижение $T_{\text{пл}}$ несколько меньше, чем полученное при нарушении регулярности структуры *цис*-1,4-полибутадиена за счет увеличения содержания *транс*-1,4- и 1,2-звеньев. При кристаллизации СКД и СКДИ в ориентированном состоянии образуются в основном кристаллические структуры, состоящие из сложенных цепей.

Температурная зависимость прочностных показателей вулканизатов сополимеров по характеру аналогична полученной для вулканизатов *цис*-1,4-полибутадиена. Увеличение количества изопреновых звеньев в составе сополимера сопровождается снижением температурной границы интервала сохранения высокой прочности. За счет ориентационной кристаллизации вулканизатов ширина температурного интервала повышенной прочности проходит через максимум при $I=13$ мол. %. Значения напряжения при разрыве вблизи $T_{\text{макс}}$ снижаются сильнее при небольших добавках изопреновых звеньев. Изменение их содержания от 10 до 20 мол. % практически не приводит к изменению σ_p . Это, по-видимому, связано с усилением роли ориентационной кристаллизации и образованием структур, состоящих из развернутых цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М., 1973. 238 с.
2. Hsich H. L., Yeh H. C. // Rubber Chem. and Technol. 1985. V. 58. № 1. P. 117.
3. Марей А. И., Петрова Г. П., Курлянд С. К. // Физические и механические свойства новых эластомеров. М., 1978. С. 9.
4. ГОСТ 408-78.
5. Френкель С. Я. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 11.
6. Ельяшевич Г. К., Барапов В. Г., Френкель С. Я. // Физика твердого тела. 1974. Т. 16. № 7. С. 2075.
7. Coritz D., Muller F. H., Siets W. // Progr. Colloid Polymer Sci. 1977. V. 62. № 1. P. 114.
8. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чербунина Г. Д. // Каучук и резина. 1981. № 7. С. 57.
9. Cezari M., Gargani L. P., Perego J., Zazzetta M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1976. V. 14. № 1. P. 107.
10. Сидорович Е. А. // Каучук и резина. 1961. № 12. С. 38.
11. Петрова Г. П., Беркович М. А., Николаева Н. И., Монгайт Е. З. // Фазово-агрегатное состояние и свойства эластомеров. М., 1982. С. 132.
12. Вишняков И. И., Тюленев А. И. // Докл. на Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984. С. 213.

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

Поступила в редакцию
24.V.1987

ORIENTATIONAL CRYSTALLIZATION AND STRAIN-STRENGTH PROPERTIES OF RANDOM BUTADIENE-ISOPRENE COPOLYMERS

Petrova G. P., Vasil'eva M. A., Kurlyand S. K., Lobach M. I.,
Churlyanova L. A., Kormer V. A.

Summary

Crystallization under stretching of random butadiene-isoprene copolymers and strain-strength properties of their vulcanizates have been studied. Suppression of crystallization of *cis*-1,4-polybutadiene as a result of copolymerization of butadiene with isoprene is less effective than in *cis-trans*-isomerization. Stretching of butadiene-isoprene copolymers unlike *cis*-1,4-polybutadiene results in an increase of the orientational crystallization effect being maximal for 13 mol % content of isoprene units in the copolymer.