

В. Ф. ТАМАРКИН, Г. В. ЧУБАРОВА, М. Ф. БУХИНА, А. С. КУЗЬМИНСКИЙ
**ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МЕХАНО-ДЕСТРУКЦИЮ
ПОЛИХЛОРОПРЕНА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 II 1971)

В последние годы было показано, что способ надмолекулярной организации полимеров, в частности кристаллизация, оказывает существенное влияние на кинетику и локализацию химических превращений в полимерах. Однако влияние кристаллизации на механо-химические процессы в эластомерах, имеющие существенное значение при их переработке, практически не изучено. В работе предпринята попытка исследовать такое влияние и выяснить его механизм.

В качестве объекта исследования был выбран полихлоропрен, модифицированный серой, который кристаллизуется при комнатной температуре и содержит в основной цепи как связи типа углерод — углерод, так и полисульфидные. Термомеханическое воздействие, моделирующее процессы переработки и приводящее к разрушению исходного геля (¹), осуществляли в пластографе типа «Брабендер» при скорости вращения роторов 30 об/мин и постоянной температуре 75°. Образцы с разной степенью кристалличности * (от 0 до 12%) получали, изменяя время изотермической кристаллизации при температуре $20 \pm 2^\circ$ от 0 до 30 суток **.

При увеличении исходной кристалличности от 0 до 12% скорость разрушения геля *** растет почти в 2 раза (см. рис. 1).

В общем случае увеличение скорости деструкции может быть обусловлено двумя факторами: 1) ростом суммарных напряжений сдвига вследствие жесткости закристаллизованного эластомера по сравнению с аморфным; 2) ослаблением химических связей, вызванным дополнительным напряжением некоторых участков макромолекул при кристаллизации.

При механо-химическом воздействии на полимер при температуре выше температуры стеклования T_g действие первого фактора очевидно. Для выяснения роли второго фактора, т. е. дополнительных напряжений, вызываемых кристаллизацией, образцы, отличающиеся степенью кристалличности, подвергали механическому воздействию в условиях, когда жесткость аморфных и закристаллизованных образцов практически одинакова. Для этого образцы обрабатывали в лабораторной вибромельнице (в вакууме, 10^{-2} мм рт. ст.) при -196° , т. е. на 156° ниже, чем T_g полихлоропрена (-40°). После 16 час. обработки содержание геля в аморфном образце было на 10% выше, чем в закристаллизованном, что далеко выходит за пределы ошибки эксперимента. Таким образом, скорость механо-химической деструкции закристаллизованного образца и в этом случае выше, что в указанных условиях эксперимента может быть связано только с действием второго фактора, т. е. с дополнительным напряжением участков макромолекул при кристаллизации. Такое напряжение имеет место в закристаллизованном образце и выше T_g . Можно, однако, полагать, что при

* Степень кристалличности определяли по dilatометрическим данным.

** В дальнейшем образцы с максимальной степенью кристалличности будем называть закристаллизованными.

*** Содержание геля определяли по растворимости в бензоле.

механическом воздействии на эластомер выше T_g , действие этого фактора ослабляется вследствие релаксации напряжения.

Чтобы выяснить локализацию участков цепи, напряженных вследствие кристаллизации, свободные радикалы, образовавшиеся при деструкции полихлоропрена, обработанного при -196° , изучали методом электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.). Спектры свободных радикалов, записанные также при -196° на радиоспектрометре РЭ-1301, приведены на рис. 2. Оба спектра (для аморфного и закристаллизованного образцов) представляют собой результат наложения двух сигналов, один из которых

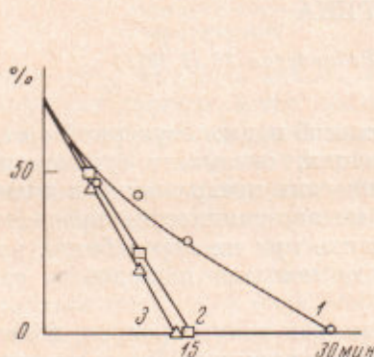


Рис. 1

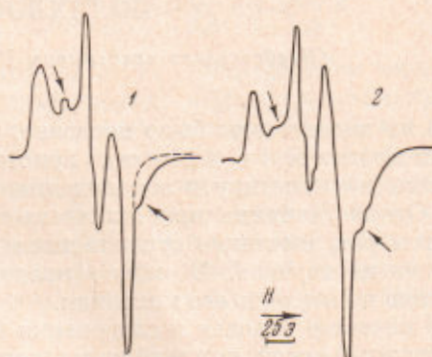


Рис. 2

Рис. 1. Изменение содержания геля при термомеханическом воздействии на полихлоропрен с различной кристалличностью: 1 — 0; 2 — 8%; 3 — 12%

Рис. 2. Спектры э.п.р., полученные при механо-деструкции полихлоропрена с различной исходной кристалличностью: 1 — 0; 2 — 12%. Стрелкой отмечен участок, относящийся к радикалам, образующимся при разрыве основной цепи каучука, пунктиром — правое крыло чистого цистинового сигнала

характерен для цистиновых радикалов со свободной валентностью на атоме серы, а другой — для радикалов, образующихся при разрыве углеводородной цепи, со свободной валентностью при атоме углерода ⁽²⁾. Таким образом, при механо-химической деструкции модифицированного серой полихлоропрена, разрыв цепи идет как по слабым полисульфидным связям, так и по связям типа углерод — углерод. Однако, как видно из рис. 2, относительный вклад разрыва серных связей для закристаллизованного образца выше. Это означает, что увеличение скорости деструкции вследствие кристаллизации происходит преимущественно за счет распада полисульфидных связей, т. е. дополнительное напряжение, вызываемое кристаллизацией, локализуется в первую очередь именно на этих связях.

Полученные результаты, вскрывая механизм влияния кристаллизации на механо-химическую деструкцию полихлоропрена, позволяют сделать некоторые выводы и о характере укладки его молекул в кристаллических образованиях.

Кристаллизация полихлоропрена идет с образованием поликристаллов, таких как сферолиты и зерна, которые, в свою очередь, состоят из единичных кристаллитов складчатого типа ⁽³⁾. В связи с тем, что напряженными в процессе кристаллизации являются главным образом участки молекул, расположенные на границах кристаллитов или связывающие их между собой ⁽⁴⁾, увеличение доли разрывов, приходящихся на полисульфидные связи, может иметь место только если эти связи в большинстве своем концентрируются на складчатых поверхностях единичных кристаллитов или в проходных цепях между ними.

В сочетании с данными об эффективном замедлении кристаллизации путем введения в эластомер полисульфидных связей ⁽³⁾ полученные ре-

зультаты позволяют считать, что эти связи не входят в упорядоченную часть единичных складчатых кристаллитов, образуя дефектные области вблизи их границ.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Москва

Поступило
9 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Ф. Тамаркин, Л. И. Любчанская и др. Каучук и резина, № 5, 7 (1967). ² П. Ю. Бутягин, В. Ф. Дроздовский и др., ФТТ, 7, 941 (1965); А. С. Кузьминский, Г. В. Чубарова, Высокомолек. соед., 10Б, 832 (1968). ³ М. Ф. Бухина, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 13, 1 (1968). ⁴ А. Шар-
плез, Кристаллизация полимеров, М., 1968.