

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА НАИРИТ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

П. А. БЕЗИРГАНЯН, Ю. А. РАПЯН

В данной работе при низких температурах исследованы свежие и пролежавшие образцы хлоропренового каучука Наирит, полимеризованные при температурах 55 и 75°C.

Исследования показали, что каучуки Наирит, полимеризованные при высоких температурах, аморфны и с увеличением температуры полимеризации требуют больше времени для частичной кристаллизации. Далее показано, что свежие каучуки, полимеризованные при высоких температурах, даже при растяжении (при комнатной температуре) не кристаллизуются. При растяжении они кристаллизуются в том случае, когда после растяжения немедленно охлаждаются. Чем дольше хранятся образцы в растянутом состоянии при низких температурах, тем отчетливее получают текстуррентгенограммы.

В работе [1] рентгеновским методом была исследована зависимость кристалличности хлоропренового каучука Наирит от температуры полимеризации при комнатной и высокой температурах.

Как показали наши предыдущие исследования, кристалличность хлоропренового каучука зависит от температуры полимеризации: при низких температурах полимеризации получают образцы, имеющие высокие кристалличности.

Действительно, от образцов, полимеризованных при температурах 0, 5, 15 и 35°C, получают рентгеновские картины с резко выраженными дифракционными линиями, характеризующими кристаллическую фазу.

Однако образцы, полимеризованные при высоких температурах (55 и 75°C), дают рентгеновскую картину только с дифракционными линиями, характеризующими аморфную фазу, т. е. хлоропреновые каучуки, полимеризованные при высоких температурах, аморфны.

В каучуках, имеющих кристаллические фазы, при низких температурах увеличивается процент кристалличности и дифракционные линии на рентгенограммах становятся более четкими, но не изменяется общий вид рентгеновской дифракционной картины.

В образцах Наирита, полимеризованных при высоких температурах, с понижением температуры рентгенографирования появляется кристаллическая фаза, что сказывается на рентгенограммах появлением линий, характеризующих кристаллическую фазу.

При низких температурах интересно исследовать как раз эти аморфные каучуки, так как образцы именно этих каучуков могли бы дать наглядную разницу между рентгеновскими картинками, полученными при комнатной и более низких температурах.

В данной работе при низких температурах исследованы свежие и пролежавшие образцы хлоропренового каучука Наирит, полимеризованные при температурах 55 и 75°C.

Каучука каждого типа (полимеризованного при 55 и 75°C) было изготовлено по 50 одинаковых образцов (с одинаковыми толщинами) и с ними были произведены следующие исследования: первая группа образцов после различных времен пролежания была исследована в нормальном состоянии (без деформации) при температурах +20, +15, +10, +5, 0, -5, -10, -15, -20, -25, -30 и 35°C; вторая группа образцов после различных времен пролежания исследована в растянутом состоянии (до 1300%) при температурах +20, +10, +5, 0, -10, -15, -20, -25, -30 и -35°C (образцы второй группы растянуты при комнатной температуре и оставлены в растянутом состоянии в течение одних суток при комнатной температуре, после чего были рентгенографированы при указанных температурах); третья группа образцов была исследована так, как и образцы второй группы, но после растяжения они немедленно были исследованы при температурах +10, +5, 0, -5, -10, -15, -20, -25, -30 и 35°C; четвертая группа образцов после растяжения была выдержана при температуре -5°C в течение 3, 5 и 7 суток, после чего была рентгенографирована при температуре 0°C.

Все исследования были произведены в рентгеновских низкотемпературных камерах с растягивающим приспособлением, описанным в работе [2].

Ввиду того, что рентгеновские дифракционные картины (полученные от образцов, полимеризованных при температуре 55 и 75°C) мало отличаются друг от друга, нами будут обсуждаться, главным образом, результаты, полученные от образца, полимеризованного при температуре 75°C, с одновременным учетом характерного отличия обсуждаемого образца от образца, полимеризованного при 55°C.

Результаты исследования

1. Свежие образцы каучука Наирит, полимеризованные при температурах 55 и 75°C, в нерастянтом состоянии при всех температурах исследования (от +20 до -35°C) оказались аморфными. На рентгенограммах получены только дифракционные линии, характеризующие аморфную фазу (рис. 1).

2. Образцы каучуков, полимеризованных при 55°C и пролежавших 5 месяцев после изготовления, оказались частично кристаллическими. На рентгенограммах этих образцов видны три дифракционные линии, характеризующие кристаллическую фазу (рис. 2).

3. Образцы каучуков, полимеризованных при 75°C, кристаллическую фазу дают через восемь месяцев после их приготовления.

4. Все свежие растянутые образцы независимо от степени растяжения при комнатной температуре аморфны. На рентгенограммах получается только гало, как на рис. 1.

5. Если свежие образцы после растягивания немедленно охлаждаются в растянутом состоянии, то от таких образцов получаются текстуррентгенограммы (рис. 3).

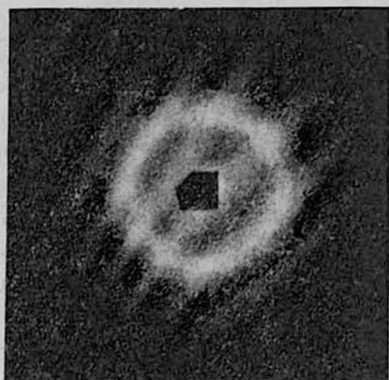


Рис. 1. Рентгенограмма, полученная при комнатной температуре от образца, полимеризованного при 75°C.



Рис. 2. Рентгенограмма пролежавшего каучука Наирит, полимеризованного при 55°C.

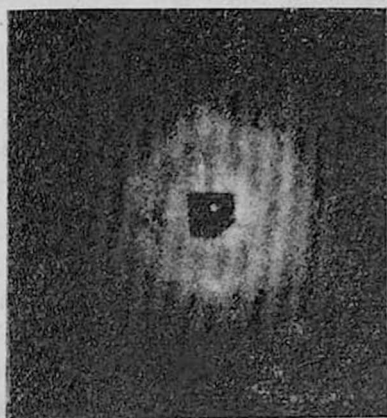


Рис. 3. Рентгенограмма растянутого и охлажденного каучука Наирит.

6. Однако, если после растягивания образец охлаждается через некоторое время (через одни сутки) текстуррентгенограммы не получаются ни при каких температурах рентгенографирования.

7. От пролежавших образцов (пять и восемь месяцев) при комнатной температуре при растягивании получаются сравнительно нечеткие текстуррентгенограммы.

8. Для рентгеновских снимков от образцов четвертой группы (пролежавших при низких температурах в растянутом состоянии 3, 5 и 7 суток) получаются характерные, резко выраженные рефлексy. Эти рефлексy тем интенсивнее, чем дольше пролежали образцы при низких температурах.

Обсуждение результатов и выводы

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Каучуки Наирит, полимеризованные при высоких температурах, аморфны. Это объясняется тем, что при высоких температурах получают разветвленные макромолекулы и затрудняется кристаллизация.

2. Каучук Наирит, как и натуральный каучук, хранимый в прохладном месте, кристаллизуется.

Для кристаллизации тем дольше надо хранить каучук Наирит при комнатной температуре, чем выше температура полимеризации, что объясняется увеличением разветвленности молекул с повышением температуры полимеризации.

3. Свежие каучуки, полимеризованные при высоких температурах, даже при растяжении (при комнатной температуре) не кристаллизуются. При растяжении они кристаллизуются в том случае, когда после растяжения немедленно охлаждаются. Если после растяжения образец оставить при комнатной температуре (в растянутом состоянии) в течение одних суток, а потом поместить образец в низкотемпературную камеру, то опять не получается кристаллическая фаза. Следовательно, в образцах, полимеризованных при высоких температурах, при растягивании кристаллизация происходит только в том случае, когда после растяжения они немедленно охлаждаются. Это объясняется тем, что при выдержке растянутого каучука при комнатной температуре напряжения снимаются, и последующее охлаждение не приводит к кристаллизации.

4. Чем дольше образцы хранятся в растянутом состоянии при -5°C , тем отчетливее получаются текстуррентгенограммы. Это объясняется тем, что кристаллизация не происходит немедленно, а продолжается достаточно долго.

Ереванский государственный
университет

Поступила 2 декабря 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Кочарян, Ю. А. Рапян, П. А. Безирианян, Высокомолекулярные соединения, 9А, № 3 (1967).
2. Ю. А. Рапян, Сборник статей Ер. гос. университета, № 2. Изд. Митк, Ереван, 1966 г.

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ՆԱԻՐԻՏ ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՑԱԾՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐԻ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Պ. Հ. ԲԵԶԻՐԳԱՆՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ՌԱՓՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 55 և 75 աստիճաններում պոլիմերիզացված թարմ և հնացած քլորոպրենային Նաիրիտ կաուչուկները ցածր ջերմաստիճանային տիրույթում:

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ բարձր ջերմաստիճաններում պոլիմերիզացված Նաիրիտ կաուչուկները ամորֆ են և մասնակի բյուրեղացման համար պահանջվում է բավականին մեծ ժամանակ: Այնուհետև ցույց է տրված, որ բարձր ջերմաստիճաններում պոլիմերիզացված թարմ կաուչուկները չեն բյուրեղանում նաև սենյակային ջերմաստիճանում ձգելու ժամանակ: Որքան երկար ժամանակ է նմուշը պահվում ձգված վիճակում ցածր ջերմաստիճաններում, այնքան ստացված տեկստուր-ռենտգենոգրաման լինում է հստակ:

X-RAY STUDY OF CHLOROPRENE NAIRIT CAOUTCHOUC AT LOW TEMPERATURE

P. H. BEZIRGANIAN and Yu. A. RAPIAN

New and old chloroprene Nairit caoutchouc polymerized at 55 and 75°C is studied at a low temperature region.

It is found that Nairit caoutchoucs polymerized at high temperatures are amorphous, and it requires quite a long time for their partial crystallization. It is also found that new caoutchoucs polymerized at high temperatures are not crystallized at room temperature even when they were stretched. The longer the specimen is kept in a stretched state at low temperature, the more distinct is the obtained X-ray texture pattern.