

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том(А)IX

№ 2

1967

УДК 678.76.01:53

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГИДРОХЛОРИДЕ
СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА
В ПРОЦЕССЕ ОБРАТИМОЙ ДЕФОРМАЦИИ

*В. Е. Гуль, М. Р. Рябова, В. Г. Калашникова,
З. Я. Берестнева, В. А. Кагин*

Ранее сообщалось [1, 2], что в процессе одноосного растяжения гидрохлорида синтетического изопренового каучука (ГХК) в образцах возникает «остаточная» деформация, которая сохраняется при комнатной температуре вследствие заторможенности релаксационных процессов. При нагревании деформированных образцов происходит восстановление их первоначальных размеров. Однако восстановление размеров образца зависит от условий деформирования и температуры нагрева. Так, повышение температуры деформирования от 20 до 100° у образцов ГХК при прочих одинаковых условиях (величина и скорость деформирования, выдержка в деформированном состоянии) уменьшает способность к восстановлению формы при нагреве до более высоких температур. Было высказано предположение, что при более высоких температурах деформирования образуются надмолекулярные структуры более устойчивые, чем образующиеся при низких температурах деформации. Для восстановления формы при нагреве необходимо тепловым воздействием разрушить образовавшиеся при растяжении структуры, что требует тем большей энергии, чем при более высоких температурах были сформированы упомянутые надмолекулярные структуры.

Целью настоящего исследования являлось выяснение структурных изменений, происходящих в процессе деформации и восстановления формы при нагревании пленочного образца. В качестве объекта исследования был взят ГХК, свойства которого описаны в работе [1]. Влияние температуры одноосного деформирования на степень обратимости деформации при разных температурах нагрева показано на рис. 1*.

Представим эту зависимость в координатах $\ln(E_y / E_0) - 1/T_y$ (рис. 2). В полулогарифмических координатах температурная зависимость выражается двумя прямолинейными участками с довольно резким переходом между ними. Как видно из рис. 2, переходные области для каждой кри-

* Образцы ГХК растягивали до 300% при каждой заданной температуре со скоростью 40 мм/мин. После окончания растяжения образцы выдерживали в нагруженном состоянии в течение 30 сек. при комнатной температуре. Снятие нагрузки сопровождалось мгновенным восстановлением упругой части деформации, величина которой зависит от температуры деформирования. Остальная часть деформации вследствие заторможенности релаксационных процессов при комнатной температуре остается неизменной в течение нескольких месяцев. Нагрев деформированных образцов вызывал их усадку. Так как величина остаточной деформации в деформированных образцах зависит от температуры деформирования, то для исключения ее влияния на зависимость, представленную на рис. 1, величина усадки образцов при разных температурах нагрева отнесена к единице остаточной деформации в образце.

вой, отвечающей определенной температуре деформирования, лежат немного выше температуры деформирования полимера. Из наклона прямолинейных участков кривых могут быть вычислены кажущиеся энергии активации процесса релаксации. Для всех образцов при температурах выше переходной области кажущаяся энергия активации релаксационного процесса усадки оказалась равной ~ 4 ккал/моль. При температурах ниже переходной области кажущаяся энергия активации процесса релаксации при всех температурах деформирования равна ~ 20 ккал/моль.

Такой характер температурной зависимости позволяет предположить существование двух механизмов усадки, сопровождающих процесс восста-

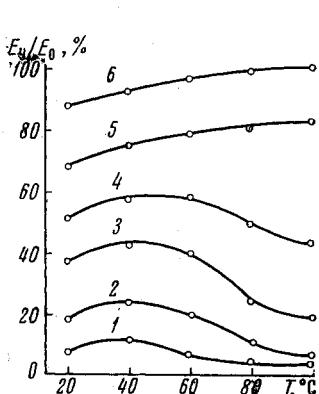


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость относительной усадки деформированных образцов от температуры деформирования при температурах усадки:

1 — 50; 2 — 60; 3 — 80; 4 — 100; 5 — 120; 6 — 140°

Рис. 2. Зависимость относительной усадки от температуры нагрева. Температура деформирования:

1 — 40; 2 — 60; 3 — 80; 4 — 100°

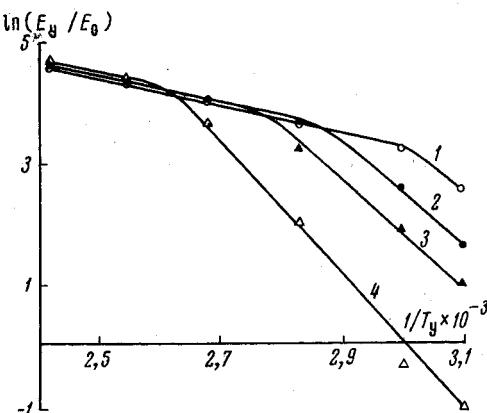


Рис. 2

новления ориентированных структурных элементов. При низких температурах нагрева (первая температурная область) усадка образцов происходит с большей энергией активации. При температурах выше переходной области (вторая температурная область) процессы восстановления ориентированных структурных элементов характеризуются меньшей энергией активации, приближающейся к величине энергии межмолекулярной связи. Это дает основание предполагать, что в первой температурной области восстановление размера образцов происходит за счет перегруппировок более крупных структурных единиц, вследствие чего энергия активации этого процесса, отвечающая коллективному механизму перегруппировок, довольно большая. Во второй температурной области, где кажущаяся энергия активации релаксационного процесса приближается к величине энергии межмолекулярной связи, механизм восстановления размера образцов другой.

Для проверки развиваемых представлений целесообразно было сравнить структурные картины, соответствующие первой и второй температурным областям на графике $\ln(E_y/E_0) — 1/T_y$ (рис. 2). Кроме того, было интересно проследить изменение характера надмолекулярных структур по мере повышения температуры нагрева. Характер структурных превращений определялся для температур деформирования 40 и 100°. Структурные превращения ГХК при разных воздействиях изучали при помощи электронного микроскопа. Образцы готовили в виде тонких пленок из 0,5%-ного раствора ГХК в метиленхлориде. Тончайшие пленки, структура которых просматривалась в электронном микроскопе, растягивали при 40

и 100 до 300% со скоростью 50 мм/мин. Деформированные образцы прогревали в термостате при каждой заданной температуре.

Из рис. 3 видно, что исходная структура ГХК имеет несовершенную мелкосферолитную структуру. Рентгенограммы исходного ГХК дают картину, соответствующую ближнему порядку. При растяжении образца на 300% при 40 и 100° происходит перестройка его структуры (рис. 3, б и 4, а). При температуре деформирования 100° (рис. 4, а) образуются более асимметричные, ориентированные в направлении растяжения надмолекулярные структуры, тогда как при температуре деформирования 40° (рис. 3, б) наряду с возникшими ориентированными, менее упорядоченными в направлении растяжения структурами, заметны также неполностью разрушенные исходные структуры.

Изменение характера структуры образцов, предварительно растянутых при 40 и 100°, и затем прогреваемых в свободном состоянии при разных температурах, представлено на микрофотографиях в — з (рис. 3) и б — ж (рис. 4), из которых видно, что с повышением температуры нагрева ориентация возникших при деформировании надмолекулярных структур уменьшается. Температура нагрева, при которой становится незаметной ориентация видимых в микроскопе надмолекулярных структур, зависит от температуры деформирования. Чем выше температура деформирования, тем выше температура нагрева, при которой не заметна ориентации надмолекулярных образований. Так для образцов, растянутых при 40°, ориентация надмолекулярных структур видна при температурах прогрева 50 и 60°, соответственно уменьшаясь с повышением температуры прогрева. Начиная с температуры прогрева 80°, ориентации структурных элементов надмолекулярных образований практически уже незаметно. У образцов, растянутых при 100°, ориентация надмолекулярных структур сохраняется до более высоких температур прогрева и только при 120° видимая в микроскопе надмолекулярная структура деформированных образцов становится изотропной. После прогрева при 140° и у растянутых и у исходных образцов ГХК не видно определенной структуры. Вероятно, при этой температуре произошло плавление надмолекулярных образований.

Сопоставляя результаты электронномикроскопических исследований с данными рис. 2, видим, что при всех температурах нагрева, отвечающих первой температурной области, заметно в той или иной степени сохранение ориентации структурных элементов. При температурах нагрева выше переходной области (вторая температурная область) ориентация структур незаметна. Однако из рис. 1 видно, что при температурах нагрева, отвечающих второй температурной области, восстановление размера растянутых образцов полностью не произошло. Полное восстановление растянутых образцов происходит только при 140°, при которой плавятся надмолекулярные образования. Можно предполагать, что в первой температурной области восстановление высокоэластической деформации растянутых образцов происходит за счет нарушения ориентации сложных структурных образований, а во второй температурной области — за счет перестройки более простых структурных элементов.

На основании полученных нами результатов, а также данных по изучению восстановления обратимой деформации [3—7], можно представить процесс восстановления деформации при нагреве следующим образом. На первой стадии восстановления деформации растянутых образцов происходит дезориентация сложных структурных образований. Способность к сохранению ориентации у этих надмолекулярных образований определяется температурой деформирования. Чем выше температура деформирования, тем легче осуществляется ориентация сложных структурных образований, определяющая их устойчивость к нагреву. Вторая стадия восстановления высокоэластической деформации — структурные превращения в уже дезориентированных сложных надмолекулярных структурах.

Таким образом, это еще раз подтверждает развивающиеся в последние

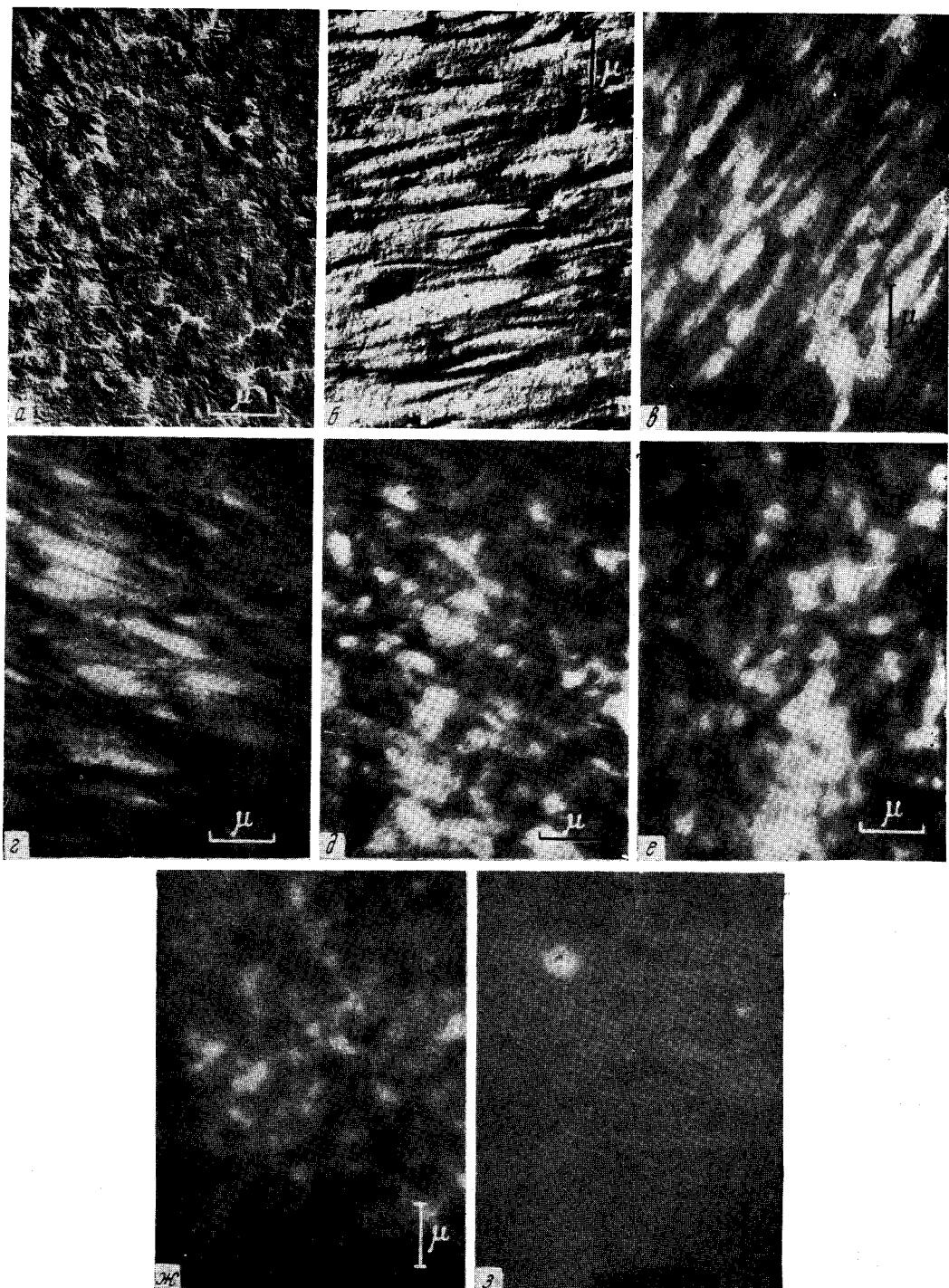


Рис. 3. Микрофотографии образцов гидрохлорида синтетического изопренового каучука:
а — исходный; б — растяжение при 40° до 300%; в—з — сокращение при 50, 60, 80, 100, 120 и 140° ,
соответственно

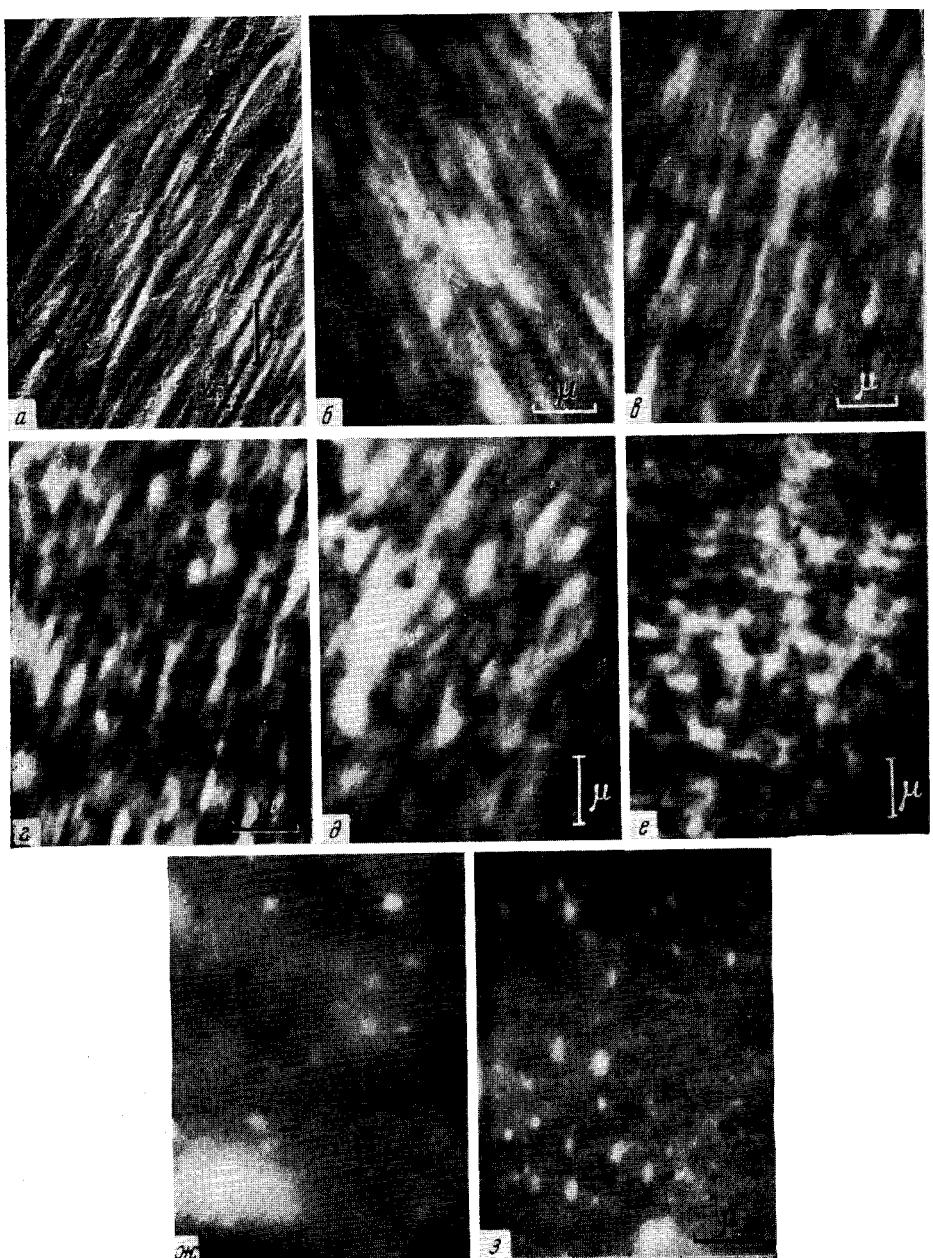


Рис. 4. Микрофотографии образцов гидрохлорида синтетического изопренового каучука:

a — растяжение при 100° до 300%; *б* — сокращение при 50, 60, 80, 100, 120 и 140° , соответственно; *в* — исходная нерастянутая пленка, прогрета при 140°

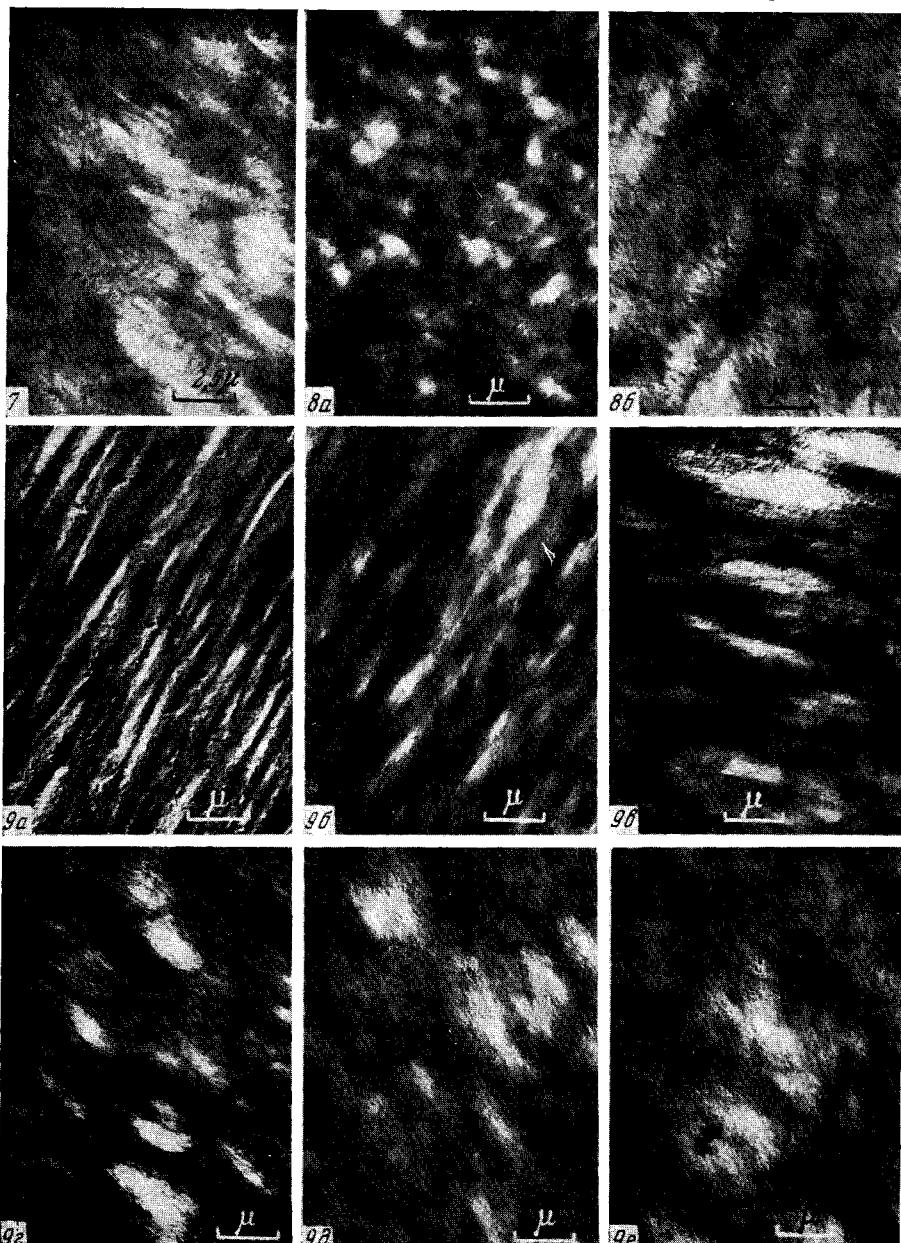


Рис. 7. Структура гидрохлорида каучука при увеличении 25 000 после двумерного растяжения $E_x = 300\%$, $E_y = 50\%$

a — $E_x = 100\%$, $E_y = 100\%$; *b* — $E_x = 150\%$, $E_y = 100\%$

Рис. 8. Двумерное растяжение гидрохлорида каучука:

Рис. 9. Структура гидрохлорида каучука после растяжения:

a — одноосное растяжение $E_x = 300\%$; *b* — $E_x = 300\%$, $E_y = 0\%$; *c* — $E_x = 300\%$, $E_y = 25\%$;
d — $E_x = 300\%$, $E_y = 50\%$; *e* — $E_x = 300\%$, $E_y = 75\%$; *f* — $E_x = 300\%$, $E_y = 100\%$

годы [4, 5] представления о ступенчатом характере деформации полимеров, связанным не с фазовым переходом первого рода, не с плавлением и кристаллизацией в привычном смысле слова, а с взаимным превращением надмолекулярных структур. Представляло интерес изучить двусное растяжение гидрохлорида полизопренового каучука, и на основании полученных данных сделать вывод о механизме перестройки надмолекулярной структуры при двусном растяжении.

Растяжение в двух взаимно перпендикулярных направлениях осуществляли по методике, уже описанной в работе [1]. Изучали влияние двусного растяжения на деформируемость полимерного материала — ГХК. На

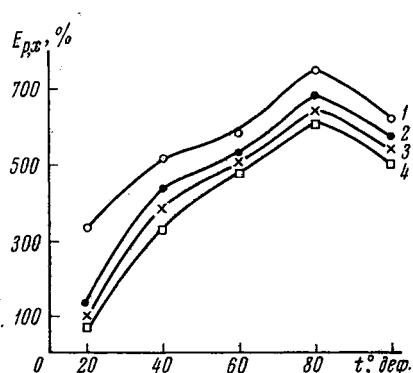


Рис. 5

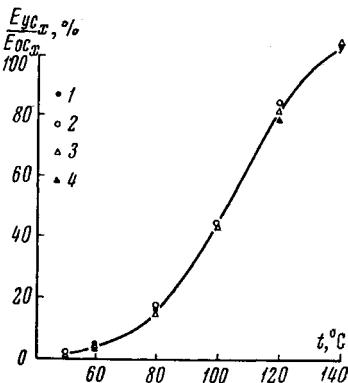


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость разрывного удлинения (E_p) в одном направлении (вдоль оси x) от температуры растяжения и величины растяжения в перпендикулярном направлении (вдоль оси y)

1 — одноосное растяжение; 2 — $E_y = 0\%$; 3 — $E_y = 25\%$; 4 — $E_y = 50\%$

Рис. 6. Зависимость относительной усадки деформированных образцов от температуры усадки ($E_x = 300\%$):

1 — одностороннорастянутые; 2—4 — двускоростретянутые; E_y равно 0,25 и 50% соответственно

рис. 5 представлена зависимость разрывного удлинения в продольном направлении (вдоль оси x) — $E_{p,x}$ от температуры растяжения для однооснорастянутых (кривая 1) и двускоростретянутых (кривые 2—4) образцов ГХК с разными величинами растяжения в перпендикулярном направлении (вдоль оси y) — E_y . Как видно из рис. 5, только при температуре растяжения 20°, двусное растяжение вызывает довольно резкое уменьшение деформируемости ГХК, оцениваемой по значениям $E_{p,x}$. Если при одноосном растяжении ГХК разрывное удлинение $E_{p,x} \approx 330\%$, то при двумерном сумма величин деформации (в двух направлениях) $E_{p,x} + E_y \approx 130\%$. С повышением температуры растяжения, начиная уже с 40°, разница между $E_{p,x}$ и $E_{p,x} + E_y$ меньше. Как видно из рис. 5, растяжение в одном направлении накладывает ограничение на возможную максимальную деформацию в перпендикулярном направлении. Это справедливо в пределах всех исследованных температур растяжения от 20 до 100°. Чем больше величина растяжения в перпендикулярном направлении (E_y), тем меньше максимальное разрывное удлинение в продольном направлении $E_{p,x}$. Причем, можно считать, что в пределах ошибки опыта сумма величин деформации по двум осям ($E_{p,x} + E_y$) для определенной температуры постоянна. На рис. 5 видно, что кривые 2, 3, 4, отражающие зависимость $E_{p,x}$ от величины растяжения E_y , почти параллельны и смещаются на величину, равную ΔE_y .

Исследование влияния растяжения в направлении оси y на изотермы деформации в направлении оси x показало, что при 20° сказывается влия-

ние величины растяжения — E_y на изотермы деформации $\sigma_x - E_x$ [1]. С повышением температуры растяжения влияние величины деформации по оси y на $\sigma_x - E_x$ становится менее ощутимым и при $80-100^\circ$ совсем исчезает.

Полученные данные, вероятно, обусловлены тем, что при низкой температуре растяжения (20°) перестройка надмолекулярной структуры при деформации затруднена. Растяжение образцов при этой температуре требует приложения сравнительно больших напряжений [1]. При одновременном растяжении вначале происходит деформирование менее устойчивых надмолекулярных образований и их ориентация в направлении оси растяжения. Ориентация структурных элементов вызывает упрочнение и, вследствие этого способность к большей деформации за счет деформирования уже более устойчивых надмолекулярных образований. Одновременное растяжение в двух направлениях будет препятствовать ориентации структурных элементов в направлении оси большего растяжения, вследствие этого дополнительное упрочнение полимерного материала будет меньше, что отразится на изотерме деформации $\sigma_x - E_x$ и обусловит уменьшение разрывного удлинения. С повышением температуры растяжения облегчается перестройка надмолекулярных образований. Поэтому сила, приложенная в направлении оси y , в меньшей степени будет препятствовать ориентации вдоль оси x (направлении оси большего растяжения) и одновременно обуславливать дополнительную перестройку надмолекулярных структур, еще не подвергнутых деформированию в направлении оси x . Вследствие этого, вероятно, и происходит уменьшение влияния величины растяжения вдоль оси y на зависимость $\sigma_x - E_x$ и не наблюдается резкого уменьшения деформируемости.

Исследование при повышенной температуре влияния величины одновременного растяжения в двух взаимно перпендикулярных направлениях на усадку образцов при нагреве показало [2], что растяжение в двух направлениях ведет к увеличению усадки образцов (в двух направлениях). Причем усадка определяется величиной растяжения только в одном направлении и практически не зависит от растяжения в перпендикулярном к нему направлении. Степень обратимости деформации при нагревании двуоснорастянутых образцов не зависит от растяжения в перпендикулярном направлении (рис. 6), что дает основание говорить о независимости устойчивости возникших ориентированных структур от растяжения в перпендикулярном направлении. Температурная зависимость восстановления обратимой деформации двуоснорастянутых образцов в полулогарифмических координатах будет выражаться одной из кривых рис. 2, отвечающих определенной температуре растяжения.

Полученные данные дают основание предполагать, что одновременное растяжение в перпендикулярном направлении не влияет на внутренний механизм деформации полимера. При двуосном растяжении происходит перестройка структурных элементов в направлении двух осей растяжения. При этом перестройка элементов надмолекулярной структуры в одном направлении (вдоль оси x) ограничена их участием в перестройке по другому направлению (вдоль оси y), и определяет разрывное удлинение вдоль оси x . Ориентация структурных элементов в направлении каждой оси растяжения должна определяться величиной растяжения в данном направлении. Ориентация структурных элементов в каждом направлении определяет усадку в этом направлении.

Для проверки предполагаемого механизма перестройки надмолекулярных структур при двумерном растяжении были проведены электронно-микроскопические исследования. Получали тонкие пленки ГХК в виде трубок и растягивали в двух направлениях по указанной методике при 100° . Затем исследовали структуру пленок при помощи электронного микроскопа. На рис. 7—8 представлены микрофотографии структуры пленок ГХК с разными величинами растяжения в двух направлениях. На микро-

фотографии рис. 8, а представлена структура образца, растянутого в двух направлениях на 100% ($E_x = 100\%$; $E_y = 100\%$). Сравнивая структуру этого образца с исходной структурой ГХК (рис. 3, а) видим, что в результате двумерного растяжения исходные сферолитные образования ГХК немного увеличиваются и выражены менее отчетливо. Произошло как бы растяжение сферолитных образований, одинаковое во всех направлениях плоскости растяжения. Небольшое увеличение растяжения по одной из осей ($E_x = 150\%$ и $E_y = 100\%$) уже приводит к нарушению изотропности (рис. 8, б). На микрофотографии (рис. 8, б) заметно, что структурные элементы вытянуты в одном направлении больше.

Проследим изменения перестройки надмолекулярной структуры при переходе от одноосного растяжения ($E_x = 300\%$) к двумерному по мере увеличения степени растяжения по оси y от 0 до 100% при неизменной величине растяжения вдоль оси x — 300%. На микрофотографии (рис. 9, а) представлена структура ГХК, растянутого в одном направлении на 300%. Надмолекулярная структура однооснорастянутого ГХК представляет собой плотно упакованные фибриллярные образования. При небольшом растяжении в перпендикулярном направлении ($E_y \approx 0\%$, т. е. величине растяжения, достаточной для сохранения исходного диаметра трубчатого образца), видим на микрофотографии (рис. 9, б) отдельные более тонкие фибриллярные образования. По-видимому, эти образования являются составными элементами фибриллярных структур большего размера, наблюдаемых после одноосного растяжения. При растяжении в перпендикулярном направлении на 25% (рис. 9, в) заметна перестройка элементов структуры в направлении оси меньшего растяжения, выражаяющаяся в увеличении поперечного размера крупных фибриллярных образований. При этом становится заметным также отклонение тонких фибриллярных образований от направления оси большего растяжения. Еще большее отклонение тонких фибрилл от направления оси большего растяжения наблюдается при $E_y = 50\%$ (рис. 9, г) и $E_y = 75\%$ (рис. 9, д). На микрофотографиях видно, что с увеличением E_y увеличивается число фибриллярных образований, расположенных под углом к оси большего растяжения. Угол отклонения фибрилл также увеличивается. При растяжении в перпендикулярном направлении на 100% (рис. 9, е) фибриллярные образования располагаются уже в направлении двух осей растяжения и под углом к ним. Однако заметна большая ориентация фибриллярных образований в направлении оси большего растяжения.

При большом увеличении (250000) на микрофотографиях (рис. 7) отчетливо видна ориентация тонких фибриллярных образований при двумерном растяжении.

Таким образом, полученные результаты позволяют установить механизм перестройки надмолекулярных структур при двумерном растяжении в условиях повышенных температур деформирования, когда легко осуществляется перестройка элементов структуры, и объяснить влияние величин растяжения по двум осям на свойства получаемых двумерорастянутых полимерных пленочных материалов. Под действием сил, приложенных в двух взаимноперпендикулярных направлениях, изотропно расположенные надмолекулярные образования деформируются. В отличие от одноосного растяжения, при котором надмолекулярные образования перестраиваются только в направлении одной оси растяжения, при одновременном двумерном растяжении они претерпевают дополнительную перестройку под действием перпендикулярно направленной силы. При этом перестройка структурных элементов в одном направлении ограничена их участием в перестройке по другому направлению. Перестройка структурных элементов и их ориентация в направлении каждой оси растяжения определяется величиной растяжения в данном направлении. При равномерном двумерном растяжении величина ориентации структурных элементов в двух направлениях одинакова. При неравномерном двумерном растяжении в на-

правлении оси большего растяжения величина ориентации структурных элементов больше. Ориентация структурных элементов в каждом направлении определяет усадку в данном направлении.

Выводы

1. Восстановление обратимой деформации при нагреве полимеров рассматривается как процесс, протекающий в две стадии: на первой стадии происходит дезориентация сложных структурных образований; на второй — структурные превращения в уже дезориентированных надмолекулярных структурах.
2. Способность к сохранению ориентации у сложных надмолекулярных образований зависит от температуры деформирования.
3. Полученные результаты подтверждают представления о ступенчатом характере процесса деформации полимеров.
4. Установлен механизм перестройки надмолекулярной структуры гидрохлорида синтетического изопренового каучука при одновременном двумерном растяжении в условиях повышенных температур деформирования.
5. При двумерном растяжении структурные элементы надмолекулярных образований перестраиваются в направлении действия приложенных сил. Причем, перестройка структурных элементов в одном направлении ограничена их участием в перестройке в перпендикулярном направлении. Величина ориентации структурных элементов определяется величиной растяжения в данном направлении. Усадка двумерно растянутых пленок гидрохлорида синтетического изопренового каучука в двух направлениях определяется ориентацией структурных элементов в данном направлении.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, М. Р. Рябова, Механика полимеров, 1965, № 2, 21.
2. В. Е. Гуль, М. Р. Рябова, Механика полимеров, 1966, № 3, 350.
3. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1132, 1964.
4. В. А. Каргин, В. И. Селихова, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., 7, 1495, 1965.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили. Высокомолек. соед., 6, 169, 1407, 1964.
6. P. Dismore, F. Paden, W. Statton, J. Polymer Sci., B2, 1113, 1964.
7. G. Natta, M. Peraldo, G. Allegra, Makromolek. Chem., 75, 215, 1964.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN HYDROCHLORIDE OF SYNTHETIC ISOPRENE RUBBER IN COURSE OF REVERSIBLE DEFORMATION

V. E. Gull, M. R. Ryabova, V. G. Kalashnikova,
Z. Ya. Berestneva, V. A. Kargin

Summary

On the basis of measurements of relaxation and electronmicroscopic study it has been shown that restoration of deformation at heating proceeds in two stages — desorientation of complex structural formations and structural transformations in unoriented structural elements. Tendency to preserve orientation of complex structures depends on deformation temperature. Biaxial stretching causes rebilding of structure elements in the direction of the applied force not affecting the deformation mechanism. The sum of maximum deformations is constant for given deformation regime.