

**НАБЛЮДЕНИЕ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
УПОРЯДОЧЕННОСТИ В КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРАХ
ПРИ МАЛЫХ НАПРЯЖЕНИЯХ МЕТОДОМ ПОЛЗУЧЕСТИ**

Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина

Механизмы вязкого течения, ползучести и релаксации напряжения полимеров нельзя рассматривать, не учитывая их надмолекулярной структуры. Наличие упорядоченных микрообластей в каучукоподобных полимерах подтверждается работами Каргина с сотр. [1, 2], которые методом электронной микроскопии обнаружили существование надмолекулярных структур. Кроме того, в нашей работе [3] вискозиметрическим методом изучались процессы молекулярного упорядочения в аморфных каучуках.

Обычная вязкость или макровязкость линейных полимеров характеризует истинное течение, являющееся следствием необратимого переме-

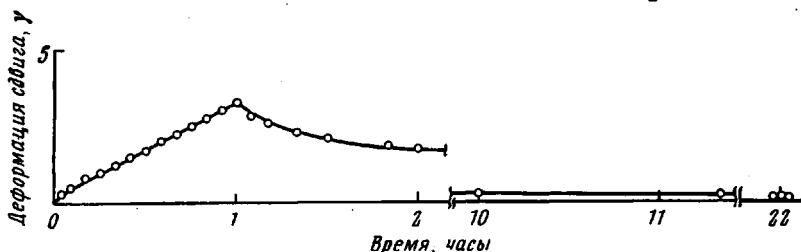


Рис. 1. Кривая высокоэластического последействия (ползучести) при напряжении сдвига $0,08 \text{ кГ/см}^2$ и кривая разгрузки для бутадиен-нитрильного каучука при 70°

щения макромолекул относительно друг друга. В случае спитого или сеточного полимера, когда необратимое смещение макромолекул невозможно, происходит только относительное перемещение сегментов цепей, вследствие чего возникает внутреннее трение материала. Вязкость, характеризующую внутреннее трение спитого полимера, назовем микровязкостью.

Неспittedые линейные полимеры, в отличие от сеточных, имеют не прочную молекулярную сетку, образованную вторичными узлами и упорядоченными микрообластями. Поэтому линейные полимеры при малых напряжениях могут вести себя подобно сеточным и не давать остаточных деформаций. Внутреннее трение в линейных полимерах выражено еще отчетливее, чем в спитых полимерах, и может характеризовать степень молекулярной упорядоченности в полимерах.

В связи с этим нами изучалось реологическое поведение в процессе ползучести каучукоподобных аморфных полимеров: натрийбутадиенового — СКБ-35, бутадиеннитрильного СКН-26М и полизобутилена ПИБ-85, который имел молекулярный вес по Флори 900 000. Исследования проводили при малых напряжениях сдвига в диапазоне $0,03\text{--}0,3 \text{ кГ/см}^2$ в режиме постоянного напряжения сдвига в интервале температур $0\text{--}100^\circ$ на вискозиметре типа плоскость — плоскость.

Из наших работ [4, 5] известно, что разрушение надмолекулярной структуры происходит при малых напряжениях. На рис. 1 приведена кривая высокоэластического последействия или ползучести и кривая разгрузки каучука СКН-26М. Как видно, наблюдается линейный участок установившейся ползучести. После разгрузки каучук очень медленно восстанавливает свою первоначальную форму.

Вязкость ползучести, которая характеризует внутреннее трение или микровязкость каучукоподобного полимера, определяли по аналогии с определением макровязкости из наклона линейного участка установившейся ползучести. Найдя значение скорости деформации сдвига, вязкость ползучести определяли из уравнения $\eta = P/\gamma$, где P — малое напряжение сдвига, заданное в процессе опыта.

Мы предполагали, что вязкость ползучести тесно связана с молекулярной упорядоченностью исследуемых полимеров. В связи с этим была проведена серия опытов. Образцы выдерживались при температурах 100; 30 и 0° в течение некоторого времени, достаточного, чтобы процесс

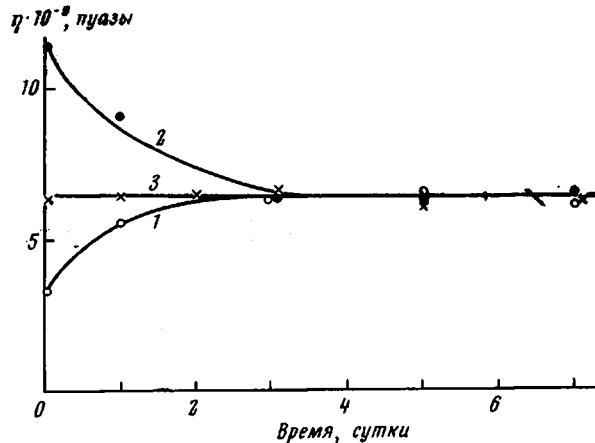


Рис. 2. Изменение микровязкости натрийбутадиенового каучука с течением времени при 30° для образцов с различной начальной структурой. Структура стабилизована при 100 (1); 0 (2) и 30° (3)

молекулярного упорядочения полностью завершился, а структура стабилизовалась при данной температуре. Чем ниже температура, тем больше времени требовалось для стабилизации структуры каучуков. Так, например, для натрийбутадиенового каучука при 100° необходимо время 1 час, при 30° — 3 суток, при 0° — около 20 суток.

После стабилизации структуры во всех случаях образцы термостатировали при 30° и одновременно при той же температуре проводили с течением времени измерения вязкости ползучести на вискозиметре типа плоскость — плоскость. Полученные данные приведены для СКБ-35 на рис. 2, где кривая 1 относится к каучуку со структурой, стабилизованной при 100° (высокотемпературная структура), кривая 2 — к каучуку со структурой, стабилизованной при 0° (низкотемпературная структура), а кривая 3 — к каучуку со структурой, сформированной при 30°. Как видно из этого рисунка, высокотемпературная структура в самом начале обладает вязкостью более низкой, а низкотемпературная — более высокой по сравнению с вязкостью, наблюдаемой при 30°. С течением времени вязкость каучука с высокотемпературной структурой растет, а с низкотемпературной — падает, и через некоторое время все образцы каучука, независимо от тепловой истории, достигают значения вязкости, характерной для 30°. Аналогичные данные были получены и для других полимеров.

Из сказанного можно сделать вывод о том, что в каучукоподобных полимерах при каждой температуре существует равновесная термодинамическая структура подобно тому, что наблюдал Лилли [6] в неорганических стеклах выше температуры стеклования.

Приближение к равновесной структуре происходит довольно медлен-

но, в СКБ-35 необходимо более трех суток. Повышение интенсивности молекулярного движения обеспечивает более быстрое установление равновесной структуры. Процесс образования равновесной структуры определяется не только влиянием температуры, но и природой полимера. Чем выше полярность полимера, тем больше времени требуется для установления равновесной структуры, характеризующейся некоторым предельным значением вязкости полэучести. Так, для стабилизации структуры, соответствующей 30° , в бутадиенитрильном каучуке требуется около 7 суток, в натрийбутадиеновом — более 3 суток, а в полизобутилене процесс достижения равновесной структуры протекает всего за 1,5 суток.

Выходы

1. Впервые вискозиметрическим методом показано, что в каучукоподобных полимерах в высокоэластическом состоянии при каждой температуре имеется своя равновесная структура.

2. При понижении температуры наблюдаются процессы молекулярного упорядочения, связанные с возрастанием вязкости полимеров. С повышением температуры наблюдаются процессы молекулярной разупорядоченности и постепенное уменьшение микровязкости во времени. Оба процесса при заданной температуре приводят к одному и тому же значению равновесной вязкости.

3. Скорость процесса образования равновесной структуры определяется не только температурой, но и природой полимера: чем выше полярность полимера, тем медленнее происходит установление равновесной структуры.

Московский государственный педагогический
институт имени В. И. Ленина
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
7 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. Б. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 144, 1089, 3361, 1962.
2. В. А. Каргин, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, Е. В. Резцова, Докл. АН СССР, 158, 697, 1964.
3. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., А16, 400, 1968.
4. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая, Высокомолек. соед., 6, 751, 1964.
5. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 159, 1350, 1964.
6. H. R. Lillie, J. Amer. Ceram. Soc., 16, 619, 1933; 19, 45, 1936.

УДК 678.01:54:678.742

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ САЖИ

Я. П. Капачаускене, Ю. А. Шляпников

При хранении на воздухе полиэтилен окисляется и в нем образуется заметное количество гидроперекиси. Если изучать ингибированное окисление такого полимера при температурах его переработки, то радикалы, образовавшиеся из гидроперекиси при нагревании образца, уничтожают часть антиоксиданта, вследствие чего критический изгиб на кривой зависимости периода индукции окисления полимера от концентрации антиоксиданта сдвигается в сторону более высоких начальных концентраций антиоксиданта.