

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 1

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 539.21 : 541.64:678.028

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФТОРКАУЧУКОВ
ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ**

Глубокоуважаемый редактор!

Нами обнаружены своеобразные изменения характерной для фторкаучуков глобулярной структуры [1] при вулканизации.

В последнее время считается [2], что вулканизация фторкаучуков, независимо от применяемого метода, осуществляется в две стадии: вначале смесь нагревают короткое время в прессе при 150°, а затем выдерживают получаемые продукты в воздушном термостате при 200—250° в течение длительного времени (до 24 час.). Специфические особенности вулканизации связывают с протеканием химических реакций [2], а возможность структурных изменений не обсуждается.

Для оценки последних нами приводятся результаты электронно-микроскопического исследования структур каучука СКФ-26, его вулканизатов с диамином в прессе (15 мин. при 150°) и продуктов термообработки последних (24 часа при 260°), полученных методом реплик. Реплики готовили со свежей поверхности раздира образца при комнатной температуре и с поверхности скола образца, замороженного в жидким азоте.

Исходный полимер, как и ожидалось [1], имеет глобулярную структуру, а характер структуры не зависит от метода приготовления поверхности (рисунок *a*, *b*).

Существенно, что глобулярный характер структуры сохранился и после вулканизации в прессе (рисунок, *c*), а слияние глобул и переход к фибрillярной структуре имеет место лишь во время термообработки под действием высоких температур (рисунок, *g*).

На основании полученных данных следует изменить наше представление о механизме вулканизации фторкаучука. По-видимому, вулканизующий агент при смешении распределяется на поверхности глобул и при вулканизации в прессе обусловливает химическое соединение глобул друг с другом. При термообработке глобулы сливаются, а поперечные связи оказываются распределенными в массе полимера.

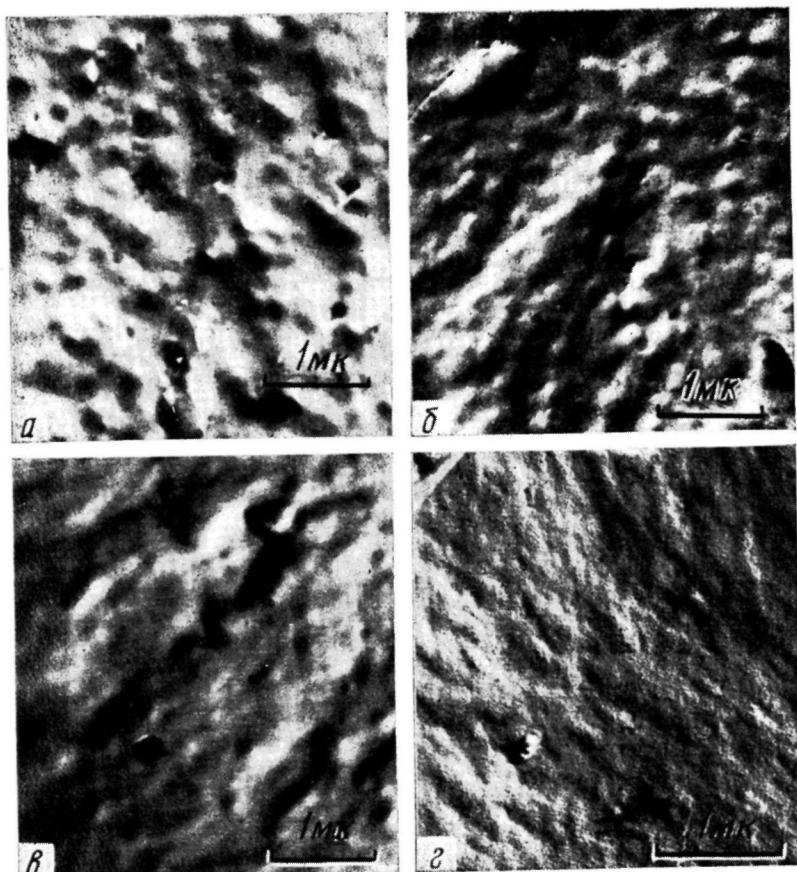
Это представление позволяет устранить противоречия, присущие химическим теориям вулканизации фторкаучуков, объяснить особенности поведения фторкаучука при переработке и эксплуатации, специфику влияния различных ингредиентов смеси и целенаправленно подбирать вулканизующие системы в зависимости от назначения резин на основе фторкаучуков.

Авторы благодарны Б. А. Догадкину и С. С. Воюцкому за поддержку при выполнении данной работы.

*А. А. Донцов, А. Н. Каменский, Л. И. Прохорова,
А. В. Чулюкин, А. Б. Иванов*

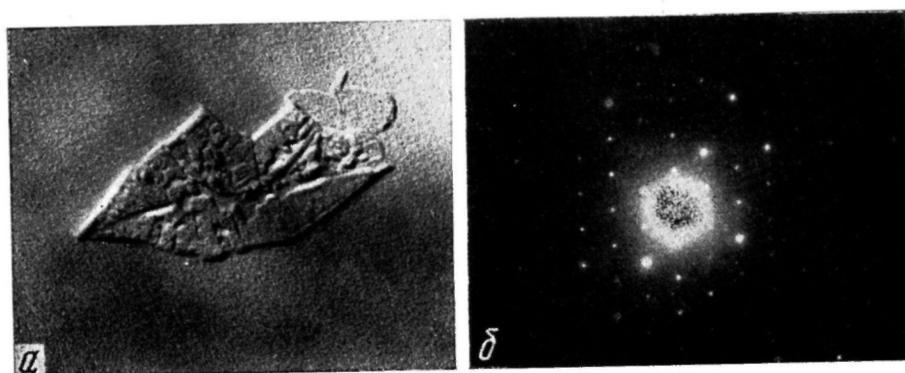
Поступило в редакцию
31 V 1971

К статье А. А. Донцова и др.



Электронно-микроскопические фотографии реплик с поверхности раздира (*a*, *e*, *g*) и скола (*b*) каучука СКФ-26 (*a*, *b*) и его вулканизатов (*e*, *g*)

К статье Е. Л. Гальперина и др., к стр. 37



Электронная микрофотография (*a*) и электронограмма (*b*) моно кристалла γ -формы ПВФ₂

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Докл. АН СССР, 166, 874, 1966.
2. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, изд-во «Химия», 1966.

УДК 539.55.542.61

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВА ПОЛИСТИРОЛА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Глубокоуважаемый редактор!

Измеряя вязкость расплава образцов блочного полистирола отечественного производства при 190° на микровискозиметре МВ-2 с капилляром диаметром 1,06 и длиной 7,5 мм, мы обнаружили, что вязкость при постоянном напряжении сдвига τ зависит от того, из какого растворителя получен образец. Образцы приготавливали из 1%-ных растворов полимера отгонкой растворителя с последующим высушиванием образцов при $70-80^{\circ}$ до постоянного веса в вакууме за 6—20 суток. Так, при вязкости исходного полимера $1,65 \cdot 10^5$ пуз (при $\tau = 1 \cdot 10^5$ дин/см²) вязкость образца, полученного из циклогексана (плохой растворитель для полистирола) лишь несколько ниже вязкости исходного образца и составляет $\sim 1 \cdot 10^5$ пуз; в то же время вязкость полимера, полученного из толуола и особенно из *n*-ксилола (хорошие растворители) систематически оказывалась существенно ниже исходной: в первом случае примерно в 4 раза, в во втором — до 7 раз.

Этот эффект, казалось бы, мог быть связан с модифицированием расплавов полимеров микроколичествами низкомолекулярных добавок [1], однако увеличение длительности сушки или применение для этого глубокого вакуума не только не подавляет, но даже несколько усиливает описанный эффект.

Для достижения указанного снижения вязкости в случае *n*-ксилола необязательно проводить истинное растворение полимера — достаточно выдержать образец в парах растворителя в течение суток с последующим тщательным высушиванием образца.

Наблюдаемое снижение вязкости не связано с деструкцией полимера в процессе растворения и последующего высушивания, что контролировалось по характеристической вязкости растворов.

Явление структурного модифицирования при предварительном растворении полимера носит обратимый (по крайней мере, частично) характер. Так, если осуществить структурное модифицирование путем переосаждения образца из хорошего растворителя, а затем повторить переосаждение, используя на этот раз плохой растворитель (циклогексан), то в первом случае наблюдается падение, а во втором — рост вязкости до значений, близких к получаемым при непосредственном переосаждении из плохого растворителя.

Можно полагать, что общей причиной наблюдавшихся изменений вязкости являются конформационные и структурные превращения полимера в различных растворителях, имеющие место и после удаления растворителя, которые накладываются на модифицирование расплава полистирола микродобавками нелетучих низкомолекулярных соединений.

Г. П. Андрианова, Н. П. Красникова

Поступило в редакцию
25 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 587, 1968.