

кетиминов (полосы 1640, 1660 см^{-1}). В то же время амиды и имиды в этих условиях не образуются даже при избытке ZnCl_2 .

Таким образом, инициирование процесса вулканизации под влиянием ZnCl_2 , по-видимому, осуществляется только за счет координационно-ненасыщенного комплекса HZnCl_3 , тогда как окисная вулканизация сополимера СКНВХ-26-30 может протекать под действием координационно-ненасыщенных комплексов HZnCl_3 и HZnCl_2OH .

Ярославский завод синтетического каучука

Поступила в редакцию
11 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

- Л. П. Касторский, П. А. Виноградов, К. Е. Гавшинова, Н. Г. Арсеньева, Высокомолек. соед., Б14, 815, 1972.
- В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C 4, 1009, 1964.
- Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, Ж. общ. химии, 32, 591, 1962.
- К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965, стр. 48.
- А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 97.
- J. J. Ritter, P. P. Minieri, J. Amer. Chem. Soc., 70, 4045, 1948.
- Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. К. Тайкова, Высокомолек. соед., Б10, 436, 1968.
- Сб. Органические реакции, вып. 5, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 286.

УДК 541.64 : 539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина

Зависимость напряжение — деформация ($\sigma - \varepsilon$) и влияние на нее морфологии хорошо изучены для полимеров с высоким значением предельной степени кристалличности [1—3] и для закристаллизованного НК [4]. Данные для других эластомеров практически отсутствуют. Не имеется также и достаточных данных об изменении морфологии в процессе деформирования эластомеров [5—9].

Нами были исследованы быстро кристаллизующиеся эластомеры: полихлоропрен марки наирит НП (ПХП) и полиуретан марки СКУ-8 (ПУ) — пленки из раствора толщиной $d \sim 10 \text{ мкм}$, различающиеся размером сферолитов ($D = 60—100$ и $1—3 \text{ мкм}$) и изготовленные в прессе [10].

Деформационные характеристики определяли при растяжении образцов на разрывной машине с подключенным к ней датчиком индуктивности и самопишущим прибором БВ-662, степень кристалличности — по изменению плотности [11], а морфологию — с помощью микроскопа МБИ-6.

Напряжение σ при данной деформации ε рассчитывали на истинное сечение образца.

У предельно закристаллизованных образцов каучуков ПУ и ПХП * (пленки из растворов (рис. 1), образцы, изготовленные в прессе (рис. 2, a, кривая I)) вид деформационных кривых такой же, как у НК [4] и полиме-

* Пленки, полученные из раствора, имеют значительно меньшую величину модуля упругости, чем образцы, изготовленные в прессе. Одной из причин, объясняющих различие в модулях, может быть наличие абсорбированного растворителя или пустот после его удаления.

ров с высокой степенью кристалличности, т. е. на кривых прослеживаются три участка: I — σ растет практически линейно с ε ; II — $\sigma = \text{const}$ и III — дальнейший рост σ с увеличением ε . У вулканизатов ПХП (рис. 2, а) и образцов ПУ, полученных прессованием, наблюдается монотонное увеличение σ с ростом ε , так как поперечные связи в вулканизате ПХП и

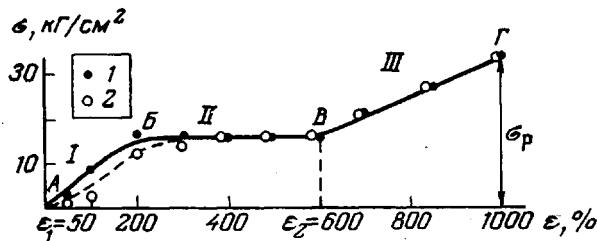


Рис. 1. Деформационная кривая для образцов ПУ в виде пленок, полученных из раствора с размерами сферолитов $D \approx 1-3$ (1) и $60-100 \mu\text{m}$ (2); пунктирная линия соответствует деформационной кривой для пленок с более крупными сферолитами

водородные в прессовом ПУ тормозят скольжение кристаллитов друг относительно друга в области деформаций, соответствующих перестройке структуры из сферолитной или зернистой в фибрillярную, что приводит к вырождению участка с $\sigma = \text{const}$. Отсутствие горизонтального участка следует и из данных по деформационным характеристикам закристаллизованного наполненного вулканизата полисилоксана [9].

Влияние исходной морфологии для пленочных образцов выявляется только на первой стадии деформирования (при $\varepsilon < 50\%$, (рис. 1)), где вид сферолитов не изменяется, а деформирование происходит за счет растяжения межсферолитных участков.

По мере увеличения ε сферолиты приобретают форму эллипсоидов [5–8], а при $150\% < \varepsilon < 400\%$ (участок BB с $\sigma = \text{const}$ на рис. 1) обнаруживается чередование сферолитной и фибрillярной структуры (рис. 3, а), переходящей при дальнейшем растяжении в полностью фибрillярную. Аналогичные изменения наблюдаются при растяжении образцов, изготовленных в прессе (рис. 3, б). Наличие фибрillярной структуры при больших растяжениях наблюдали и для полисилоксанов [9].

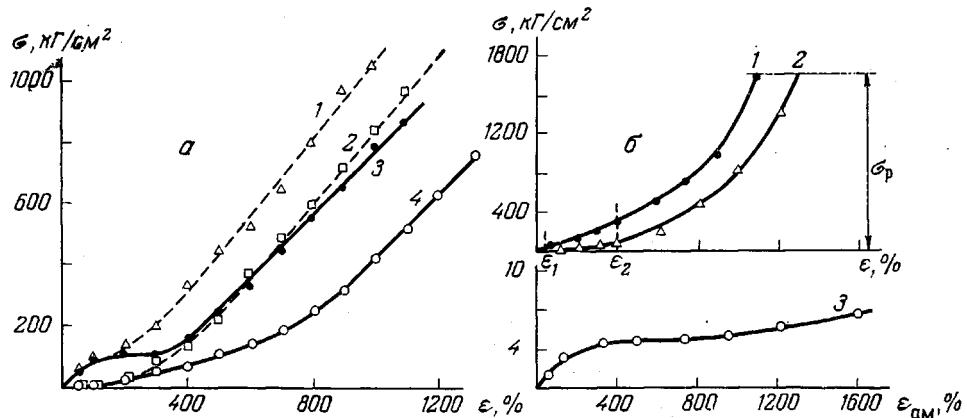


Рис. 2. Деформационные кривые для образцов, изготовленных в прессе; пунктирные линии — вулканизат, сплошные — невулканизированные образцы:

а — ПХП: 1, 3 — предельно закристаллизованный образец ($C = 21\%$); 2, 4 — аморфный образец ($C = 0$); б — ПУ: 1 — предельно закристаллизованный образец; 2 — время кристаллизации 1 сутки; 3 — аморфный образец

Разная исходная степень кристалличности при больших степенях растяжения не влияет на деформационную способность образцов (кривые становятся параллельными), так как происходит быстрая «докристаллизация» материала вследствие резко возрастающей скорости кристаллизации при растяжении [10].



Рис. 3. Микрофотографии структуры деформированных пленочных образцов ПХП (а) и образцов ПУ, изготовленных в прессе, (б) на промежуточной стадии деформирования (стрелкой указано направление деформирования)

Следует отметить, что в отличие от ПХП и НК, в которых процесс кристаллизации развивается практически одновременно с деформированием (при больших ϵ), у ПУ марки СКУ-8 кристаллизация отстает от деформирования по времени. В результате максимальное значение степени кристалличности для образцов, растянутых на 400%, достигается через 3 суток. Это наглядно видно при сравнении кинетических кривых изменения плотности ρ и степени кристалличности C для растянутых образцов СКУ-8 и наирита НП соответственно (рис. 4).

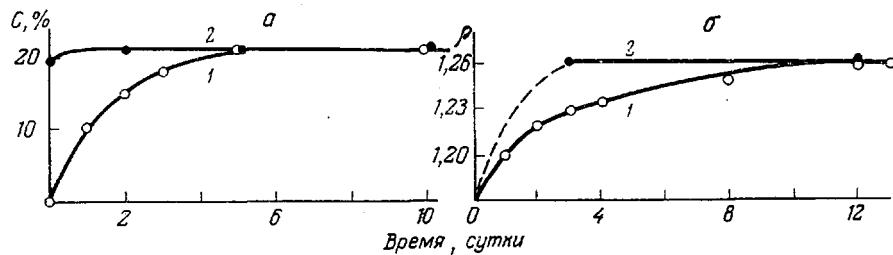


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности ПХП (а) и плотности ПУ (б) от времени кристаллизации для нерастянутых образцов, изготовленных в прессе (1) и растянутых в аморфном состоянии (2)

Еще более наглядно сравнительно небольшое влияние напряжения на скорость кристаллизации СКУ-8 можно наблюдать по изменению его деформационных кривых по мере возрастания степени кристалличности исходного материала (рис. 2, б). Кривая 3, рис. 2, б представляет собой типичную деформационную кривую для полностью аморфного полимера (она приведена в нижней части рисунка в увеличенном масштабе).

Таким образом, исходная степень кристалличности эластомера скажется сильнее всего на начальном участке деформационной кривой (участок II), а наличие поперечных связей приводит к вырождению участка II; наклон кривой на участке III тем меньше зависит от исходных значений C , чем быстрее эластомер кристаллизуется в процессе растяжения.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
21 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд. 2, «Химия», 1967.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшивили, Высокомолек. соед., 6, 169, 1272, 1407, 1964.
3. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1325, 1953.
5. Е. Н. Andrews, B. Reeve, J. Mater. Sci., 6, 547, 1971.
6. П. М. Горбунов, Высокомолек. соед., A11, 389, 1969.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 6, 1022, 1964.
8. М. Ф. Бухина, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 13, 67, 1968.
9. А. И. Марей, Г. Т. Ткаченко, Г. Е. Новикова, З. Я. Берестнева, Высокомолек. соед., A11, 1900, 1969.
10. Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина, Механика полимеров, 1972, 222.
11. И. И. Новак, Высокомолек. соед., 5, 1945, 1963.

УДК 541.64 : 547.458.82 : 535.5 : 539.3

ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФЕНИЛКАРБАМАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

М. Г. Витовская, А. Н. Черкасов, Л. И. Куценко

В последнее время уделяется значительное внимание изучению оптических свойств разбавленных растворов производных целлюлозы, поскольку в них наиболее убедительно проявляется жесткокепное строение макромолекул этих полимеров. Так, изучение [1] двойного лучепреломления (ДЛП) в потоке и электрическом поле в растворах фракций фенилкарбамата целлюлозы (ФКЦ) показало, что для макромолекул ФКЦ характерна значительная равновесная и кинетическая жесткость, большое значение сегментной анизотропии и наличие дипольно-ориентационного порядка вдоль цепи.

Представляет интерес выяснить, в какой мере обнаруженные молекулярные особенности сохраняются и проявляются в оптических свойствах данного полимера в блочном состоянии. С этой целью в данной работе изучалось явление фотоупругости сухих и пластифицированных пленок ФКЦ, а также их некоторые механические свойства.

Исследованный полимер ФКЦ со степенью замещения $\gamma = 2,1$ был получен тем же способом, что и образцы в работе [1]; $[\eta] = 0,4 \text{ дL/g}$ (диоксан), $M = 4 \cdot 10^4$ [1]. Пленки толщиной 60—80 $\mu\text{мм}$ приготавливали из растворов в диоксане выпариванием на ртути.