

ее катетометром с точностью 0,01 мм. Затем давление снимали также со скоростью 0,1 мм/мин и, не извлекая образец из пресс-формы, давали ему восстанавливаться до исходной высоты. После этого проводили его нагружение до следующей величины давления.

Возможные ошибки эксперимента из-за трения образца о стенки пресс-формы и, как следствие этого, неоднородность деформации исключали покрытием стенок пресс-формы тонким слоем графита.

Из полученных данных по высоте образца под давлением рассчитывали относительное изменение объема при сжатии в зависимости от приложенного давления (рисунок, кривая 2).

Характерной особенностью кривой является то, что на ней можно выделить несколько четко выраженных участков при большей величине сжимаемости во всем интервале давлений в сравнении с данными, представленными кривой 1.

По результатам экспериментов был рассчитан также модуль объемного сжатия полимера $B = -V(\partial P/\partial V)_T$, являющийся мерой упругого сопротивления материала сжатию (рисунок, кривая 3).

Резкое изменение относительного объема и модуля объемного сжатия образца в определенных интервалах давлений, по нашему мнению, может быть объяснено наличием в аморфном полимере различных типов структурных элементов, характеризующихся разными модулями сжатия. Эти элементы последовательно вовлекаются в процесс деформирования.

Если бы сжимаемость была обусловлена, как это обычно считают, лишь исчертанием свободного объема между молекулами и структурными элементами одного типа, то кривая изменения относительных размеров при указанном режиме эксперимента не должна бы иметь наблюдаемых нами переходов в исследованном интервале давлений.

С. А. Аржаков, В. Г. Журавлев, А. Е. Скоробогатова

Поступило в редакцию
2 XII 1974

УДК 536.4:541(64+15)

О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАДИОЛИЗЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

ПТФЭ принято считать полимером, в котором под действием ионизирующих излучений происходят только процессы деструкции. Литературные данные о радиолизе полиолефинов [1, 2], в том числе и ПТФЭ, позволили, однако, предположить, что облучение при температуре, превышаю-

**Изменение физико-механических свойств, кристалличности и плотности
ПТФЭ при радиолизе**

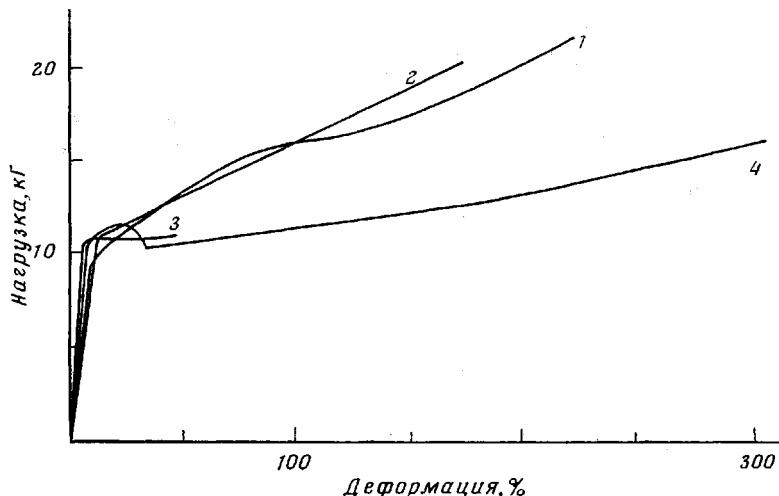
Доза облучения, Mrad	Temperatura облучения, °C											
	25				250				350			
	σ	ε	d	K	σ	ε	d	K	σ	ε	d	K
0	242	221	2,174	64	157	220	2,206	70	147	167	2,165	64
0,2	257	224	26,179	64	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5	217	172	2,182	67	99	46	2,213	71	188	306	2,175	67
1,0	186	144	2,191	68	142	17	2,249	73	184	272	2,177	62
5,0	165	85	—	—	123	5	—	—	136	193	2,179	62
10,0	160	60	2,212	70	—	—	2,252	76	—	—	—	—
50,0	148	8	2,229	74	75	3	2,257	78	179	15	2,188	66
100,0	140	3	—	77	60	<1	—	84	180	~10	—	64

Приложение. σ — предел прочности при растяжении, кг/см²; ε — относительное удлинение, %; d — плотность, г/см³; K — кристалличность, %.

щей температуру плавления кристаллитов, может привести к образованию межмолекулярных связей.

Мы проводили исследования плотности, кристалличности, физико-механических свойств и химических превращений ИК-спектроскопией в образцах ПТФЭ, облученных в вакууме при температурах 25, 250 и 350°. Источник излучения — кобальтовая установка типа К-60 000, мощность дозы 150 рад/сек. В таблице приводятся данные об изменении свойств ПТФЭ.

Характер изменения плотности и степени кристалличности, рассчитанной из рентгенографических данных образцов, облученных при 25°, соответствует литературным данным [3]. Увеличение плотности и кристаллич-



Зависимость деформации от нагрузки для исходных образцов ПТФЭ (1) и облученных дозой 0,5 Мрад при 25° (2), 250° (3) и 350° (4)

ности объясняется процессами деструкции в результате облучения. Из таблицы видно, что облучение при 250° приводит к интенсификации этого процесса. Однако при облучении при температуре, превышающей температуру плавления кристаллической фазы ПТФЭ, происходит весьма незначительное увеличение плотности. Из таблицы также видно, что при повышении температуры облучения до 250° при равных дозах снижаются значения прочностных и деформационных характеристик полимера. При 350° радиолиз сопровождается меньшим падением прочности, чем при 250°, и возрастанием относительного удлинения по сравнению с радиолизом при 25°. Это не может быть связано с изменением кристалличности, поскольку известно, что кристаллический ПТФЭ по сравнению с аморфным имеет более высокие значения предела прочности и относительного удлинения при растяжении [4]. Кривые нагрузка — деформация (рисунок) образцов, облученных при 350°, принципиально отличаются от кривых растяжения образцов, облученных при других температурах, тем, что они имеют максимум нагрузки в момент образования «шейки». Современные представления [5] о переходе полимера в «шейку» позволяют сделать вывод, что появление этого максимума связано с увеличением времени релаксации вследствие образования межмолекулярных связей. Это подтверждается наличием в ИК-спектрах образцов, облученных при 350°, полос поглощения с частотами 1000 и 1050 см⁻¹, характерных для разветвлений в молекуле ПТФЭ [6].

Совокупность приведенных экспериментальных данных позволяет впервые утверждать, что при радиолизе, происходящем выше температуры плавления кристаллической фазы, ПТФЭ, известный как полимер, в ко-

тором при облучении происходят только процессы деструкции, проявляет принципиально другую зависимость ряда свойств от дозы, что можно объяснить появлением конкурирующих процессов, приводящих к образованию межмолекулярных связей.

*Н. И. Большакова, В. С. Тихомиров, В. И. Серенков,
И. М. Абрамова*

Поступило в редакцию
24 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Брагинский, Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов, «Химия», 1973, стр. 196.
2. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов. «Наука», 1969, стр. 250.
3. A. Ferse, L. Wuckel, W. Koch, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 224, 33, 1968.
4. Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская, Фторопласти, Госхимиздат, 1960, стр. 36.
5. Г. П. Андрианова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 178.
6. Н. А. Словохотова, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд-во АН СССР, стр. 275.

УДК 541.64:593.2

ХАРАКТЕР СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ФТОРКАУЧУКА СКФ-260МП

Методом электронной микроскопии нами изучены одноступенчатые хромоугольные реплики с поверхности скола фторкаучука СКФ-260МП, резиновой смеси на его основе и вулканизата. СКФ-260МП в блоке имеет четкую глобулярную структуру (рисунок, а), наблюдаемую также и в пленках, полученных из раствора фторкаучука в гексафторбензоле, при медленном испарении растворителя. Обнаруженная в работе [1] для каучука СКФ-260МП фибриллярная структура вероятнее всего является артефактом, о чем свидетельствует резко выраженная ориентированность этих фибрill в фактически изотропных пленке и блоке фторкаучука.

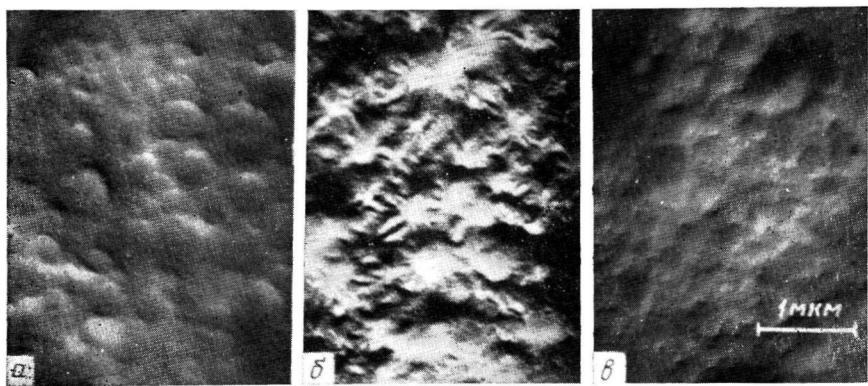
Введение на вальцах в каучук СКФ-260МП одного из агентов вулканизации N,N'-метафенилендималеимида (МФДМ) и последующий прогрев смеси при 150° приводит к распределению палочкообразных (или пластинчатых) частиц МФДМ по границам глобул каучука (рисунок, б), однако вулканизации при этом не происходит. Введение второго агента вулканизации — перекиси бензоила — и прогрев смеси при 150° способствует образованию вулканизационной сетки за счет расхода обоих агентов. При этом палочкообразных частиц МФДМ после вулканизации уже не наблюдается (рисунок, в). Наличие мелких частиц вокруг глобул свидетельствует о том, что не весь МФДМ расходуется. Это подтверждается также выцветанием остатков его на поверхности образцов.

*Г. Т. Ткаченко, М. М. Фомичева, М. П. Гринблат,
А. И. Марей*

Поступило в редакцию
25 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Литвинова, Р. П. Иванова, Б. Г. Титов, Каучук и резина, 1974, № 9, 10.



Электронные микрофотографии реплик со сколов каучуков и вулканизатов СКФ-260МП:
 а — каучук; б — прогретая при 150° смесь каучука с N,N'-метафенилендималеимидом;
 в — вулканизат