

олигомерного полиэтиленимина с использованием диэтиленгликоловых эфиров адициновой кислоты (ДЭАК) в качестве сшивающего агента. Применение соединений с этирифицированными карбоксильными группами для сшивания полиэтилениминов [2] основано на реакции между аминной и карбоксильной группами [3] с выделением соответствующего эфирного остатка (в нашем случае диэтиленгликоля). Реакцию отверждения проводили при 65° в течение 15 суток. Глубину отверждения задавали концентрацией ДЭАК и определяли экстракцией золь-фракции горячей водой. ММР в золь-фракции определяли методом гель-проникающей хроматографии [4]. Как видно из представленных в таблице данных, значение M_w/M_n золь-фракции по мере гелеобразования падает до значения 2,3.

Отделение института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
30 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Евреинов, Ю. Г. Ткач, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A15, 936, 1973.
2. П. А. Гембцицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Химия полиэтилениминов, «Наука», 1971, стр. 185.
3. У. Серексон, Т. Кемпбел, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 96.
4. А. И. Кузнецов, Н. А. Афанасьев, В. А. Линде. Гель-проникающая хроматография полиэтиленимина, Черноголовка, Отделение ИХФ АН СССР, 1974.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ КАУЧУКОВ НА ПРОЧНОСТЬ ВУЛКАНИЗАТОВ

Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина,
А. М. Буканов, А. Ф. Булгакова, М. П. Фармаковская

Известно, что изменение морфологии полимеров влияет на их прочностные свойства [1], в частности, меняется прочность эластомеров при малых деформациях, характерных для их поведения в эксплуатации [2, 3].

К упрочнению полимеров приводит их ориентация. В эластомерах заметная ориентация реализуется, однако, только при больших деформациях. Закрепление такой структуры с помощью кристаллизации [4] при последующем снятии растягивающих напряжений позволяет получить эластичный материал (полиуретан), обладающий повышенной прочностью при малых деформациях. Таким образом возможно упрочнить полимеры, находящиеся при эксплуатации в кристаллическом состоянии. Однако кристаллизующиеся полимеры в аморфном состоянии также, вероятно, возможно упрочнить, изменения их физическую структуру несколько другими способами. Можно ожидать, что введение быстро кристаллизующихся каучуков приведет к образованию жесткого каркаса в матрице незакристаллизованного в данных условиях каучука и к улучшению прочностных свойств вулканизатов, причем наибольший эффект, по-видимому, проявится в случае каучуков, близких по химическому составу. Очевидно, улучшению прочностных свойств должно способствовать и образование смешанных кристаллитов быстро и медленно кристаллизующихся эластомеров, близких по химической природе, что и наблюдается в подобных случаях [5]. В какой-то степени это предположение подтверждается данными по увеличению когезионной прочности сырых смесей СКИ-3

при введении гуттаперчи (ГП) [6]. Наличие каркаса и смешанных кристаллитов должно положительно сказаться и на дополнительном упрочняющем влиянии ориентации.

В качестве объектов исследования были выбраны четыре пары полимеров: 1,2) 1,4-цикло- и 1,4-транс-полиизопрены: а — НК и ГП, б — СКИ-3 и ГП; 3) полихлоропрен разной регулярности (наирит Б и наирит НП); 4) полиуретаны разных типов (СКУ-8ПГ и СКУ-8).

Образцы исследовали в виде пленок толщиной 100 мкм, полученных из раствора [2], а также в виде пластин толщиной 100—300 мкм, изготовленных в прессе (как сырых, так и вулканизованных). Смеси готовили на вальцах, вулканизацию проводили в прессе. Для получения анизотропии в сырых смесях их перед вулканизацией предварительно ориентировали на вальцах при 30—35° в течение 10 мин. Кристаллизацию образцов производили при комнатной температуре в течение 10 суток.

С помощью оптического микроскопа МБИ-6 исследовали морфологию пленок, пластин, а также срезов массивных образцов [7]. Методом ДТА [8] снимали термограммы образцов при нагревании и по характеру пиков плавления судили о кристаллизации материала. Для быстрой сравнительной оценки прочности образцов при малых деформациях использовали определение хрупкой прочности σ_{xp} * [3]. Кроме того, для некоторых образцов определяли также разрывную прочность σ_p с помощью разрывной машины с подключенным к ней датчиком индуктивности и самописцем БВ-662.

Исследование морфологии в пленках, полученных из раствора, показало, что в смесях НК и ГП, СКИ-3 и ГП, а также наиритов Б и НП имеет место четко выраженная гетерогенность. При этом в смесях наиритов уве-

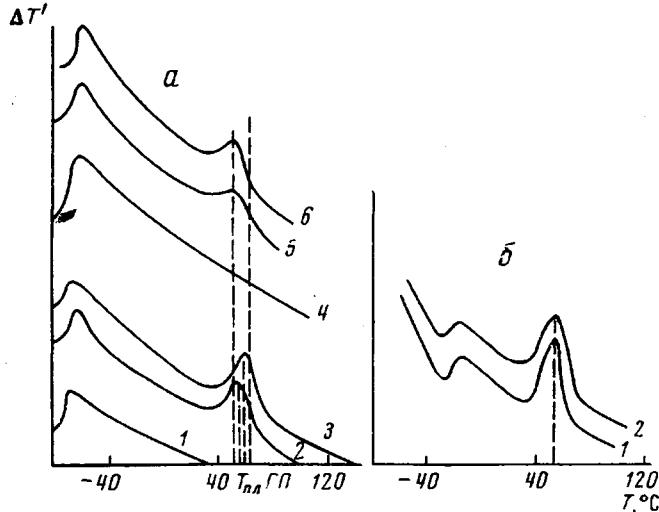


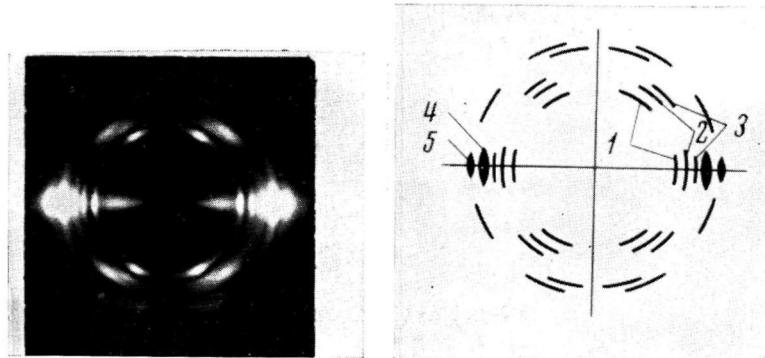
Рис. 2. Термограммы плавления смесей:

а — НК + ГП: 1—3 — сырье смеси; 4—6 — вулканизаты; содержание ГП: 1, 4 — 2%; 2, 5 — 10%; 3, 6 — 20%; б — наирит Б + НП, сырье смеси; содержание НП: 1 — 20%, 2 — 30%

личение содержания быстро кристаллизующегося наирита НП приводит к уменьшению размера сферолитов. В срезах невулканизованных смесей наиритов, однако, не обнаруживается заметного изменения в размерах структур с увеличением содержания наирита НП. Морфология образцов СКИ-3 с ГП, полученных в прессе, как вулканизованных, так и сырых, представляет собой дефектные сферолиты ГП, причем число их возрастает, а размеры уменьшаются с ростом содержания ГП. Интересно отметить, что в некоторых образцах обнаруживается явная ориентация в направлении вальцевания (рис. 1, см. вкладку к стр. 77).

* Определение σ_{xp} образцов производили в камере, охлаждаемой жидким азотом. Подбирали постоянную нагрузку P , приводящую к разрушению образцов и подсчитывали $\sigma_{xp} = P/S$, где S — истинное сечение образца. Средняя квадратичная ошибка определений σ_{xp} не превышала 17%.

К статье А. Ш. Чердабаева, Д. Я. Пванкина



Рентгенограмма текстуры и схема рефлексов смеси ПЭ с ферроценом:
1—3 — (110), (001) и (201̄) — рефлексы ферроцена и 4,5 — (110), (200) — полиэтилена соответственно

К статье Ю. С. Зуева и др., к стр. 127

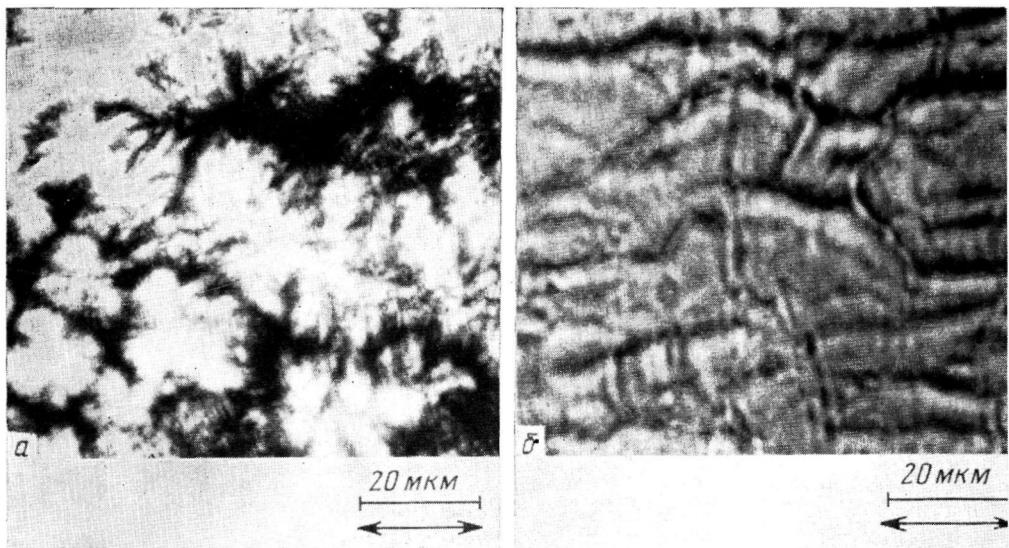


Рис. 1. Микрофотографии вулканизатов СКУ-8, подвергнутых дополнительному вальцеванию перед вулканизацией:
а — СКИ-3 + ГП, б — СКУ-8ПГ + СКУ-8; стрелками указано направление вальцевания

На термограммах сырых смесей НК и ГП (рис. 2, а, кривые 2 и 3) при содержании ГП 10 и 20% видны пики плавления при $T_{\text{пл}} \sim 50-58^\circ$, что несколько ниже, чем $T_{\text{пл}}$ для чистой ГП (для исследуемой она равна 60°) и существенно выше $T_{\text{пл}}$ для НК (по литературным данным [9] максимальная $T_{\text{пл}}$ для НК 40°). Очевидно, в смесях происходит образование кристаллитов ГП, и $T_{\text{пл}}$ сдвигается в сторону более низких температур

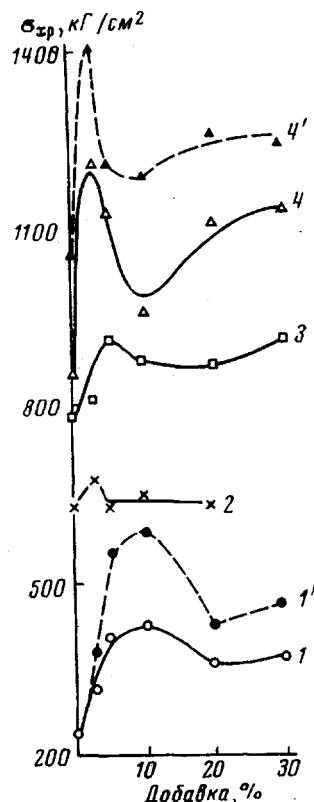


Рис. 3

по сравнению с $T_{\text{пл}}$ чистой ГП, причем тем сильнее, чем меньше содержание ГП. При содержании ГП 2% пик плавления отсутствует как в исследованных смесях, так и в образцах, содержащих 98% НК и 2% ГП, не смешанных между собой. Таким образом, отсутствие пика плавления в этом случае связано с недостаточной для фиксации такого количества закристаллизованного вещества чувствительностью метода. Для вулканизированных смесей НК и ГП (рис. 2, б, кривые 4 — 6) изменения в термограммах по сравнению с термограммами сырых смесей (снижение $T_{\text{пл}}$ и расширение пиков плавления) характерны

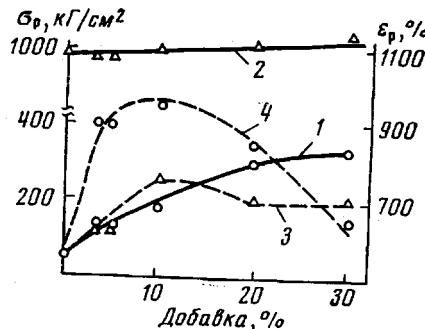


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость хрупкой прочности вулканизата от содержания быстро кристаллизующейся добавки для смесей:

1, 1' — СКИ-3 + ГП; 2 — НК + ГП; 3 — наирит Б + наирит НП; 4, 4' — СКУ-8ПГ + СКУ-8; кривые 1' и 4' получены при дополнительном вальцевании перед вулканизацией

Рис. 4. Зависимость разрывной прочности (1, 2) и относительного разрывного удлинения (3, 4) для вулканизатов от содержания быстро кристаллизующейся добавки: 1, 3 — СКИ-3 + ГП; 2, 4 — СКУ-8ПГ + СКУ-8

для вулканизатов. В отличие от сырых смесей для вулканизатов, содержащих 10 и 20% ГП, величина $T_{\text{пл}}$ одинакова, хотя площадь пика несколько меньше.

Для наиритов, в отличие от НК и ГП, температуры плавления близки. Для наирита Б она составляет 49° , а для наирита НП — 57° . На термограммах смесей этих каучуков (рис. 2, б) пики плавления лежат в области $\sim 53-54^\circ$. Можно предположить, что в этом случае возможна как совместная кристаллизация двух полихлоропренов, так и образование дефектных сферолитов наирита НП.

Для исследования и сравнения прочностных характеристик образцов очень важно соблюдение одинаковых режимов вальцевания, прессования, а также режима их последующей кристаллизации.

На рис. 3 представлены данные исследования $\sigma_{\text{хр}}$ для смесей указанных четырех пар каучуков. Анализ кривых рис. 3 позволяет сделать вы-

вод, что во всех исследованных случаях имеет место максимум хрупкой прочности в области малых добавок быстро кристаллизующегося каучука порядка 3—10%, причем особенно четко этот максимум обнаруживается для смесей СКИ-3 с ГП и СКУ-8ПГ с СКУ-8 (кривые 1 и 4).

Обнаруженный эффект упрочнения в смесях в области малых количеств быстро кристаллизующейся добавки усиливается предварительной (перед вулканизацией) ориентацией на вальцах (рис. 3, кривые 1' и 4'), что видно на примере смесей СКИ-3 с ГП и СКУ-8ПГ с СКУ-8. Характер зависимости σ_{xp} от содержания быстро кристаллизующегося каучука при этом сохраняется, а максимум в области малых добавок на кривых для σ_{xp} , полученных при нагружении образцов параллельно направлению ориентации, выявляется еще четко.

Прочность вулканизатов с добавками возрастает на 10—50%. При дополнительной ориентации она возрастает еще на 20—40%, что по отношению к исходному неориентированному образцу составляет 60—140%. По-видимому, причиной такого упрочнения в смесях при малом содержании быстро кристаллизующегося каучука является армирующее влияние малого количества возникающих при кристаллизации смеси дефектных кристаллитов быстро кристаллизующейся добавки, как бы образующей каркас. При возрастании содержания добавки более сильное влияние оказывает быстрое увеличение гетерогенности системы (границ раздела, нарастание числа дефектов и т. д.). Некоторый рост σ_{xp} в случае СКИ-3 и наирита Б при содержании добавки ~30% объясняется заметным упрочняющим влиянием самой добавки, более прочной, чем медленно кристаллизующийся каучук. В отличие от σ_{xp} , σ_p монотонно возрастает с ростом содержания быстро кристаллизующейся добавки в случае СКИ-3 с ГП и практически не меняется в случае СКУ-8ПГ с СКУ-8 (рис. 4), не выявляется и разница между ориентированными и неориентированными образцами. Экстремальный характер имеют, однако, кривые для относительного удлинения при разрыве ϵ_p , причем максимум обнаруживается также при малом содержании добавки (для ГП ~10%).

Таким образом, введение малых количеств быстро кристаллизующейся добавки в близкие по химическому составу и способные к кристаллизации каучуки приводит к повышению прочности материала, определенной при малых деформациях; ориентация посредством вальцевания в одном направлении усиливает эффект упрочнения в направлении, параллельном ориентации; зависимость прочности при малых деформациях (σ_{xp}) от состава имеет экстремальный характер в отличие от аналогичной зависимости прочности при больших деформациях (σ_p), не имеющей максимума.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
30 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
2. Ю. С. Зубов, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., Б11, 898, 1969.
3. Ю. С. Зубов, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина, Механика полимеров, 1972, 222.
4. М. А. Ревазова, Диссертация, 1972.
5. M. Hoffmann, Makromolek. Chem., 124, 186, 1969.
6. А. С. Новиков, Л. С. Жеребкова, Э. Я. Девирц, Ф. А. Галил-Оглы, Каучук и резина, 1970, № 5, 16.
7. Б. М. Горелик, М. Ф. Бухина, И. Г. Жихаревич, Заводск. лаб., 32, 20, 1966.
8. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 6, 48.
9. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.