

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ УСИЛИЙ НА СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВО ФТОРКАУЧУКАХ

*А. А. Донцов, А. Б. Иванов, В. И. Скок,
А. Н. Каменский, А. Е. Корнев*

Фторкаучуки, в отличие от большинства эластомеров, характеризуются устойчивой надмолекулярной структурой, состоящей из отдельных глобул [1]. Об устойчивости надмолекулярной структуры свидетельствует, в частности, то, что она сохраняется после длительного нагревания фторкаучука при 200–250° [2] и в разбавленных растворах фторкаучука в ацетоне или метилэтилкетоне [1, 3, 5]. Однако разрушение глобулярной структуры наблюдалось при растяжении пленок фторкаучука [1] и при вулканизации фторкаучука с последующим термостатированием [2, 3, 6]. Следствием перехода глобулярной структуры в фибриллярную является значительное улучшение свойств вулканизатов [3, 5], поэтому представляет интерес изучение возможности активации структурного перехода во фторкаучуках до начала вулканизации. В данном сообщении исследуется влияние на структурные переходы во фторкаучуках совместного воздействия нагревания и механических усилий, поскольку известно, что механические усилия способствуют разрушению глобулярной структуры в эластомерах [7].

В качестве объекта исследования выбран сополимер фтористого винилидена с гексафторпропиленом (каучук СКФ-26). Кривые течения каучука СКФ-26 в широком интервале температур и сдвиговых усилий получены с помощью капиллярного вискозиметра постоянного давления КВПД-2. Входовые потери учитывали по методу двух капилляров [8], вследствие чего кривые течения инвариантны размерам капилляра. Структурные переходы в каучуке оценивали методом электронной микроскопии, для чего использовали как сколы замороженного каучука, так и пленки, полученные из 0,1%-ного раствора исследуемых образцов в ацетоне [2, 3]. Специальными опытами показано, что повышение относительной вязкости 0,1%-ного раствора в ацетоне является качественным показателем структурного перехода. Вулканизацию проводили по общепринятой методике с термостатированием, используя в качестве вулканизирующей системы бис-фурилиденгексаметилендиамин (ФГМДА) с окисью магния [9]. Смеси изготавливали на холодных или подогреваемых вальцах в соответствии с условиями эксперимента.

На рис. 1 приведены характерные кривые течения каучука СКФ-26 при разных температурах. С повышением температуры от 60 до 140° вязкость полимера понижается, однако кривая течения при 160° лежит выше, чем кривые течения при 80–140°, и располагается близко к кривой течения при 60°. Повышение вязкости при увеличении температуры (в области 140–160°) было отмечено ранее для каучука СКФ-32 и объяснено влиянием ориентационных эффектов без учета структурных переходов [10].

Реологическое поведение СКФ-26 характеризуется и рядом других особенностей. На каждой кривой имеются точки перегиба (обозначенные на рис. 1 точками *A*–*D*), соответствующие изменению вида экструдата. В области точки *A* экструдат прозрачен и имеет ровную гладкую поверхность. После точки *B* начинается разрушение струи экструдата, на его поверхности появляются чешуйки, количество и размер которых от точки *B* к точке *C* непрерывно увеличиваются. В точке *C* разрушение струи достигает максимума (количество разрушенной части достигает 10%). Затем размер и количество чешуек уменьшаются и в точке *D* экструдат не содержит чешуек, хотя остается непрозрачным и шероховатым с поверхности.

Относительная вязкость растворов экструдатов также не остается постоянной. Как видно из рис. 2, для каждой температуры эксперимента имеется определенная область значений напряжения сдвига, в которой вязкость раствора экструдата выше, чем раствора исходного каучука.

Это заключение справедливо для образцов, взятых как из центральной части (рис. 2, а), так и с поверхности экструдата (рис. 2, б). Сопоставление этих данных с электронно-микроскопическими снимками (в качестве примера на рис. 3 приведены данные для экструдатов, полученных при 140°) и кривыми течения (рис. 1) показывает, что максимальной относительной вязкости растворов соответствует наибольшее разрушение глобулярной структуры. Далее можно заметить, что изменение вязкости экструдатов начинается в точке А, достигает максимума в точке С и предельного стабильного значения в точке Д. Электронно-микроскопическое исследование было проведено для экструдатов, полученных не только при 140° (рис. 3), но и для всех исследованных температур. Во всех случаях максимальное разрушение глобулярной структуры наблюдалось при давлении в приборе, соответствующем точке В на кривых течения. Кривые изменения относительной вязкости разрушенной части экструдата приведены на рис. 2, б. Отметим, что наибольший структурный переход соответствует точке С, т. е. участку кривой, соответствующему максимальному разрушению струи экструдата.

Для выяснения влияния структурного перехода на свойства резин были приготовлены в одинаковых условиях термостатированные вулканизаты на основе исходного СКФ-26 и экструдата, полученного при 80° и напряжении сдвига, соответствующего точке В на кривой течения. Они имеют соответственно сопротивление разрыву 102 и 138 кГ/см², относительное удлинение 180 и 230%, остаточное удлинение 10 и 4%, сопротивление раздиру 36 и 49 кГ/см.

Полученные данные показывают, что разрушение глобулярной структуры происходит только на участке ABC кривой течения и может быть

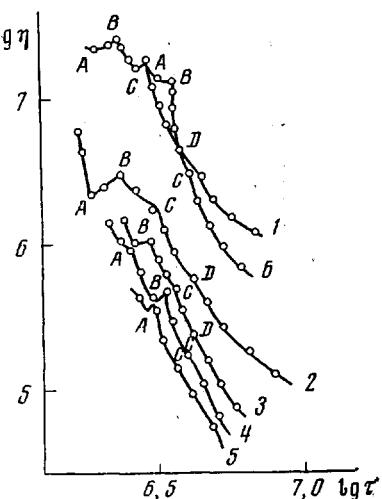


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига каучука СКФ-26 при 60 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5) и 160° (6)

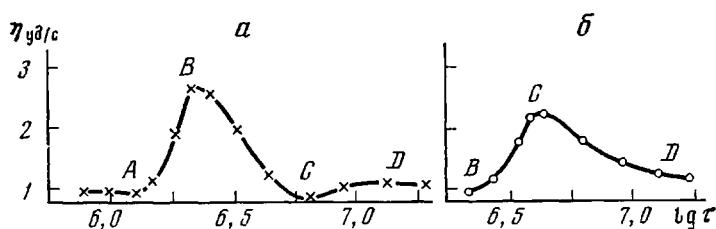


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов каучука СКФ-26 от напряжения сдвига в капилляре КВПД-2 неразрушенной (центральной) (а) и разрушенной (поверхностной) частей экструдата (б)

достигнуто при разных температурах испытания. До точки А давление невелико, и при течении происходит в основном разрушение связей между глобулами, сопровождающееся падением вязкости. После точки А создаются условия (достаточные давления и время прохождения полимера через капилляр) для взаимного слияния глобул. Разрушение глобулярной структуры приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия в полимере и, следовательно, к увеличению вязкости экструдата. После точки В развивается процесс проскальзывания с прилипанием (так называемый

stick-slip [11]), в результате чего структурные переходы все более имеют место в разрушенной части экструдата, тогда как для массы экструдата становится все более характерной глобулярная структура. При дальнейшем увеличении напряжения сдвига (область кривой течения после точки *C*) преобладает проскальзывание всей массы полимера, и глобулярная структура каучука в экструдате сохраняется, а расчеты вязкости утрачивают физический смысл.

Анализируя значения напряжения сдвига, соответствующие точке *B* кривой течения, можно заметить, что они вначале растут при повышении

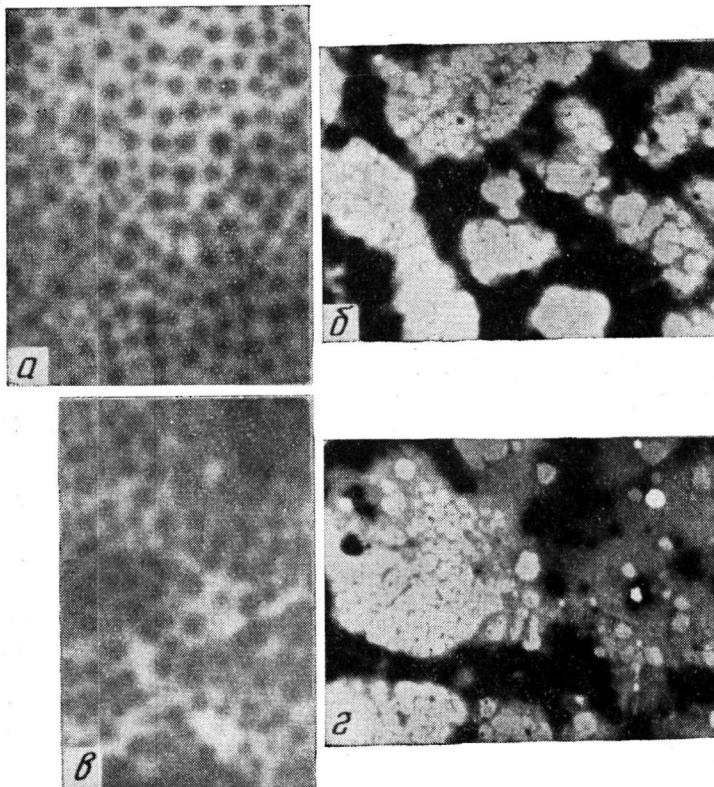


Рис. 3. Структура экструдата при 140° и 120° (a), 150° (б), 190° (в) и 130° am (г) (разрушенная часть)

температуры испытания, а затем, начиная со 100 — 120° , оказываются примерно постоянными. Можно полагать, что с повышением температуры усиление теплового движения макромолекул фторкаучука и стремление к слиянию глобул становится более важным фактором, чем уменьшение адгезии и повышение проскальзывания глобул друг относительно друга. В условиях, когда тепловое движение цепей становится интенсивным (140 — 160°), наблюдается резкое увеличение вязкости фторкаучука во всей области напряжений сдвига, т. е. как для глобулярной, так и для фибриллярной структур. Причиной этого является ориентация цепей [9] под влиянием напряжения сдвига, наблюдавшаяся, очевидно, как в глобулах, так и в участках фибриллярной структуры. Существенно, однако, что повышение вязкости системы способствует разрушению глобулярной структуры. Это проявляется, в частности, в наличии значительного количества фибриллярной структуры полимера в точке *C* кривой течения при 160° .

Изложенное наблюдение позволяет рассматривать повышение температуры предварительного прогревания каучука перед его дальнейшей пере-

работкой как важный и доступный способ воздействия на надмолекулярную структуру фторкаучука. Для проверки этого положения вальцевание фторкаучука СКФ-26 проводили в течение 10 мин. при определенной температуре в интервале 100—200°. Каучук затем охлаждали до 50—60°, вводили в него остальные ингредиенты (15 вес. ч. окиси магния, 4 вес. ч. ФГМДА и 30 вес. ч. сажи ПГМ-33), и полученные смеси вулканизовали 30 мин. при 150° в прессе и 24 часа при 250° в термостате *. Свойства полученных резин представлены на рис. 4. Заметное улучшение качества вулканизатов наблюдается, когда используется каучук, подвергнутый предварительному вальцеванию при 150—180°. Наряду с увеличением прочности

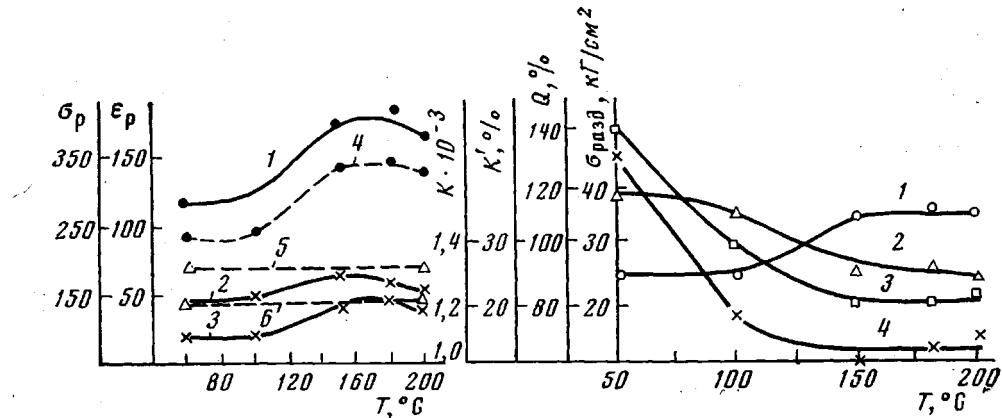


Рис. 4. а — Изменение предела прочности при разрыве σ_p (1—3) и остаточного удлинения ϵ_p (4—6) вулканизата СКФ-26 при 20 (1), 100 (2), 150° (3) в зависимости от температуры обработки; б — влияние температуры обработки (10 мин.) на сопротивление раздиру $\sigma_{\text{разр}}$ (1), максимум набухания Q (2), величину остаточной деформации при сжатии (200°, 24 часа) K' (3) и константу скорости накопления остаточной деформации K (4) вулканизатов СКФ-26

и сопротивлением раздиру вулканизатов наблюдается заметное уменьшение скорости релаксационных процессов (по величине остаточной деформации и константы скорости ее изменения) и увеличение степени спшивания вулканизатов. Предположение о химической активации каучука в результате высокотемпературной обработки не может быть принято, так как ИК-спектры обработанного и необработанного на вальцах каучука СКФ-26 полностью идентичны и не содержат полос кислородсодержащих групп или двойных связей. В то же время тот факт, что при повышении температуры испытания эффект увеличения прочности заметно снижается и что при 150° прочность резин на основе обычного и подвергнутого высокотемпературному вальцеванию каучуков практически одинакова (рис. 4), позволяет связать этот эффект в основном с увеличением межмолекулярного взаимодействия в массе каучука (т. е. разрушением глобулярной структуры и гомогенизацией его плотности по объему). Увеличение сопротивления раздиру резин из обработанных при повышенной температуре на вальцах каучуков подтверждает это заключение.

Основные технологические закономерности высокотемпературного вальцевания для резин на основе фторкаучука СКФ-26 и СКФ-260 недавно обсуждены в работе [12].

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 X 1975

* Экспериментальные данные получены совместно с А. В. Чулюкиной.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашников, Докл. АН СССР, 166, 874, 1966.
2. А. А. Донцов, А. Н. Каменский, Л. И. Прохоров, А. В. Чулюкина, А. Б. Иванов, Высокомолек. соед., 614, 3, 1972.
3. А. Б. Иванов, А. А. Донцов, А. Е. Корнеев, А. Н. Каменский, В. Ф. Евстратов, Докл. АН СССР, 211, 1108, 1973.
4. Т. В. Литвинова, Р. П. Иванова, Б. Г. Титов, Каучук и резина, 1974, № 9, 10.
5. А. Б. Иванов, Диссертация, 1974.
6. Г. Р. Мазина, З. М. Устинова, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Колloidн. ж., 30, 432, 1968.
7. Б. А. Догадкин, Учение о каучуке, ГНТИ, 1938.
8. Н. В. Прозоровская, Диссертация, 1965.
9. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, «Химия», 1966.
10. Г. С. Кангаров, Г. М. Бартенев. Каучук и резина, 1973, № 6, 8.
11. А. Я. Малкин, А. И. Леонов. Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 98.
12. А. В. Чулюкина, Диссертация, 1975.

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В НАТУРАЛЬНОМ ШЕЛКЕ ПРИ ЕГО НАГРУЖЕНИИ

А. А. Ястrebинский, Б. Н. Нарзуллаев, А. И. Слуцкер,
А. М. Кузнецова, А. М. Мухаммадиева

Структурно-механические исследования природных волокон (хлопок, шерсть, шелк) интенсивно развиваются [1—4]. Изучение структуры природных волокон и их поведения при нагружении методами рентгеновской дифракции позволяет выявить элементы строения, определяющие деформационные и прочностные свойства природных волокон [1, 5], точнее определить особенности самой структуры.

В данной работе ставилась задача путем использования рентгеновской дифракции под большими углами получить сведения о поведении структуры волокон натурального шелка при их нагружении.

Исследования проводили на волокнах натурального шелка-сырца, представляющего собой техническую нить, полученную путем соединения четырех—семи коконных нитей в одну общую.

Для получения максимальной интенсивности дифракции рентгеновых лучей применяли образец оптимальной толщины, которая для $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения составляла $\sim 1 \text{ м.м.}$ Нити шелковых волокон с помощью станка наматывали на разборную рамку, укладывая их строго параллельно друг другу. Затем образец помещали в специальный динамометр-нагружатель, где он мог подвергаться различным растягивающим усилиям. Деформацию образца определяли с помощью микроскопа МИР-12 по наносимым на волокно меткам. Ионизационные измерения углового распределения интенсивности дифракции проводили на рентгеноструктурной установке УРС-50И со счетчиком МСТР-4.

Прежде чем приступить к ионизационным измерениям, необходимо было определить разрывную нагрузку и предразрывное удлинение натурального шелка. Как видно из рис. 1, предразрывное удлинение для волокон натурального шелка с серицином равно $\sim 5,5\%$, а без серицина $\sim 11\%$. Из этого следует, что волокна с серицином жестче, хотя разрывное напряжение σ_r для того и другого практически одинаково. Нагружение образцов вели в области упругой деформации до 4%. Измерения проводили на ненагруженном, нагруженном последовательно два раза и на разгруженном образце (для выявления степени обратимости эффектов). Наблюдаемый на рентгенограмме меридиональный рефлекс на угле дифракции $2\theta \approx 24^{\circ}50'$ сравнительно сильный. Изучение меридиональных рефлексов важно, потому что они связаны со взаиморасположением атомов в кристаллических областях вдоль оси волокна. Раздвижение