

К МЕХАНИЗМУ АНОМАЛЬНОГО УПРОЧНЕНИЯ АМОРФНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Комоликова А. П., Зуев Ю. С.

Ранее [1] методом разрезания обнаружено, что резины из СКФ-32, СКЭП, СКБ, бутилкаучука при одноосном растяжении, в отличие от общизвестных случаев, упрочняются не только в направлении, параллельном оси ориентации (нож располагается поперек (\perp) оси), но и в направлении, перпендикулярном ей (нож располагается вдоль (\parallel) оси), т. е. имеет место непонятное на первый взгляд «продольное» упрочнение.

Аналогичное явление наблюдается на невулканизированном СКН-40 [2], причем увеличение сопротивления разрезанию в этом случае коррелирует с увеличением вязкости в обоих направлениях. Последнее в свою очередь согласуется с двухсторонним замедлением релаксации напряжения в анизотропном вулканизате [3]. Экспериментально установлено [1] на пленках бутилкаучука, что продольное упрочнение характерно для эластомеров с преобладающей глобулярной структурой. Для объяснения этого явления мы предположили, что у таких эластомеров при одноосном растяжении, поскольку глобулы мало деформируются, развиваются большие усилия поперечного сжатия. Они могут увеличивать сопротивление «продольному» разрезанию либо сами по себе, и в этом случае эффект будет наблюдаться только при наличии внешних растягивающих напряжений и должен проявляться также в увеличении с ростом деформации контура касания ножа, погруженного в предварительно деформированный образец; либо эти усилия приводят к увеличению взаимодействий между глобулами перпендикулярно оси растяжения (например, за счет роста площади контакта). В этом случае эффект должен сохраняться и после снятия внешнего силового поля, если структуру резины, вызванную растяжением, закрепить.

Для проверки этих предположений определяли величину контура касания ножа, погруженного в образец. Использовали вулканизат с изотропной структурой, который подвергался одноосному растяжению. Исходную толщину образцов выбирали такой, чтобы при испытании она у всех была одинаковой. Процесс разрезания моделировался под микроскопом в специальном приспособлении, позволяющем фиксировать глубину погружения ножа в образец и проводить наблюдение с торцевой части ножа. Нож погружали в образец на 2/3 толщины, и величину контура его касания S с резиной (рисунок) определяли с помощью микрофотосъемки и последующего измерения.

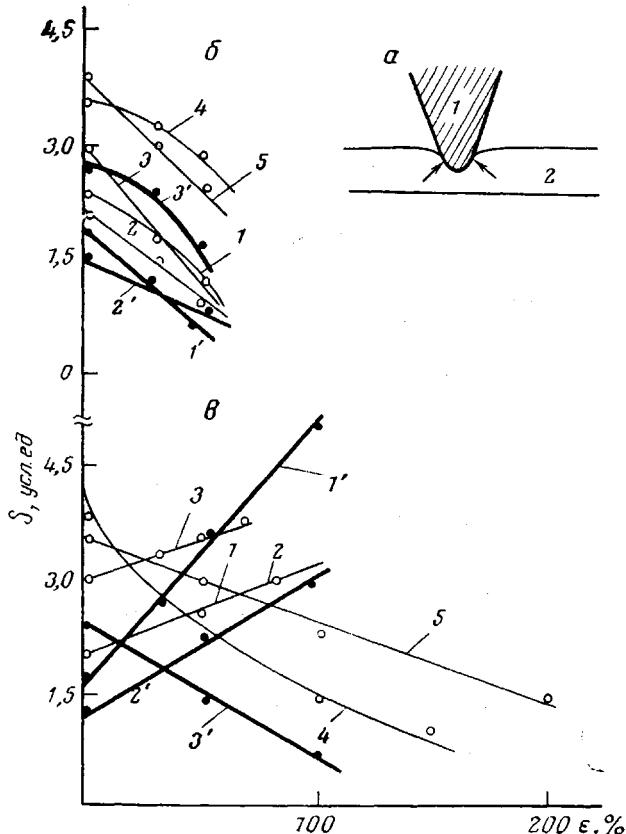
Как видно из рис. 1, 6, при поперечном разрезании с ростом деформации растяжения S уменьшается для всех резин, при этом имеет место их упрочнение [4, 5]. При продольном разрезании (рис. 1, 6) на разупрочняющихся резинах (СКН-18, НК, СКБ, наполненный сажей ПГ-33) наблюдается уменьшение S с ростом деформации растяжения, а резины, для которых характерно «продольное» упрочнение (СКБ, СКЭП, наполненный и ненаполненный сажей ПГ-33; СКФ-32, ненаполненный и наполненный сажей ПГ-33), показывают при этом увеличение S , т. е. высказанное предположение подтверждается.

На одной из резин, показавших эффект «продольного» упрочнения, ориентированную структуру создавали в процессе вулканизации*. Для этой цели смесь сначала частично подвулканизировали, затем растягивали и в таком состоянии вулканизацию доводили до конца [6]. Таким образом, получали резину, структура которой, образующаяся при растяжении, закреплялась в процессе вулканизации и сохранялась в отсутствие внешних

* Резины изготовлены Каменской Г. Г.

растягивающих напряжений. Это позволяло помимо испытаний ее на разрезание определить как хрупкую прочность образцов*, так и обычную разрывную прочность, перпендикулярную и параллельную направлению растяжения, заданного при вулканизации.

Испытания такой резины показали увеличение долговечности τ_{p3} при разрезании (\perp и \parallel) под нагрузкой P_{p3} , а также увеличение в обоих направ-



Влияние деформации растяжения ε на величину контура касания ножа с образцом S для ненаполненных ($1'-3'$) и наполненных ($1-5$) резин на основе СКЭП ($1, 1'$), СКФ-32 ($2, 2'$), СКБ ($3, 3'$), СКН-18 (4) и НК (5):
 а — схема определения контура касания: 1 — нож, 2 — образец; стрелки — границы контура касания; б — попечное; в — продольное разрезание

лениях (\perp и \parallel) хрупкой прочности P_{xp} , в то время как обычная разрывная прочность P при растяжении в направлении ориентации (соответствует перпендикулярному разрезанию) практически не изменялась, а в перпендикулярном направлении (соответствует параллельному разрезанию) несколько уменьшалась.

Прочностные свойства резины из СКЭП с 30 вес.ч. сажи ПГ-33, вулканизованной без растяжения (резина — 1) и при растяжении 300% (резина — 2), приведены в таблице.

Полученные результаты показывают, что эффект «продольного» упрочнения не является специфичным для определения прочностных свойств путем разрезания резин, так как обнаруживается и при определении их хрупкой прочности при растяжении. Они позволяют предположить, что

* Хрупкую прочность определяли при температуре -140° при плавном нагружении растягиваемых образцов. Брали среднее из 10 испытаний. Величина ошибки составляла 10%.

**Прочностные характеристики неориентированной (1) и одноосно-ориентированной
в процессе вулканизации (2) наполненной резины из СКЭП**

Резина, №	P, кГ/см ²		$\tau_{рз}$ (сек.) при $P_{рз} = 0,7$ кГ		P _{хр} , кГ/см ²	
		⊥		⊥		⊥
1	104	105	93	123	1400	1420
2	110	79	149	172	1675	1670

«продольное» упрочнение является результатом усиления взаимодействия глобул в направлении, перпендикулярном оси растяжения под влиянием поперечного сжатия при одноосном растяжении резины. У эластомеров с преобладающей глобулярной структурой разупрочнение в продольном направлении за счет молекулярной ориентации проявляется слабо, вследствие чего и превалирует указанный эффект упрочнения.

У эластомеров с линейной структурой из-за возможности распрямления молекул при растяжении, что проявляется в их сильной ориентации, возникают значительно меньшие усилия поперечного сжатия, чем у глобулярных полимеров. Результатом этого обычно является преобладание продольного разупрочнения, т. е. известный нормальный эффект.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
7 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Зуев, А. П. Комоликова, Высокомолек. соэд., A18, 1503, 1976.
2. Ю. С. Зуев, Ю. А. Синичкина, Каучук и резина, 1977, № 5, 33.
3. G. Eurard, J. Leveque, I. R. Notten, Rev. gen. caoutchouc plast., 48, 407, 1971.
4. Ю. С. Зуев, Г. Г. Бобылев, Докл. АН СССР, 189, 1225, 1969.
5. Ю. С. Зуев, А. П. Комоликова, Механика полимеров, 1973, 565.
6. Англ. пат. 981877, 1965.

УДК 541.64 : 536.7 : 532.77

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКОГО СОПОЛИАМИДА

Лукашева Н. В., Волохина А. В., Папков С. П.

В последние годы большой интерес проявляется к изучению жесткоцепных полимеров, в частности к исследованию ароматических полиамидов, в которых фенильные кольца соединены в макромолекулярной цепи в *пара*-положении. На основе таких полимеров получены волокна, обладающие очень высокой прочностью. Достижение высоких прочностей обусловлено способностью жесткоцепных полимеров спонтанно переходить в упорядоченное, жидкокристаллическое состояние, что обеспечивает высокую ориентацию микромолекул вдоль оси волокна.

В продолжение исследований в области жесткоцепных полимеров *пара*-структуры [1-4] нами изучены серноциклотные растворы сополимера *n*-фенилендиамина с терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислотами (СПА)

