

**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.

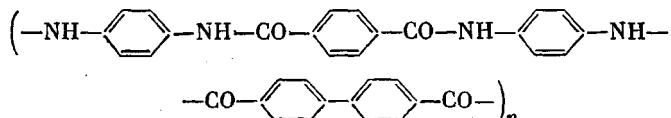
УДК 541.64 : 536.7 : 532.77

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)



В работе изучали фазовые превращения и реологические свойства системы СПА – H_2SO_4 . Исходя из общего характера фазовой диаграммы системы жесткоцепной полимер – растворитель, схематически изображенной на рис. 1, где по оси абсцисс отложен состав системы, а по оси ординат – параметр взаимодействия Хаггинса χ , следует ожидать, что в зависимости от концентрации H_2SO_4 (увеличение концентрации ее в общем случае отвечает понижению χ) и суммарной концентрации полимера (СПА) система может находиться в одной из следующих областей фазовой диаграммы: область I – изотропный однофазный раствор; область II – смесь изотропной фазы и анизотропной фазы умеренной концентрации; область III – однофазный анизотропный раствор и область IV – смесь изотропной фазы с очень низкой концентрацией полимера и анизотропной фазы с очень высокой концентрацией его.

На рис. 1 пунктирными линиями отмечена исследованная нами часть диаграммы фазового равновесия для системы СПА – H_2SO_4 . Результаты этого исследования приведены на рис. 2.

Концентрации H_2SO_4 от 88 до 94% отвечает двухфазная система, одной из фаз которой является изотропный низконконцентрированный раствор

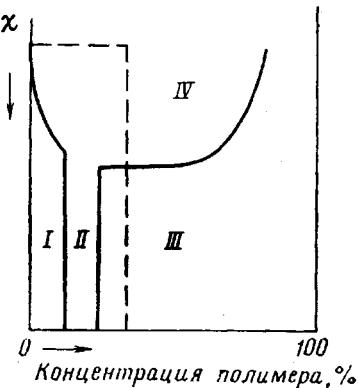


Рис. 1

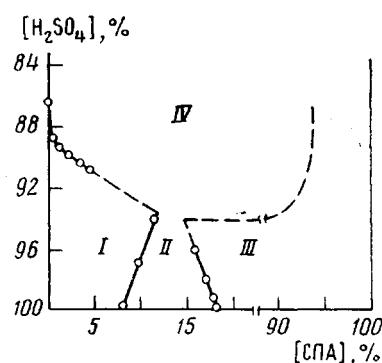


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма состояния системы жесткоцепной полимер – растворитель (по Флори)

Рис. 2. Диаграмма состояния системы СПА – H_2SO_4

сополимера, а второй – набухший в H_2SO_4 сополимер. Степень набухания сополимера несколько увеличивается по мере повышения концентрации серной кислоты. Этот участок диаграммы отвечает области IV на рис. 1. При концентрации $\text{H}_2\text{SO}_4 > 94\%$ наблюдаются следующие изменения в системе по мере увеличения общей концентрации СПА. При небольших концентрациях СПА образуется однофазный изотропный раствор (область I). При достижении определенной концентрации сополимера система показывает признаки анизотропии, что легко констатируется по появлению «перламутрового» блеска (двухлучепреломление) при перемешивании раствора. В скрещенных поляроидах оптического микроскопа видны сферические капли анизотропной фазы. Это отвечает переходу в область II. При дальнейшем увеличении концентрации сополимера происходит обращение фаз: участки изотропной фазы оказываются включенными в светящуюся сплошную матрицу анизотропной фазы. Наконец, при достижении определенной концентрации сополимера исчезает изотропная фаза и система становится однофазной и полностью анизотропной (переход в область III). В пределах области II, т. е. от появления анизотропной фазы и почти до полного перехода всей системы в анизотропное состояние система сохраняет высокую подвижность. При концентрациях сополимера,

незначительно отдаленных от границы перехода из области I в область II, обе фазы быстро расслаиваются. Далее такое расслоение замедляется, а при подходе к области III начинается резкое увеличение вязкости системы, которая переходит при обычных температурах в практически нетекущее состояние.

Границы области II должны быть приблизительно параллельными, как это следует из теоретической диаграммы, приведенной на рис. 1. В действительности же из-за отсутствия прямой пропорциональности параметра χ концентрации H_2SO_4 и из-за полидисперсности реального полимера ширина области II может несколько изменяться, как это видно на рис. 2.

Представляло интерес проследить изменение вязкости системы при переходе от области I к области II и далее к области III. На рис. 3 показан ход вязкости как функции концентрации для растворов СПА в 99,5%-ной H_2SO_4 . На участке до перехода в анизотропное состояние вязкость быстро нарастает с концентрацией, что вообще характерно для изотропных растворов жесткоцепных полимеров. Затем при переходе в область II, где существуют изотропная и анизотропная фазы, вязкость резко падает и вновь возрастает по мере приближения к полностью анизотропной фазе. На границе между областями II и III вязкость достигает очень высоких значений, и система течет лишь при больших напряжениях сдвига. Такой ход вязкости характерен для многих систем жесткоцепной полимер-растворитель, показывающих переход в жидкокристаллическое состояние, в частности для ранее изучавшихся систем: поли-*n*-бензамида — диметилацетамид и поли-*n*-фенилентерефталамид-серная кислота [3, 4]. Для двух последних систем при высоких концентрациях наблюдается кристаллизация полимера, что объясняется его высокой стереорегулярностью. Однако сополимер СПА вследствие нарушения стереорегулярности не проявляет заметной тенденции к кристаллизации. Это позволяет несколько подробнее изучить поведение системы в области III, где образуется анизотропная фаза переменного состава.

Оказалось, что вязкость системы в этой области претерпевает новое резкое снижение. Следует предположить, что в области III происходит изменение механизма течения, сопровождающееся нарушением монолитности анизотропной фазы. По внешнему виду система в начальной части области III сходна с пастообразными системами, имеющими определенный предел текучести. Далее по мере увеличения концентрации сополимера вязкость опять нарастает, причем область пониженной вязкости тем шире, чем выше температура. При 20° концентрация полимера, при которой начинается третий подъем вязкости, составляет 18,5%, а при 80° она лежит выше 21%. Это интересное явление, которое связано с поведением анизотропной фазы переменного состава, подлежит дальнейшему изучению. Не исключено, что такое резкое изменение реологических свойств системы в узких пределах концентрации сополимера обусловлено своеобразным полимезоморфизмом системы (переходом сополимера в новое по структуре анизотропное состояние).

Что касается концентраций полимера, при которых начинается и заканчивается переход в пределах области II, то их соотношение согласно теоретическим расчетам Флори [5] находится в пределе 1,56 (по объем-

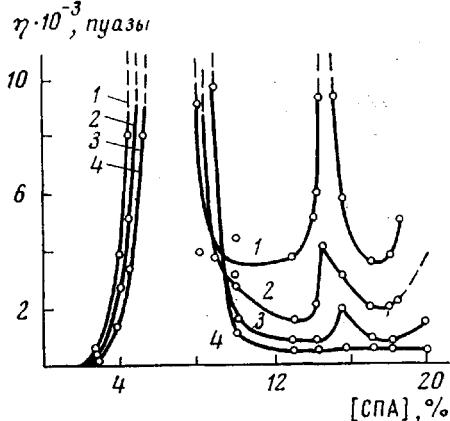


Рис. 3. Вязкость системы СПА — H_2SO_4 (99,5%) при температурах 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80° (4)

ным долям полимера). Если избрать в качестве границ такого перехода первые два пика вязкости, то для рассмотренного на рис. 3 случая соотношение концентрации составляет ~8 и 14% по весу или 0,1 и 0,16 по объемной доле, что отвечает их отношению 1,6, т. е. близко к теоретической величине. При других концентрациях H_2SO_4 это отношение, как следует из данных рис. 2, несколько отличается от предсказываемого теорией, однако следует учесть отмеченное ранее обстоятельство, связанное с полидисперсностью сополимера.

Более подробные исследования, в частности области анизотропной фазы переменного состава, где наблюдается специфическое поведение ее в отношении реологических свойств, продолжаются.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
12 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 3, 1977.
2. А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Т. С. Соколова, Химич. волокна, 1975, № 1, 23.
3. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.
4. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А15, 2501, 1973.
5. Р. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.

УДК 541.64 : 539.2

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

*Гуль В. Е., Кузьмин Н. Н., Ананьев В. В.,
Селихова В. И., Овчинников Ю. К., Толмачева М. Н.*

Совместимость полимеров при изготовлении композиционных материалов является одной из наиболее актуальных проблем в науке о полимерах [1–5]. Наиболее распространено мнение о том, что едва ли можно получить термодинамически совместимую смесь полимеров, если хотя бы один из них способен к кристаллизации, поскольку смешанная кристаллизация невозможна. Даже полимеры одинаковой химической природы, например полиэтилен высокой (ПЭВП) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), считают термодинамически несовместимыми [6–8]. Однако в смесях этих полимеров удалось методами ДТА и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) обнаружить «гибридные кристаллы» или «сокристаллы» ПЭВП и ПЭНП [9, 10], что объясняется образованием межфазного слоя, структура которого определяется сегментальной растворимостью [11]. В то же время исследования кристаллической структуры полиэтиленов различных типов свидетельствуют о том, что нет принципиальных препятствий для сокристаллизации их макромолекул [12–14].

Отсутствие единой точки зрения на процессы кристаллизации смесей аморфно-кристаллических полимеров явилось причиной постановки данной работы, цель которой — изучение структур, сформированных в результате совместной кристаллизации ПЭВП и ПЭНП, методами измерения плотности, ДСК и рентгеновского дифракционного анализа.

В качестве объектов исследования были взяты ПЭНП (ГОСТ 16337-70, марки 16802-070); ПЭВП (ТУ 3810258-73, марки 30507-100); смеси на их основе в широком интервале соотношений компонентов. Гранулы исходных полимеров взвешивали в