

Исходя из данных табл. 2 была определена энергия активации процесса спшивания в аррениусовых координатах, которая составляла для СКЭП — 46,3 ккал/моль, а для СЭПГ — 36,8 ккал/моль.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что при вулканизации СЭПГ скорость образования поперечных связей между макромолекулами более высокая по сравнению со СКЭП; это сказывается на физико-механических показателях вулканизаторов (табл. 3). Однако по данным работы [13] они успешно могут быть применены также для изотермической вулканизации эластомеров. Таким образом, проведенное исследование показало возможность успешного применения метода ДТА к исследованию реакции вулканизации этилен — α -олефиновых эластомеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию
20 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Сеидов, А. И. Абасов, Ф. О. Гусейнов, М. Д. Гавян, З. К. Азизов, В. А. Оганьян, Авт. свид. 521287, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 26.
2. Н. М. Сеидов, Ф. О. Гусейнов, Х. Д. Ибрагимов, А. И. Абасов, З. Я. Гасымова, Комплексные металлоорганические и окисные катализаторы полимеризации олефинов, сб. VI, Черноголовка, ОИХФ АН ССР, 1977, стр. 78.
3. Н. М. Сеидов, Ф. О. Гусейнов, Х. Д. Ибрагимов, А. И. Абасов, М. А. Эфендиев, Высокомолек. соед., А19, 1523, 1977.
4. Ф. О. Гусейнов, Кандидатская диссертация, ИНХП АН АзербССР, 1976.
5. Н. М. Сеидов, А. И. Абасов, Ф. О. Гусейнов, М. Я. Агакишиева, В. М. Аскеров, Высокомолек. соед., Б16, 616, 1974.
6. Н. М. Сеидов, Ф. О. Гусейнов, А. И. Абасов, Х. Д. Ибрагимов, В. М. Аскеров, Высокомолек. соед., А17, 2076, 1975.
7. Вулканизация эластомеров, под ред. Глен Аллигера, «Химия», 1967.
8. Д. Г. Кнопре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 26, 416, 1957.
9. Wei Reter, J. Polymer Technol., 1962, N 135, 133.
10. З. Н. Тарасова, А. А. Донцов, В. А. Шершнев, И. Д. Ходжаева, Каучук и резина, 1977, № 6, 18.
11. H. E. Kissinger, Analyt. Chem., 28, 1702, 1957.
12. H. J. Borchard, F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 79, 41, 1957.
13. R. Bruce Prime, Polymer Engng Sci., 13, 366, 1973.

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЗМ ПРЕКРАЩЕНИЯ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОДНООСНОВЫТАНУТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Герасимов В. И., Занегин В. Д., Иванов М. В.,
Смирнов В. Д.*

Хорошо известно, что при одноосной вытяжке и при более сложных условиях нагружения, при которых реализуется пластическая деформация полимеров, на определенных стадиях происходит ее прекращение и изменение формы образцов прекращается (далее возможно только разрушение). Обычно это наступает при довольно больших значениях деформаций, например в случае одноосной вытяжки — после формирования шейки, когда макромолекулы оказываются достаточно хорошо сориентированными вдоль направления действия силы. На деформационной кривой таким значениям растяжений соответствует некоторый рост напряжений, свидетельствующий об «ориентационном упрочнении» материала [1–6].

Предельная вытяжка зависит как от условий деформирования, так и от природы самих полимеров и может меняться в широких пределах (от сотен до тысяч процентов). В предельно вытянутых образцах, а следовательно, и максимально упрочненных, наблюдается увеличение диспер-

ции значений больших периодов [7], что связывают с установлением в полимере более однородной нагрузки на проходных цепях, соединяющих соседние вдоль фибриллы кристаллиты. Предельная вытяжка характеризуется и изменением конформационного состояния макромолекул [8]: уменьшается доля свернутых *гω*-конформаций и увеличивается количество *транс*-конформеров, т. е. макромолекулярные цепи распрямляются.

Явления запределивания деформации и «ориентационного» упрочнения наблюдаются и при сдвиге ориентированных полимерных образцов [9]. Схема получающейся при этом деформационной кривой приведе-

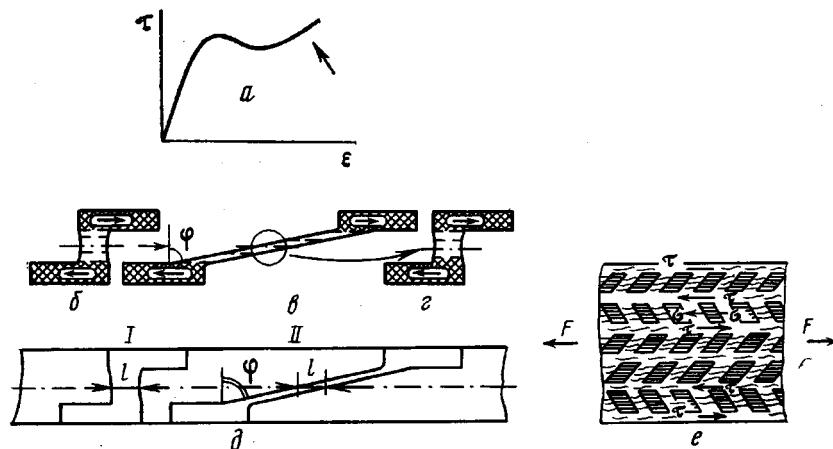


Рис. 1. Характер деформационной кривой (а), геометрия (б–д) и структура (е) образцов ориентированного полистирина, используемых для сдвиговых деформаций

на на рис. 1, а. Как и в случае изотропных образцов, при сдвиговой деформации ориентированного полимера при достаточно больших значениях сдвига наблюдается рост напряжений, т. е. происходит его упрочнение и прекращение деформирования. Однако если из предельно вытянутого путем сдвига образца вырезать новый, как показано на рис. 1, в, г, и начать его сдвигать опять вдоль направления ориентации, механическая кривая будет почти аналогична кривой рис. 1, а. Следовательно, изменив характер приложения сдвиговых напряжений, мы перестаем чувствовать эффект упрочнения. Это означает, что при пластической сдвиговой деформации ориентированных образцов, хотя и происходят преобразования в их структуре [9], однако они не вызывают существенного изменения свойств полимера самого по себе (деформационные кривые для образцов одинаковой формы мало отличаются друг от друга). Поэтому естественно было предположить, что важным моментом в изменении способности полимера реагировать на внешнее механическое поле (сдвиговые силы) является изменение геометрии приложения сдвиговых сил и, следовательно, изменение характера напряженного состояния в образце. В пользу такого предположения говорят и данные, полученные ранее в работе [9], где было показано при исследовании больших периодов, что на начальных стадиях сдвиговой деформации (рис. 1, б) в образце преобладают сдвиговые напряжения, изменяющие форму кристаллов, но практически не меняющие величину большого периода. По мере развития пластической деформации (рис. 1, в) в полимере все в большей степени проявляются нормальные напряжения, действующие вдоль осей фибрилл и увеличивающие среднее расстояние между кристаллитами (большой период). Этим значениям сдвига на деформационной кривой соответствует рост сдвигающих усилий (отмечено стрелкой на рис. 1, а).

Для проверки предположения о влиянии геометрии сдвига на характер деформации ориентированных полимеров и для того, чтобы исключить вклад, вносимый

в изменение свойств ориентированного полимера за счет пластической сдвиговой деформации, в данной работе образцы, имеющие форму, изображенную на рис. 1, б, в, обозначенные соответственно, как I и II, вырезались из одной и той же ориентированной полоски полиэтилена низкой плотности, причем длина площадки, вдоль которой происходил сдвиг l в обоих образцах была одинаковой, а сами площадки равны $11,6 \text{ mm}^2$. Сдвиг проводился в обоих случаях вдоль одного и того же направления, с одинаковой скоростью 7 mm/min . Угол наклона φ образца II составлял $80,5^\circ$.

Характер изменения силы, вызывающей сдвиг в зависимости от величины сдвига (относительного перемещения зажимов) для образцов I и II показан на рис. 2. Штриховой линией на этом же рисунке показана ве-

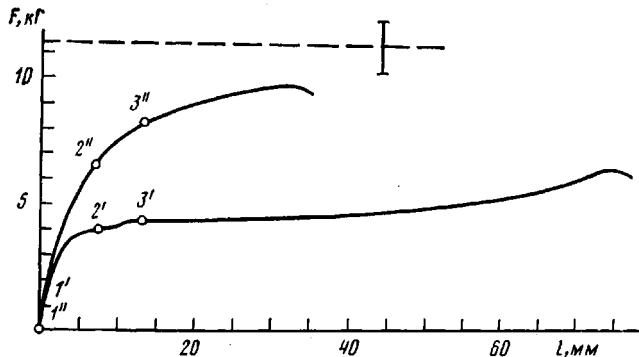


Рис. 2. Деформационные кривые, полученные при сдвиге образцов I и II (рис. 1, д)

Кружками обозначены точки, для которых получены фотоснимки образцов и рентгенограммы в больших и малых углах. Цифры с одним штрихом соответствуют образцам I, с двумя — образцам II

личина силы, необходимая для разрыва ориентированного образца, имеющего то же поперечное сечение, что и образец II, но деформируемого односторонней вытяжкой вдоль направления ориентации. Кружками отмечены значения деформаций, для которых были получены фотоснимки, показывающие изменение формы образцов, и рентгенограммы в больших и малых углах (рис. 3).

Как видно из деформационных кривых (рис. 2), несмотря на то, что площадки, вдоль которых происходят сдвиговые деформации, одинаковы для образцов I и II, напряжения, возникающие в них, существенно различны. Образцы I имеют относительно невысокий предел текучести и обладают значительной деформируемостью. В образцах II деформирующая сила нарастает значительно быстрее, разрывное удлинение у них падает, а сам разрыв наступает при значениях силы, близких к значениям разрывной силы для образцов, растягиваемых вдоль оси ориентации, т. е. для образцов, в которых разрушение происходит за счет нормальных напряжений, действующих вдоль осей фибрill. Отсюда видно, что, хотя силы, вызывающие сдвиг, действуют вдоль одного и того же направления, при изменении формы образца в нем возникают нормальные растягивающие напряжения, при достижении предельных значений которых происходит разрушение образца.

Различным образом в образцах I и II осуществляются морфологические и структурные переходы (рис. 3). В образцах I в большей степени проявляются краевые эффекты, нарушающие однородность деформирования образца (рис. 3; 2', 3').

При одинаковом перемещении зажимов сдвиговая деформация образцов I больше, чем в образцах II (если судить по искажениям сетки). С данными по макродеформации согласуются результаты, полученные при помощи дифракции рентгеновых лучей в больших и малых углах (рис. 3). Перекосы кристаллов, определяемые по положению малоуглового рефлек-

са, в образцах I при одинаковых значениях деформаций больше, чем в образцах II и соответственно равны 23, 40, 51 и 23, 32, 45°. Зато величина большого периода практически не меняется при деформировании образцов I и несколько увеличивается для образцов II, переходя от точки 1 к точке 3 на деформационной кривой (145–153 Å). Это свидетельствует о том, что в образцах II существуют нормальные компоненты напряжения,

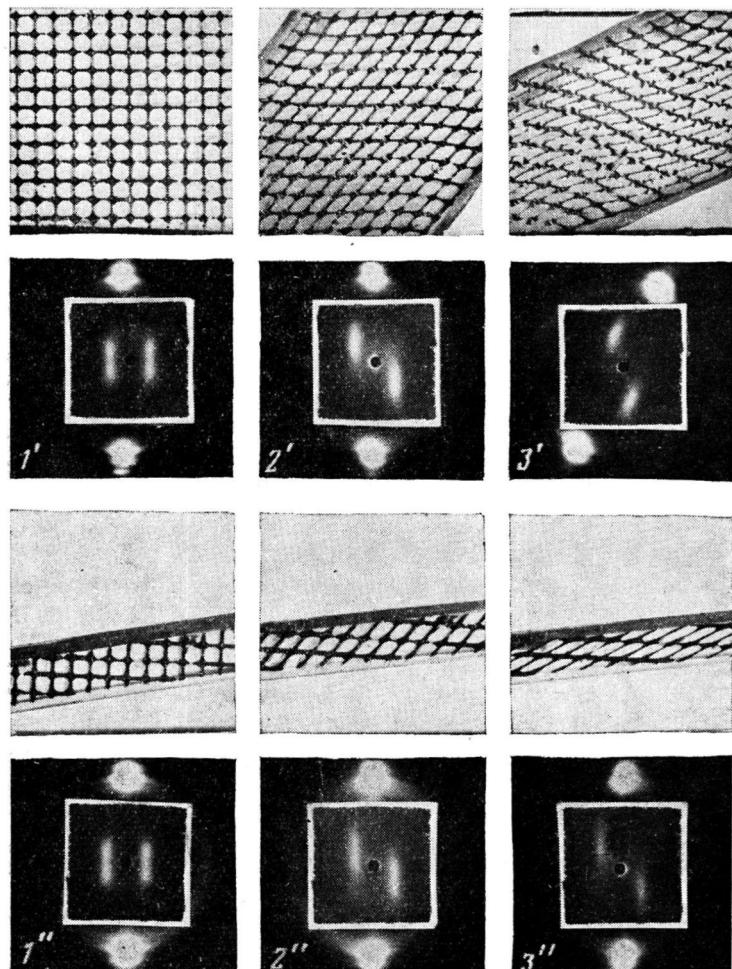


Рис. 3. Геометрия образцов I и II и соответствующие рентгенограммы в больших и малых углах. Цифры под рентгенограммами соответствуют цифрам на рис. 2

действующие вдоль микрофибрилл и «растаскивающие» друг от друга кристаллиты. В образцах же I преимущественно действуют сдвиговые напряжения, изменяющие только их форму, но не расстояние между ними. Таким образом, на основании приведенных данных можно заключить, что характер приложения сдвиговых усилий существенно меняет деформационные и прочностные характеристики ориентированного полимера, приводя к перераспределению сдвиговых и нормальных напряжений, действующих на аморфно-кристаллическую, фибрillярную систему ориентированного полимера.

Вероятно, это явление носит более общий характер и справедливо для любых пластиически деформируемых полимерных образцов, в которых де-

формация протекает по механизму локальных сдвигов. Такой характер деформации наблюдается при одноосной вытяжке как изотропных, так и ориентированных полимеров, при их прокатке, одноосном сжатии и т. д. [10–20]. По мере роста деформаций характер нагружения в микрофибрillах меняется таким же образом, как и при переходе от образца I к образцу II (рис. 1, δ), при этом в полимере начинают возрастать нормальные напряжения, по отношению к которым фибрillярные системы обладают высоким модулем и малой деформируемостью [21, 22]. Это приводит к прекращению пластического течения и к разрушению образцов.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
2. И. Уорд, Механические свойства полимеров, «Химия», 1965, стр. 252.
3. С. Н. Жуков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. А. Савицкий, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
4. В. А. Берестнев, Р. В. Торнер, В. А. Каргин, Механика полимеров, 848, 1970.
5. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., A15, 1286, 1973.
6. В. И. Веттегренъ, А. В. Савицкий, Высокомолек. соед., B19, 186, 1977.
7. Л. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., A17, 1825, 1975.
8. П. М. Пахомов, М. Шерматов, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Высокомолек. соед., A18, 132, 1976.
9. В. И. Герасимов, В. Д. Занегин, В. Д. Смирнов, Высокомолек. соед., A21, 765, 1979.
10. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, В сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 247.
11. K. O'Leary, R. H. Geil, J. Macromolec. Sci., Phys., B2, 261, 1968.
12. N. Kasai, M. Kakudo, J. Polymer Sci., A-2, 1955, 1964.
13. J. H. Hay, A. Keller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 204, 43, 1965.
14. A. Peterlin, F. J. Balta-Calleja, J. Appl. Phys., 40, 4338, 1970.
15. V. I. Gerasimov, Ya. V. Genin, D. Ya. ZvTsvankin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 2035, 1974.
16. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.
17. F. C. Frank, A. Keller, A. O'Conner, Phil. Mag., 3, 64, 1958.
18. T. Seto, T. Hara, K. Tanaka, J. Appl. Phys. Japan, 7, 31, 1968.
19. G. A. Holmes, D. Gecovich, A. Keller, J. Mater. Sci., 4, 980, 1969.
20. В. И. Герасимов, Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., A13, 2136, 1970.
21. R. Robertson, C. Joynson, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1973, 1968.
22. И. Уорд, Механические свойства полимеров, «Химия», 1975, стр. 285.

УДК 541.64:539.3:546.241

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КАУЧУКЕ СКИ-3 НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОЗОНУ

Попов А. А., Парфенов В. М., Коварский А. Л.,
Крашенинникова Г. А., Заиков Г. Е.

Цель данной работы — выяснение влияния растягивающих напряжений на реакционную способность двойной углерод-углеродной связи, находящейся в полимерных соединениях, по отношению к озону. Объектом исследования был выбран цис-1,4-полизопрен (промышленный СКИ-3), который весьма нестойек к воздействию озона. Изучение влияния деформации изопренового каучука на его озонное старение имеет не только научное, но и весьма практическое значение. Это позволило бы вести целенаправленный поиск эффективных средств защиты от одновременного воздействия на полимер агрессивных сред и напряжений, а также точнее прогнозировать их долговечность в данных условиях.