

распределения вероятности иметь данную прочность у нитей мокрого метода формования (панимельшиш $\Delta C/C$ и Δ) представляет собой узкий пик, а у нитей сухого способа формования — это пик с длинным «хвостом» в сторону малых разрывных нагрузок. Это свидетельствует о том, что неоднородность комплексной нити сухого способа формования связана с различием между собой по структуре (и прочности) элементарных нитей, ее составляющих.

Поскольку гетерогенность полимерных материалов является скорее правилом, чем исключением, использование полуширины рефлекса при вычислении параметров микрофибрилл без учета влияния неоднородности на этот параметр может приводить к искажению полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слуцкер Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 262.
2. Куксенко В. С., Слуцкер А. И. // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 3. С. 838.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт текстильных материалов

Поступила в редакцию
10.02.89

УДК 541.64:539(2+3)

© 1990 г. С. А. Першин, А. Н. Крючков, М. И. Кнуяниц,
И. Я. Дорфман, М. Н. Хотимский, Э. В. Прут,
С. Х. Маткаримов

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ТЕЧЕНИЯ И ХАРАКТЕР ИХ РАЗРУШЕНИЯ

Исследовано явление неустойчивости течения перекисных вулканизатов бутадиенового и изопренового каучуков с различными концентрациями поперечных связей в широком температурном и скоростном интервалах. Для описания возникающих дефектов и характера изменения давления во времени использованы деформативно-прочностные свойства вулканизатов, определенные при одноосном растяжении. Установлено, что частота пульсации и образующаяся новая поверхность определяются относительным удлинением, а амплитуда пульсации давления — упругой составляющей работы деформирования.

Явление неустойчивости течения вязкоупругих жидкостей играет важную роль в практике переработки полимеров, поскольку ограничивает производительность процессов получения пленок, волокон, листов методом экструзии расплава. Неустойчивость течения вязкоупругих жидкостей проявляется в нарушении формы экструдата, искажении его поверхности вплоть до разрушения, причем возникновение неустойчивости сопровождается пульсацией давления на входе. В работе [1] было показано, что явления неустойчивости носят общий характер и проявляются не только при течении расплавов полимеров, но и при деформировании аморфно-кристаллических полимеров через конические фильтры, а также при деформировании наполненных вулканизованных эластомеров [2]. Специфическая неустойчивость течения проявляется для ряда полимеров в области фазового перехода [3]. Однако до настоящего времени остаются невыясненными соотношение между интенсивностью неустойчивости (степени дефектности разрушения экструдата, величиной и частотой пульсаций давления) и соотношением между обратимыми (высокоэластическими) и необратимыми (вязкими) деформациями материала. Несомненный интерес представляет также связь неустойчивости

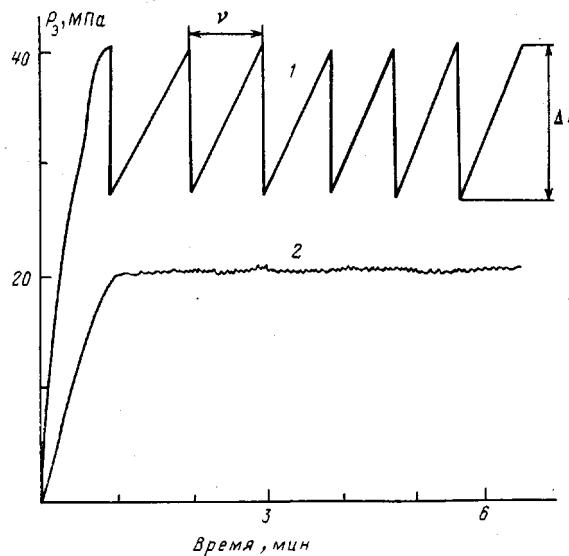


Рис. 1. Зависимость давления экструзии p_3 от времени при образовании структур типа 1, 2 (1) и 5, 6 (2)

течения и характера возникающих при этом дефектов с наиболее изученными простыми видами разрушения и их характеристиками, например, при одноосном разрушении.

В данной работе на примере вулканизованных эластомеров различного химического строения и степенью вулканизации исследуется характер проявления неустойчивости при экструзии через конические фильтры в зависимости от температуры, скорости экструзии и кратности вытяжки. Дефектообразование при экструзии эластомеров обладает как общими чертами, свойственными всем полимерам, так и той особенностью, что за счет изменения степени вулканизации одного и того же каучука появляется возможность варьировать не только структуру, но и реологическое поведение материала. Кроме того, поскольку эффекты агрегации и «залечивания» дефектов для данных систем выражены в существенно меньшей степени, чем при неустойчивом течении расплавов полимеров, существует возможность наблюдения истинного характера разрушения экструдатов.

Исследовали цис-1,4-бутадиеновый и цис-1,4-изопреновый каучуки. Степень вулканизации варьировали путем введения различного количества вулканизующего агента – дикумилпероксида. Вулканизацию проводили при 150° под давлением 10 МПа в течение 60 мин. Степень сшивания, характеризуемую концентрацией активных цепей $1/M_c$ (M_c – молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки), рассчитывали по уравнению Флори – Ренера, используя величины равновесного набухания в толуоле при 25° [4]. Данные по зависимости степени сшивания от содержания дикумилпероксида приведены в табл. 1.

Эксперименты по экструзии проводили на установке, описанной в работе [5]. Экструзию осуществляли с постоянной скоростью движения плунжера v_p , которую варьировали от 1,5 до 50 мм/мин в изотермическом режиме. Температуру экструзии T_s в ходе экспериментов меняли от 20 до 150° . Деформирование осуществляли путем продавливания предварительно вулканизованных образцов через конические фильтры с углом входа $2\Phi=30^\circ$ и входным диаметром $2R=20$ мм. Общую кратность деформирования λ определяли как $\lambda=R^2/r^2$, где $2r$ – диаметр входного отверстия фильтра. При проведении экспериментов величину меняли от 10,9 до 400.

На рис. 1 представлены характерные зависимости изменения давления экструзии вулканизованных эластомеров от времени. Для всех исследованных систем независимо от условий проведения эксперимента проявлялась неустойчивость течения, процесс экструзии носил колебательный характер и сопровождался разрушением экструдатов. Образо-

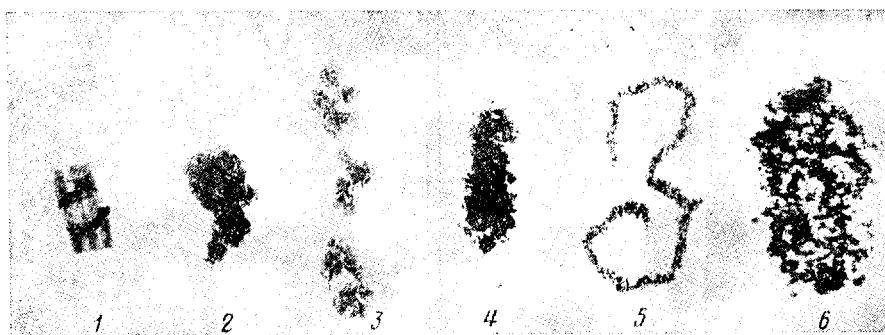


Рис. 2. Типы дефектных структур, возникающих при экструзии вулканизатов изопренового каучука. Пояснения в тексте

вание дефектов сопровождается падением давления, при этом скорость выхода экструдата резко возрастает, на участке же подъема давления выход материала практически не наблюдается.

Основные типы возникающих структур на примере изопренового каучука представлены на рис. 2. Образовавшиеся дефектные структуры по характеру разрушения можно качественно определить по типам следующим образом: 1 — на поверхности экструдата возникает единичная спиральная трещина, причем диаметр экструдата практически равен диаметру входного отверстия фильтры; 2 — на поверхности экструдата возникают множественные спиральные нерегулярные дефекты, диаметр экструдата меньше диаметра входного отверстия фильтры; 3 — происходит разрушение целостности спиральной структуры на отдельные куски с размером порядка входного отверстия фильтры; 4 — характеризуется появлением наряду с частицами с размером порядка выходного диаметра фильтры частиц с меньшей дисперсностью; 5 — происходит образование осевого полуразрушенного стержня с диаметром, существенно меньшим выходного диаметра фильтры, покрытого слоем мелкодисперсных частиц; 6 — в процессе экструзии образуется мелкодисперсный порошок с размером частиц, много меньшим размера выходного отверстия фильтры. Следует отметить, что отличие типа 5 от 6 несущественно и, по-видимому, обусловлено агломерацией мелкодисперсных частиц.

В табл. 2 приведены типы дефектных структур при экструзии каучуков СКД и СКИ различной степени вулканизации в зависимости от условий экструзии (температуры, кратности деформирования, скорости перемещения поршня).

Из анализа результатов, приведенных в табл. 2, можно сделать вывод о том, что определяющее влияние на тип дефектных структур, возникающих при экструзии вулканизированных эластомеров, оказывает в пер-

Таблица 1

Содержание дикумилпероксида c и активных цепей $1/M_c$
исследованных систем

Образец *	c	$1/M_c \cdot 10^4$, моль/см ³	Образец *	c	$1/M_c \cdot 10^4$, моль/см ³
Б-1	0,15	0,5	И-1	0,5	0,2
Б-2	0,3	0,9	И-2	1,0	0,29
Б-3	0,5	1,15	И-3	2,0	0,6
Б-4	1,0	2,6	И-4	3,0	1,0
			И-5	3,5	1,1

* Б — бутадиеновый, И — изопреновый каучуки.

Таблица 2

Типы дефектных структур в зависимости от T , λ и v_p

Образец	Тип структуры при																	
	T°						λ						v_p мм/мин					
	20	50	70	100	125	150	10,9	19,4	44,4	100	400	0,5	2,5	5,0	10	20	50	
	$\lambda=44,4, v_p=5$ мм/мин						150°, $v_p=5$ мм/мин						150°, $\lambda=44,4$					
Б-1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Б-2	3	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	
Б-3	3	3	3-4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6	
Б-4	3	4	4	4-5	5	5	4	4	5	5	6	5	5	5	6	6	6	
И-1	-	-	2	1	1	1	-	1	2	2	-	1	1	1	1	2	-	
И-2	-	-	2	2-3	3	3	1	-	-	3	2	3	3	3	3	3	-	
И-3	2	2	2	2	2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5-6	
И-4	2	5	-	4	5	5-6	4	-	5-6	5-6	5-6	5	-	5	5	5	6	
И-5	5	5	4	4	4	6	4	4	5-6	6	6	-	4	6	6	6	6	

Деформативно-прочностные свойства изопренового и бутадиенового вулканизатов при одноосном растяжении

Таблица 3

Образец	σ_p , МПа	ε_p , %	A_p , кДж/ см ³	$A_{упр}$, % $\frac{A}{A}$	σ_p , МПа	ε_p , %	A_p , кДж/ см ³	$A_{упр}$, % $\frac{A}{A}$	σ_p , МПа	ε_p , %	A_p , кДж/ см ³	$A_{упр}$, % $\frac{A}{A}$	σ_p , МПа	ε_p , %	A_p , кДж/ см ³	$A_{упр}$, % $\frac{A}{A}$	
	20°	60°	90°	120°													
	20°	60°	90°	120°													
И-1	-	-	-	53	-	-	60	-	-	78	-	-	80	2,06	694	746	88
И-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	92	1,72	346	203	92
И-3	7,11	1293	5414	62	5,11	693	735	86	2,92	359	337	93	3,38	586	1106	93	-
И-4	5,42	915	3017	65	2,08	332	231	97	1,74	269	174	99	1,68	244	199	1,41	200
И-5	3,91	672	2169	72	1,68	329	236	97	1,05	197	99	-	1,16	183	108	1,04	150
Б-1	2,03	637	689	50	1,30	190	108	75	0,88	156	60	-	0,87	138	56	0,78	130
Б-2	1,59	304	263	59	1,19	142	80	80	0,05	112	45	-	0,95	105	44	-	52
Б-3	1,19	168	100	66	1,08	118	62	88	-	-	-	1,04	100	54	-	49	-
Б-4	1,07	91	60	73	1,01	85	49	94	1,00	71	32	-	1,06	68	29	0,96	71

Примечание. σ_p — напряжение при разрыве; ε_p — относительное удлинение при разрыве; A — удельная работа деформирования; $A_{упр}/A$ — доля высокоязистической энергии $A_{упр}$ в общей энергии A деформирования.

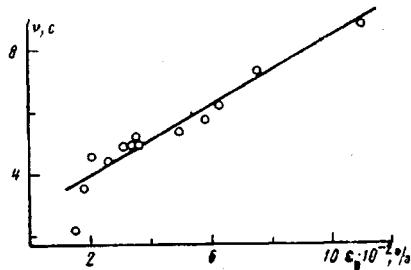


Рис. 3

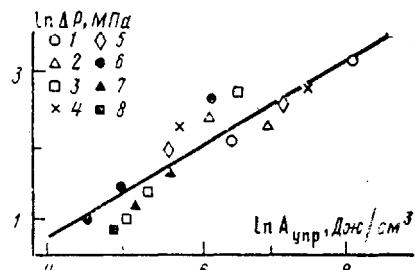


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость частоты пульсации v , давления экструзии p_e от относительного удлинения при разрыве ϵ_r для вулканизатов бутадиенового и изопренового каучуков с различными значениями концентраций активных цепей $1/M_c$ при разных температурах экструзии и кратности вытяжки $\lambda=44,4$

Рис. 4. Зависимость амплитуды пульсации давления Δp от высокоэластической составляющей A_{upr} общей работы деформирования при одноосном растяжении изопренового (1–5) и бутадиенового каучуков (6–8)

вую очередь вулканизационная структура, характеризующаяся степенью вулканизации. Для систем с аналогичной структурой сетки, т. е. для систем с близкими значениями $1/M_c$ (например, системы Б-3 и И-5 или Б-1, Б-2 и И-3) структура возникающих дефектов близка для всех условий деформирования. Вместе с тем для всех систем заметна общая тенденция: с увеличением температуры, кратности и скорости деформирования наблюдается постепенный переход от структур типа 1, 2 к структурам типа 5, 6, т. е. переход к структурам с более развитой поверхностью разрушения.

Для анализа процесса дефектообразования были определены деформативно-прочностные свойства вулканизованных эластомеров в условиях одноосного растяжения (табл. 3). При анализе данных табл. 2 и 3 можно сделать вывод о том, что изменение деформируемости и удельной работы деформирования, вызванное как повышением температуры, так и увеличением степени вулканизации, определяют различие в неустойчивости течения.

Как видно из рис. 3 и 4, период колебаний давления на входе в фильтру коррелирует с величиной относительного удлинения, а амплитуда колебания давления — с величиной удельной работы деформирования. Необходимо отметить строгое соответствие между амплитудой и периодом колебаний давления и характером разрушения экструдата, аналогичное обнаруженному ранее в работе [6] при исследовании неустойчивости течения расплавов полимеров. Так, возрастание периода колебания давления на входе приводит к уменьшению его амплитуды и образованию структур с более развитой поверхностью, т. е. переходу от структур типа 6 к структурам типа 1.

В случае течения расплавов полимеров вид дефектов экструдата определяется избытком высокоэластической деформации, запасенной жидкостью на выходе из канала [6]. Для вулканизованных эластомеров разрушение, вероятно, происходит в самой фильтре при достижении материалом величины пороговой высокоэластической деформации. Оценка доли высокоэластической деформации в общей ее величине, определенная по величине гистерезиса в процессе одноосного деформирования, приведена в табл. 4. Можно видеть, что доля высокоэластической деформации слабо зависит от температуры (однако общая деформация резко уменьшается с повышением температуры), растет при увеличении скорости деформирования и резко возрастает при увеличении степени вулканизации эластомеров.

Таблица 4

Доля высокоэластической энергии $A_{упр}$ в общей энергии деформирования A при различных скоростях деформирования

Образец	$A_{упр}/A$ при v , мм/мин			
	2	20	100	200
Б-2	68	77	83	90
И-3	63	73	78	89

Можно предположить следующую схему разрушения экструдатов при деформировании вулканизированных эластомеров: в результате деформирования происходит постепенное накопление высокоэластической деформации; при достижении некоторого порогового значения происходит разрушение материала и накопленная энергия частично превращается в поверхностную энергию. Этот процесс при деформировании вулканизированных эластомеров происходит многократно по длине фильтры вплоть до выхода материала.

Таким образом, согласно предложенной схеме, величина образующейся поверхности должна увеличиваться с ростом числа элементарных актов разрушения, т. е. при увеличении кратности деформирования λ и при уменьшении пороговой величины деформации (определенной в данной работе при одноосном растяжении), и за счет увеличения доли высокоэластической составляющей в общей деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорфман И. Я., Крючков А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 141.
2. Куняянц М. И., Дорфман И. Я., Крючков А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1409.
3. Куняянц М. И., Крючков А. Н., Дорфман И. Я., Першин С. А., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 137.
4. Стереорегулярные каучуки. Ч. 2./Под ред. Солтмена У. М., 1981.
5. Крючков А. Н., Баранов А. О., Дорфман И. Я., Ерина Н. А., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1983.
6. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. М., 1979. С. 324.

Институт синтетических полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию
14.02.89

УДК 541.64:536.4

(C) 1990 г. Ю. А. Федотов, В. А. Субботин, С. С. Гитис, Н. И. Зотова,
В. Д. Герасимов, В. А. Маяцкий, Т. А. Солдатова, Л. А. Терехина

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕВЫХ ГРУПП НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГО- И ПОЛИАМИДОВ

Исследовано влияние природы концевых групп на термостабильность ароматических олиго- и полiamидов. Установлено, что наименьшей термостабильностью обладают амиды, содержащие карбоксильные группы в кислотной форме. Перевод карбоксильных концевых групп в солевую форму позволяет повысить устойчивость олиго- и полiamидов к высоким температурам. Наличие в полiamидах концевых аминных групп приводит при переработке к образованию сшивок.

В большинстве известных работ по термодеструкции ароматических ПА предполагается, что этот процесс связан в первую очередь с различными вариантами разрыва амидной связи [1, 2]. Этот начальный акт вызывает появление концевых групп, обуславливающих ускорение процесса, и приводит к значительному падению ММ полимера или к образованию сшитых структур [3].