

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том I

1959

№ 7

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗУЕМОСТИ ВУЛКАНИЗАТОВ СКИ МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО РАСТЯЖЕНИЯ

*М. П. Вотинов, С. А. Субботин, В. В. Самолетова,
С. П. Копытовская, Е. В. Кувшинский*

Во ВНИИСК имени С. В. Лебедева синтезирован литийизопреновый каучук (СКИ), который по структуре и свойствам весьма близок к натуральному каучуку (НК) [1, 2, 3].

При разработке способа получения и исследования свойств СКИ возникла необходимость в изучении способности к кристаллизации различных образцов этого нового вида каучука. С этой целью мы исследовали закономерности превращения работы в тепло при адиабатическом деформировании соответствующих резин [4]. Оказалось, что в зависимости от условий получения, а также вулканизации, резины из СКИ могут либо кристаллизоваться при растяжении, либо оставаться аморфными [5].

В настоящем сообщении приводятся только некоторые из наших данных о кристаллизуемости резин из СКИ.

Методические вопросы

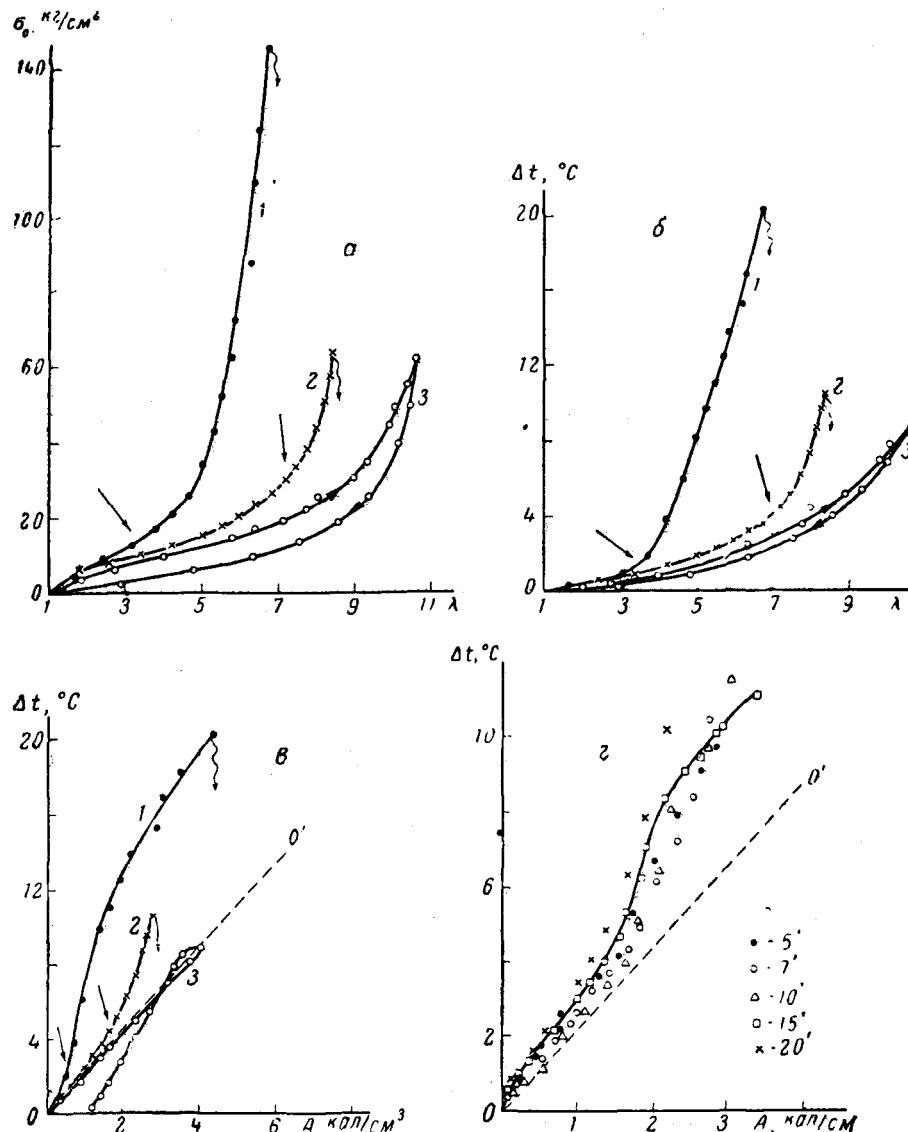
Были исследованы два образца СКИ, синтезированные на полузаводской установке. Для стабилизации в эти каучуки на вальцах вводили фенил-β-нафтиламин (2 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера). Характеристическая вязкость стабилизованных каучуков составляла: одного $[\eta] = 4,7$ (СКИ-4,7), другого — $[\eta] = 1,8$ (СКИ-1,8). Для сравнения был изучен вальцовый смокед-шифт с характеристической вязкостью $[\eta] = 2,3$ (НК). Из всех этих каучуков изготовили смеси следующего состава: (в вес. ч.): каучук — 100, сера — 1, дифенилгуанидин — 3, альтакс — 0,6, окись цинка — 5, стеариновая кислота — 1. Вулканизацию смесей проводили при температуре 134°.

Аппаратура для адиабатического растяжения резин, а также методика измерений и способа обработки результатов, применявшихся в настоящей работе, описаны в [6, 7]. Скорость растяжения составляла около 100% в секунду. Опыты осуществляли при комнатной температуре на образцах, которые до испытания не подвергали деформированию.

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. *a*, *b*, *c* приведены экспериментальные данные для образцов резин из СКИ и из НК, вулканизованных в течение 10 и 15 мин. соответственно. Эти данные выражены в виде зависимостей: $\sigma_0 = f_1(A)$, $\Delta t = f_2(\lambda)$, $\Delta t = f_3(A)$, где σ_0 — условное напряжение (сила, отнесенная к исходному сечению образца) в kG/cm^2 , $\lambda = l/l_0$ — степень растяжения однородной части образца, Δt — изменение температуры образца в °C, A — удельная работа деформации в $\text{кал}/\text{см}^2$. Для сравнения в таблице даны результаты стандартных механических испытаний этих же резин.

Из таблицы видно, что в согласии с [2] вулканизаты из СКИ обладают меньшими модулями (напряжениями σ_0 , соответствующими удлинениям 100 и 500 %, т. е. $\lambda = 4$ и $\lambda = 6$), чем вулканизаты из НК. К аналогичному заключению приводят рассмотрение диаграмм растяжения (рис. а). Так, при $\lambda = 4$ (что соответствует модулю при 300 % растяжения) для СКИ-4,7 $\sigma_0 \approx 10 \text{ кГ/см}^2$, для НК $\sigma_0 \approx 20 \text{ кГ/см}^2$ (т. е. более чем в два раза). Резина из СКИ-1,8 обладает еще меньшим модулем, чем резина из СКИ-4,7. Вулканизаты СКИ отличаются большой растяжимостью и очень малым нарастанием усилия при растяжении. Особенно это характерно для вулканизата СКИ-1,8.



Адиабатическое деформирование резин из натурального (1) и литийизопреновых каучуков СКИ-4,7 (2) и СКИ-1,8 (3) при 20°:

а — диаграммы растяжения; б — саморазогревание в зависимости от растяжения; в — саморазогревание резин из СКИ-4,7, отличающихся между собой режимом вулканизации. Справа указана продолжительность вулканизации в минутах. Стрелками указано начало кристаллизации при растяжении.

При разрыве резин из НК $\sigma_0 = 145 \text{ кГ/см}^2$, $\lambda \approx 6,8$, а для СКИ-4,7 $\sigma_0 \approx 65 \text{ кГ/см}^2$, $\lambda \approx 8$ ¹. Вулканизат СКИ-1,8 имеет такой малый модуль и большую растяжимость, что при максимально возможном на нашем стенде растяжении ($\lambda \approx 10,5$) его не удалось довести до разрыва. Ветви диаграмм $\sigma_0 = f_1(\lambda)$, отвечающие растяжению и сокращению для СКИ-1,8 не совпадают. Потери энергии в этом механическом цикле деформирования соответствуют около 1 кал/см³ (рис. 6). Данные о саморазогревании резин при растяжении воспроизведены на рис. 6. Видно, что резина из СКИ-4,7 разогревается интенсивнее, чем резина из СКИ-1,8, но значительно слабее, чем резина из НК. В момент разрыва повышение температуры для НК составляет около 20°, а для СКИ-4,7 около 11°.

На рис. 6 тепловой эффект сопоставлен с удельной работой деформации. Нанесенная здесь же пунктирная прямая OO' отвечает саморазогреву аморфной резины с теплоемкостью смокед-шита в 0,45 кал/см³·град. Для всех резин можно обнаружить, что в начале растяжения разогревание происходит в эквиваленте с работой деформации. По отклонению экспериментальных кривых от прямой OO' можно заключить, что резина из НК начинает кристаллизоваться при $\lambda \approx 3-3,5$, а вулканизат СКИ-4,7 при растяжении почти в два раза большем ($\lambda \approx 7$). Интересно отметить, что начало кристаллизации в резине из СКИ-4,7 наблюдается при таких растяжениях, когда в резине из НК кристаллизационные процессы уже замедляются и начинается вырождение эластических свойств [8]. Глубина кристаллизации при одних и тех же удлинениях, если судить по количеству тепла, которое выделилось сверх теплового эквивалента механической работы, у вулканизата СКИ-4,7 значительно меньше, чем у вулканизата НК. Очевидно, это связано с менее регулярной структурой СКИ по сравнению с НК. Резина из СКИ-4,7 разрушилась, не достигнув тех предельных растяжений, при которых начинают проявляться ограничения в подвижности макромолекул, вызванные кристаллизацией и ориентацией. По-видимому, при больших растяжениях ($\lambda \approx 13-14$), которые характерны для резин из СКИ при разрыве в стандартных условиях, расхождение в глубине кристаллизационных процессов у резин из СКИ и из НК меньше. Может быть поэтому прочность на разрыв у них почти одинакова ($\sigma_0 \approx 300 \text{ кГ/см}^2$, см. таблицу)².

Кристаллизация повышает жесткость резины. При рассмотрении зависимостей, воспроизведенных на рис. а, б, в, видно, что начало интенсивного роста усилия σ_0 (и температуры образца Δt) как в резине из НК, так и из СКИ-4,7 совпадает с началом кристаллизации³. Этот момент указан для каждой резины соответствующими стрелками. Существенно, что изменение продолжительности вулканизации данной смеси от 5 до 20 мин. почти не меняет жесткости резин из СКИ-4,7 (как это видно из таблицы) и их кристаллизуемости. Из рис. 2, на котором воспроизведены зависимости $\Delta t = f_2(A)$, видно, что начало кристаллизации для всей этой серии резин отвечает приблизительно одним и тем же значениям удельной работы. Процессы кристаллизации протекают, практически, с

¹ Приведенные величины усилий и растяжений в момент разрыва резин значительно ниже тех, которые получены при стандартных испытаниях (см. таблицу). Расхождение объясняется различиями в условиях испытаний: а) образцы были сложной формы (двухслойные), причем суммарное поперечное сечение образца было значительным и доходило до 0,4 см²; б) образцы испытывались в закрученном (на пол-оборота) состоянии; в) при исследовании термоупругих свойств образцы в момент разрыва были нагреты, так как растяжение было адиабатическим. Кроме того, оно осуществлялось со значительной скоростью (250 мм в секунду), в то время как при стандартных испытаниях растяжение практически изотермично и скорость его составляет 8 мм в секунду.

² В пересчете на действительное сечение истинная прочность вулканизатов СКИ даже выше, чем вулканизатов НК [2].

³ Для резин из НК аналогичное явление наблюдалось ранее [9].

одинаковыми скоростями, без признаков замедления при растяжении вплоть до разрыва. Исключение составляет резина, вулканизованная 15 мин., у которой перед разрывом можно заметить снижение скорости кристаллизации. Примечательно, что этот же образец имеет меньшую прочность и растяжимость при разрыве (см. таблицу) по сравнению с остальными образцами резин этой серии. В то же время резина из СКИ меньшего молекулярного веса (СКИ-1,8), не кристаллизуется при растяжении до тех предельных удлинений, которые удалось осуществить ($\lambda \approx 10,5$). Однако эти данные не могут служить основанием для категорического утверждения о невозможности кристаллизации этой резины. Очевидно, что внутренняя структура СКИ-1,8 такова, что для начала кристаллизации нужно растяжение более $\lambda \approx 10,5$. Возможно, что при стандартных испытаниях ($\lambda = 12 - 14$, $\sigma_0 \approx 200 \text{ кг}/\text{см}^2$ (см. таблицу) кристаллизация имела место. Высокие прочностные характеристики резин из СКИ, возможно, определяются не только их способностью кристаллизоваться при больших растяжениях, но и тем, что в этих условиях ориентация молекулярных цепей у них высока.

В заключение отметим, что совпадение зависимости $\Delta t = f_4(A)$ с прямой OO' для СКИ-4,7 на участке $\lambda < 7$ и для СКИ-1,8 вплоть до $\lambda \approx 10,5$, указывает на то, что величина теплоемкости СКИ в аморфном состоянии близка к теплоемкости НК ($0,45 \text{ кал}/\text{см}^3 \cdot \text{град}$). То, что точка зависимости $\Delta t = f_4(A)$ для СКИ-1,8 в конце такта сокращения (рис. 6) лежит не на прямой CO' означает, что имели место потери тепла в окружающее пространство в полном цикле деформации. Но они были невелики и вызванное ими охлаждение к концу цикла не превышало 2° . Естественно, учет этой ошибки не изменит существенно характера зависимости $\Delta t = f_4(A)$, а следовательно, и выводов.

Выводы

Изучены основные закономерности превращения работы в тепло при адиабатическом растяжении ненаполненных резин из литийизопренового

Таблица

Показатели	Время вулканизации, мин										НК, $[\eta] = 2,3$			
	СКИ, $[\eta] = 4,7$					СКИ, $[\eta] = 1,8$								
5	7	10	15	20	5	7	10	15	20	5	7	10	15	20
Модуль 300%, $\text{kG}/\text{см}^2$	40	10	9	10	9	11	8	8	8	12	14	14	17	—
Модуль 500%, $\text{kG}/\text{см}^2$	13	15	17	16	16	11	12	13	13	28	35	37	45	35
Прочность на разрыв, $\text{kG}/\text{см}^2$	277	287	303	293	293	167	184	217	244	201	289	306	289	312
Относительное удлинение, %	1303	1293	1232	1146	1262	1342	1240	1305	1300	1250	908	887	836	816
Остаточное удлинение, %	12	12	9	8	11	19	22	21	21	10	9	10	9	10

Результаты стандартных испытаний резин на сопротивление разрыву

каучука (СКИ). Исследованные образцы резин отличались молекулярным весом исходного каучука и режимом вулканизации. Резина из СКИ, имевшего характеристическую вязкость $[\eta] = 1,8$, при растяжении до $\lambda \approx 10,8$ остается аморфной, а резина из каучука с большим молекулярным весом ($[\eta] = 4,7$) начинает кристаллизоваться при $\lambda \approx 7$. Глубина кристаллизации СКИ меньше, чем НК в смеси одинакового состава. Последний начинает кристаллизоваться при растяжении значительно раньше ($\lambda \approx 3$).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию
4 IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, К. Б. Пиотровский, Д. П. Ферингер, Докл. АН СССР, 110, 89, 1956.
2. С. А. Субботин, В. В. Самолетова, А. К. Знаменская, Химическая пром-сть, 7, 21, 1956.
3. К. Ф. Аникиanova, Г. Э. Бетц, В. Г. Жакова, Н. Ф. Комская, Б. Н. Кармин и др. Каучук и резина, 1, 4, 1957.
4. М. П. Вотинов, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физ., 25, 2157, 1955.
5. М. П. Вотинов. Тезисы и выступления на научн. конфер., посвящ. итогам н.-и. работы коллектива ЛПИ им. Калинина за 1954 г., Л., 1955.
6. М. П. Вотинов, Е. В. Кувшинский, Приб. и техн. экспер., 5, 122, 1957.
7. М. П. Вотинов, Е. В. Кувшинский, Л. Л. Сульженко, Приб. и техн. экспер., 6, 92, 1957.
8. М. П. Вотинов, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физ., 27, 2303, 1957.
9. М. П. Вотинов, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физ., 28, 2022, 1958.

STUDY OF CRYSTALLIZATION CAPACITY OF SKI VULCANIZATES BY THE ADIABATIC STRETCHING METHOD

*M. P. Votinov, S. A. Subbotin, V. V. Samoletova, S. P. Korpytovskaya,
E. V. Kuveshinsky*

Summary

The basic relationships in the conversion of work to heat during the adiabatic stretching of unfilled lithium-isoprene rubber (SKI) have been investigated. The rubber specimens differed in molecular weight of the raw rubber and in the conditions of vulcanization. SKI vulcanizates of intrinsic viscosity $[\eta] = 1.8$ have been shown to remain amorphous on being stretched to $\lambda \sim 10.8$, whereas rubber of higher molecular weight ($[\eta] = 4.7$) begins to crystallize at $\lambda \sim 7$. The extent of crystallization of SKI is less than that of natural rubber in a mixture of the same composition. Natural rubber begins to crystallize at considerably lower elongations ($\lambda \sim 3$).