

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ
КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ КАУЧУКА**

M. F. Бухина, B. M. Горелик

Низкотемпературный участок термомеханической кривой каучука и вулканизатов определяется изменением деформируемости образца под действием процессов стеклования и кристаллизации. Стеклование связано со снижением подвижности макромолекул и их сегментов и внешним проявлением этого процесса является увеличение жесткости образца при конечных временах приложения нагрузки [1, 2], вызванное уменьшением скорости развития высокоэластической деформации.

Для кристаллизующихся каучуков и вулканизатов изменение жесткости может быть вызвано также процессом кристаллизации вследствие увеличения сил межмолекулярного взаимодействия в упорядоченных областях материала, что и определяет изменение вида низкотемпературного участка термомеханической кривой. Характер этого изменения при растяжении образцов показан в работе [3]. Как известно [4], кристаллизация оказывает наибольшее влияние на термомеханические свойства полимеров при температурах, на несколько десятков градусов превышающих их температуру стеклования.

Проведенные нами предварительные опыты показали, что для натурального каучука и его вулканизатов наиболее интенсивное влияние кристаллизации на термомеханические свойства проявляется в интервале температур от 0 до 40°.

Для исследования использовали образцы цилиндрической формы диаметром 8 и высотой 10 мм, сжимаемые в осевом направлении.

На рис. 1 представлен участок термомеханической кривой в диапазоне температур от 0 до -40° для образцов натурального каучука с перекисной вулканизацией при сжатии под напряжением 2,1 кН/см² (при расчете на площадь поперечного сечения недеформированного образца).

Для получения кривой 1 недеформированные образцы выдерживали при каждой из исследуемых температур в течение 2 час., т. е. время, достаточное для того, чтобы образец принял окружающую температуру. Затем образец сжимали и измеряли его деформацию $\epsilon = (h_0 - h_1)/h_0$, где h_0 — первоначальная высота образца, а h_1 — его высота под нагрузкой.

Кристаллизация образца за 2 часа практически не успевает развиться, и термомеханическая кривая имеет обычный характер, определяемый процессами стеклования.

Кривая 3 (рис. 1) получена при сжатии таких же образцов, предварительно выдержанных в каждой точке в исследованном интервале температур в течение 17 час. За это время образец частично кристаллизуется. Минимум на кривой соответствует температуре -25°, при которой скорость кристаллизации натурального каучука и его вулканизатов максимальна.

Чем больше степень кристаллизации к моменту измерения деформации, тем резче термомеханическая кривая отличается от кривой для неакристилизованного образца. Поэтому увеличение времени выдержки смещает кривую вниз, при этом характерный минимум на кривой сохра-

няется, расширяясь при значительном увеличении времени выдержки (кривая 4). Таким образом, термомеханическая кривая кристаллизующегося каучука, снятая при определенном времени выдерживания образцов, позволяет установить зависимость скорости кристаллизации от температуры.

В процессе кристаллизации изменяется и способность образцов каучука и его вулканизатов частично восстанавливать первоначальные размеры после деформации (восстанавливаемость).

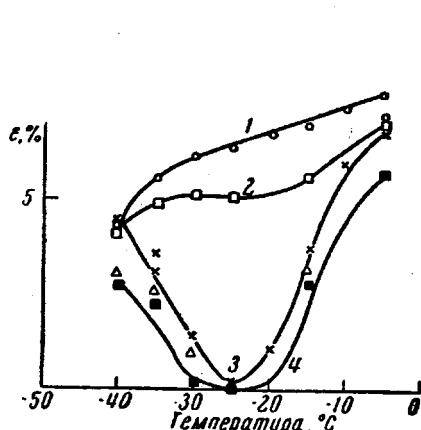


Рис. 1

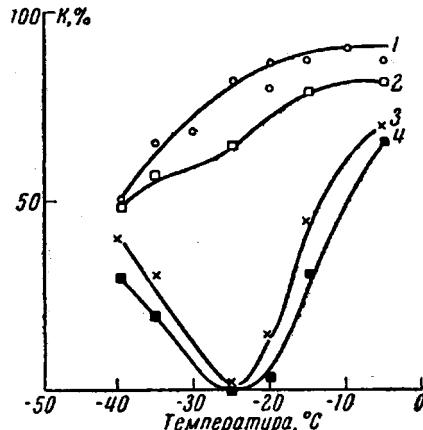


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханическая кривая перекисного вулканизата НК:
1 — в отсутствие кристаллизации; 2—4 — после выдержки в течение: 5 (□), 17 (Х) и 48 (■) часов

Рис. 2. Зависимость восстанавливаемости от температуры:
1 — в отсутствие кристаллизации; 2—4 — после выдержки в течение: 5 (□), 17 (Х) и 48 (■) часов.
Сжатие 50%

Изучение восстанавливаемости проводили следующим образом: образец деформировали при комнатной температуре, охлаждали до заданной температуры, а затем, освободив от нагрузки, измеряли восстанавливаемость его размеров при этой температуре. Для случая сжатия величину восстанавливаемости определяли следующим образом:

$$K = \frac{h_2 - h_1}{h_0 - h_1},$$

где K — относительная восстанавливаемость (способность образца частично восстанавливать первоначальные размеры), h_0 — высота недеформированного образца, h_1 — высота сжатого образца, h_2 — высота образца после определенного времени восстановления. Величина h_2 измеряется при исследуемой температуре.

Время t , необходимое для восстановления, выбирают таким образом, чтобы величина h_2 мало (на 2—3%) изменялась при увеличении t в 2 раза. Для образцов натурального каучука при температурах от 0 до -40° $t = 30$ мин.

При отсутствии кристаллизации зависимость восстанавливаемости от температуры определяется (как и термомеханическая кривая) процессами стеклования [1, 5]. Уменьшение подвижности макромолекул, происходящее при стекловании, приводит к резкому замедлению восстанавливаемости образца, и при конечных временах восстановления величина K тем меньше, чем ниже температура.

Кристаллизация также уменьшает способность образцов частично восстанавливать первоначальные размеры [5, 6, 7]. Этот эффект (как и уменьшение деформации под заданной нагрузкой в случае термомеханической

кривой) связан с усилением межмолекулярного взаимодействия в закристаллизованных областях, что приводит к уменьшению подвижности макромолекул.

При измерении восстановляемости образцов, сжатых, например, на 50%, и выдержанных под нагрузкой при исследуемой температуре в течение 2 час., получается зависимость восстановляемости от температуры (кривая 1, рис. 2), весьма близкая по своему характеру к термомеханической кривой в отсутствие кристаллизации (кривая 1, рис. 1). Однако, если выдержать деформированный на 50% образец при исследуемой температуре в течение более длительного времени, и лишь после этого освободить его от нагрузки и измерить восстановляемость, то благодаря кристаллизации характер зависимости восстановляемости от температуры резко меняется. Это иллюстрируют кривые 2—4 (рис. 2), аналогичные кривым 2—4 рис. 1, причем кривые рис. 2 получены для того же вулканизата, что и кривые рис. 1. Таким образом, способность образца частично восстанавливать первоначальные размеры весьма чувствительна к кристаллизации. При этом можно легко отделить значения K , связанные непосредственно с кристаллизацией, от значений, связанных со стеклованием. Действительно, восстановляемость, связанная со стеклованием, не зависит от времени выдержки образца в деформированном состоянии и может быть измерена сразу, как только в образце установилась требуемая температура [5, 6]. Значения восстановляемости не зависят и от степени сжатия образцов [5]. Поэтому, определив для данного вулканизата восстановляемость (K_0) образцов сразу после установления в них требуемой температуры (в таких условиях получена кривая 1, рис. 2) и убедившись в независимости K_0 от степени сжатия по крайней мере для не слишком больших сжатий (25—50%), можно считать, что K_0 — восстановляемость образцов, связанная только со стеклованием.

Восстановляемость, связанная с кристаллизацией, определяется как $K_2 = K_1/K_0$, где K_1 — восстановляемость, измеренная после выдержки сжатых образцов в течение необходимого времени при исследуемой температуре (кривые 2—4, рис. 2).

Путем проведения контрольного эксперимента при комнатной температуре и соответствующих сжатиях и времени выдержки можно исключить и влияние пластического течения, которое для вулканизатов натурального каучука вообще весьма мало.

Аналогичное разделение эффектов кристаллизации и стеклования может быть проведено и для величины деформации под постоянной нагрузкой (при получении термомеханических кривых).

Таким образом, значение деформации под постоянной нагрузкой и способность образцов частично восстанавливать первоначальные размеры могут быть использованы для исследования кристаллизации каучуков и их вулканизатов. При этом, для исследования кристаллизации предварительно деформированного образца особенно удобен параметр восстановляемости.

Выводы

1. Изучены термомеханические свойства кристаллизующихся вулканизатов НК. Термомеханические кривые сжатия и температурной зависимости восстановляемости имеют сходный вид.

2. Показана возможность разделения эффектов деформации, происходящей при стекловании под заданной нагрузкой, и восстановляемости, связанных с кристаллизацией.

3. Параметр восстановляемости может быть успешно использован для изучения кристаллизации в предварительно деформированных образцах каучуков и их вулканизатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
2. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 540, 1949.
3. Г. М. Бартенев, Труды НИИРП, сб. 1, 62, Госхимиздат, 1954.
4. В. А. Каагин, Т. И. Селихова, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед. 1, 1214, 1959.
5. Е. М. Горелик, М. Ф. Бухина, Каучук и резина, 1961, № 9, 22.
6. R. F. Morris, J. W. Hollister, P. A. Mallard, Rubber Chem. and Technol., 19, 151, 1946.
7. L. J. Radi, N. C. Briff, Industr. and Engng. Chem., 46, 2439, 1954.

THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF VULCANIZED
CRYSTALLIZABLE RUBBER*M. F. Bukhina, B. M. Gorelik*

Summary

Prolonged low temperature keeping of specimens followed by compression measurements under constant load allowed a thermomechanical curve to be obtained of crystallizable vulcanizates of natural rubber with a well expressed crystallization effect. Similar curves were obtained on prolonged keeping of the compressed specimens followed by measurement of their recovery. The recovery (K_2), associated with the crystallization process is calculated from $K_2 = K_1/K_0$, where K_1 is the over-all recovery and K_0 the recovery associated with glass transition. The parameter K_2 is convenient for studying the crystallization of deformed specimens.