

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАУЧУКА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

M. F. Бухина

Вопросы кинетики кристаллизации недеформированных полимеров, охлажденных ниже равновесной температуры плавления, исследованы достаточно полно. На примере натурального каучука, полиэтилена и ряда других полимеров [1] показано, что кинетические кривые кристаллизации хорошо описываются уравнением

$$C_t / C_\infty = 1 - e^{-\alpha t^\beta}, \quad (1)$$

которое является модификацией уравнения Аврами [2]. Здесь C_t и C_∞ — текущая и максимально достижимая степени кристаллизации, α — константа скорости кристаллизации, а β — коэффициент, определяемый условиями образования кристаллов. В этой формуле, при изменении β , меняется размерность α . Этот недостаток легко устранить, положив $\alpha = t_0^{-\beta}$.

Однако влияние деформации на кинетику кристаллизации каучуков исследовано до настоящего времени очень мало. В двух работах [3, 4], посвященных этому вопросу, показано влияние деформации растяжения на кристаллизацию натурального каучука. Показано [3], что кинетические кривые растянутых образцов можно описать уравнением (1). Кинетика же кристаллизации в условиях деформации сжатия практически не исследовалась.

$\varepsilon, \%$	Резина 1		Резина 2	
	α	β	α	β
20	$2,8 \cdot 10^{-13}$	2,7	$2,3 \cdot 10^{-7}$	1,75
30	$4,7 \cdot 10^{-12}$	2,5	$8,7 \cdot 10^{-6}$	1,45
50	$3,9 \cdot 10^{-10}$	2,2	$5,0 \cdot 10^{-5}$	1,36
70	$6,3 \cdot 10^{-5}$	1,06	$3,6 \cdot 10^{-4}$	1,16
80	$2,05 \cdot 10^{-4}$	1	$7,4 \cdot 10^{-3}$	1,00

для изучения кристаллизации каучуков и их вулканизатов в условиях деформации сжатия при низких температурах нами был выбран метод определения способности образцов к частичному восстановлению первоначальных размеров (восстанавливаемость) [5].

На рис. 1, *a* и *b* представлены кривые изменения восстанавливаемости (K), связанной с кристаллизацией для двух из ряда исследованных нами резин с различной густотой вулканизационной сетки. Различие в густоте сетки приводит к различным скоростям кристаллизации недеформированных образцов [1]. Кривые получены при температуре -25° , соответствующей максимальной скорости кристаллизации натурального каучука, причем кривые, полученные при других температурах, имеют тот же характер.

Обработка данных рис. 1, *a* и *b* в координатах $\lg(-\lg K)$ и $\lg t$ показывает, что изменение восстанавливаемости, вызываемое кристаллизацией сжатых образцов, также описывается уравнением (1), где $\bar{t} = (C_t/C_\infty) = K$ (рис. 2, *a* и *b*). Очевидно, восстанавливаемость, точнее, остаточная деформация ($1-K$), может служить мерой кристаллизации.

В таблице приведены значения параметров α и β для исследованных резин при различных степенях сжатия (ε).

Как видно из данных таблицы, константа скорости кристаллизации α существенно зависит от деформации. Значение константы β при деформации также изменяется.

Однако уравнения (1) не описывают начальную стадию кристаллизации (индукционный период), когда изменения свойств материала,

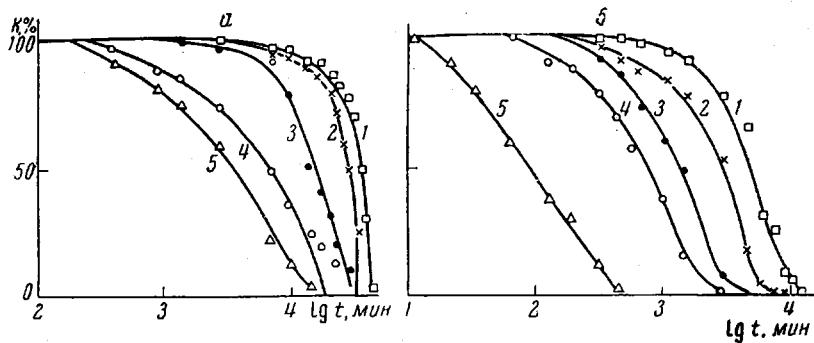


Рис. 1. Зависимость восстановляемости от логарифма времени для резины 1 (НК, моносульфидный вулканизат, густая вулканизационная сетка) (а) и для резины 2 (НК, полисульфидный вулканизат, редкая вулканизационная сетка) (б)

Сжатия: 1—20%; 2—30%; 3—50%; 4—70%; 5—80%

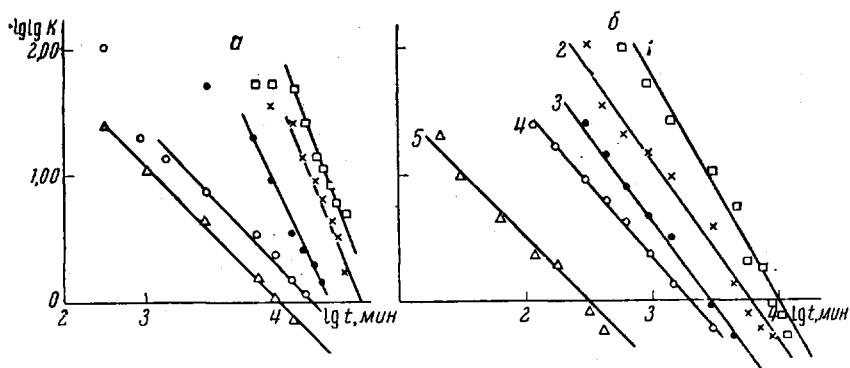


Рис. 2. Обработка данных рис. 1, а и б в координатах $\lg (-\lg K) - \lg t$

вызываемые кристаллизацией, весьма малы. Поэтому для характеристики скорости всего процесса кристаллизации в целом удобнее пользоваться так называемым «временем половинной кристаллизации» $\tau_{1/2}$. В нашем случае $\tau_{1/2}$ это время, за которое восстановляемость каучука уменьшается вдвое ($K = 50\%$).

Весьма характерно влияние деформации на величину $\tau_{1/2}$. На рис. 3 показано изменение $\lg \tau_{1/2}$ от степени сжатия. Эта зависимость линейна для малых сжатий (аналогичная зависимость наблюдалась и для не слишком больших растяжений [3]). Отклонение от линейности начинается при сжатиях около 40—50%. Зависимость же между $\lg \tau_{1/2}$ и первоначальным напряжением, отнесенными к истинной площади сечения образца, весьма близка к линейной для всех исследованных нами резин (рис. 4).

Наличие линейной зависимости между $\lg \tau_{1/2}$ и первоначальным напряжением в образце позволяет экстраполировать значения $\lg \tau_{1/2}$ на любую область первоначальных напряжений σ . Так, определив экспериментально величину $\tau_{1/2}$ при нескольких значениях σ , можно найти

скорость кристаллизации при любом значении σ , в том числе и при $\sigma = 0$. Если учесть, что скорость кристаллизации резко изменяется с напряжением, такая экстраполяция дает возможность во много раз ускорить определение кристаллизуемости каучуков.

Вопрос о механизме влияния первоначального напряжения на скорость кристаллизации требует специального изучения.

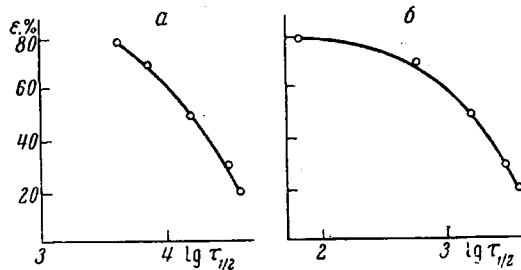


Рис. 3. Зависимость между деформацией образцов и логарифмом «времени половины кристаллизации»:

a — резина 1; б — резина 2

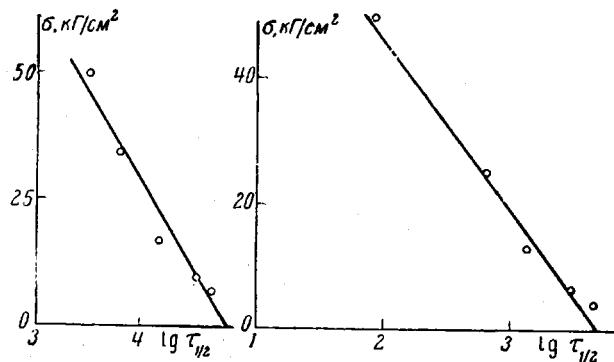


Рис. 4. Связь между первоначальным напряжением в образцах резины и логарифмом «времени половины кристаллизации»:

a — резина 1; б — резина 2

Выводы

1. Исследована кинетика кристаллизации образцов вулканизованного натурального каучука, подвергнутых деформации сжатия.

2. Изменение восстанавливаемости, вызываемое кристаллизацией, описывается уравнением $K = e^{-\alpha t^\beta}$; коэффициенты α и β сильно зависят от деформации.

3. Параметр $\lg \tau_{1/2}$, характеризующий скорость кристаллизации, линейно изменяется с первоначальным напряжением в образце, что позволяет экстраполировать эту зависимость на любые значения напряжения.

Научно-исследовательский
институт резиновой
промышленности

Поступила в редакцию
19 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Mandelkern, Chem. Revs., 56, 903, 1956; Rubber Chem. and Technol., 32, 1392, 1959.
2. M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103, 1939; 8, 212, 1940; 9, 177, 1941.
3. A. N. Gent, Trans Faraday Soc., 50, 521, 1954.
4. A. V. Tobolsky, C. M. Brown, Rubber Chem. and Technol., 29, 4, 1956.
5. М. Ф. Бухина, Б. М. Горелик, Высокомолек. соед., 4, 1390, 1962.

CRYSTALLIZATION KINETICS OF RUBBER AT LOW TEMPERATURES

M. F. Bukhina

S u m m a r y

Crystallization kinetics of vulcanized natural rubbers under various compression loads were investigated by determining the recovery of the compressed specimens. Treatment of the result according to the equation $C_t/C_\infty = 1 - e^{-\alpha t^\beta}$ gave values for the coefficients α and β , highly dependent upon the degree of compression. The logarithm of the «half time of crystallization» $\lg \tau_{1/2}$, characterizing the rate of the crystallization process, depends linearly upon the initial load referred to the true cross sectional area of the specimen. This permits of an accelerated determination of the crystallization rate, extrapolating the value of $\lg \tau_{1/2}$ to the required load value.