

УДК 678.01 : 53+678.41

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
КАУЧУКОВ И РЕЗИН ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ*М. Ф. Бухина*

Вопрос о влиянии предварительной деформации на процесс кристаллизации полимеров имеет весьма большое значение как с точки зрения изучения механизма кристаллизации, так и для практического применения кристаллизующихся полимеров.

Это влияние сказывается в двух направлениях: 1) увеличивается равновесная температура плавления полимера, т. е. температура, выше которой существование кристаллической фазы термодинамически невозможно; 2) ускоряется процесс кристаллизации полимера при температурах ниже равновесной температуры плавления, т. е. в условиях «переохлаждения». Чтобы установить связь между этими явлениями, рассмотрим зависимость скорости кристаллизации от температуры.

Зависимость скорости кристаллизации из расплава от температуры для любого вещества [1, 2], в том числе и для полимеров [3], описывается выражением вида

$$v = \theta \exp \left[-\frac{U}{kT} - \frac{\Psi T_m^0}{T(T_m^0 - T)^2} \right], \quad (1)$$

где $\Psi = 16f^3/k\rho^2\lambda^2$, f — энергия образования единицы поверхности раздела между аморфной и кристаллической фазами; ρ — плотность кристаллической фазы; λ — удельная теплота плавления; T_m^0 — равновесная температура плавления; θ — константа, не зависящая от температуры; U — энергия активации перемещения молекул аморфного вещества; k — постоянная Больцмана.

Отсюда видно, что скорость кристаллизации резко возрастает с увеличением переохлаждения ($T_m^0 - T$).

Для полимеров зависимость скорости кристаллизации от переохлаждения проявляется особенно четко, а температурная область кристаллизации растягивается на десятки градусов.

При изучении кинетики кристаллизации полимеров, вместо скорости кристаллизации v удобно пользоваться обратно пропорциональной ей величиной $\tau_{1/2}$ — временем, за которое кристаллизация проходит наполовину.

Приняв, что энергия активации U не зависит от температуры [4], и вычислив ее для температуры T_1 , где скорость кристаллизации максимальна, получим:

$$\ln \tau_{1/2} = -C + \Phi\varphi(T), \quad (2)$$

где C — константа, не зависящая от температуры,

$$\Phi(T) = \frac{T_m^0}{T} [(3T_1 - T_m^0)(T_m^0 - T_1)^{-3} + (T_m^0 - T)^{-2}].$$

Для $T = T_1$ получим:

$$\ln \tau_{1/2}|_{T=T_1} = -C + 2\psi \frac{T_m^0}{(T_m^0 - T_1)^3}. \quad (3)$$

Обработка экспериментальных данных, полученных нами и приведенных в работах других авторов [5, 6], показала, что значения $\lg \tau_{1/2}$ в зависимости от $\varphi(T)$ для всех рассмотренных резин на основе натурального каучука, удовлетворительно укладываются на единую прямую (рис. 1) при соответствующем выборе величины T_m^0 для каждой резины.

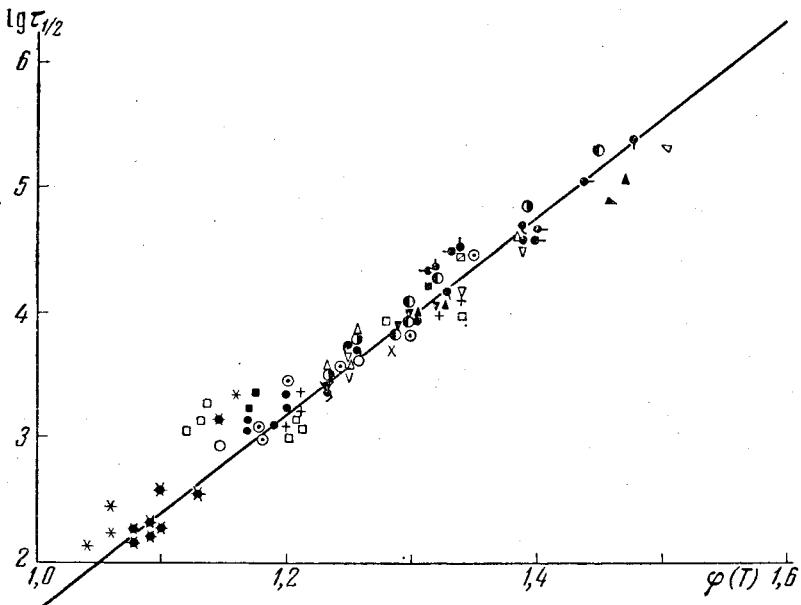


Рис. 1. Зависимость $\lg \tau_{1/2}$ от температурной функции $\varphi(T)$ для резин на основе НК

Различными знаками обозначены данные для разных резин. $C = -14,8$, $2\psi = 37,0^\circ$

Таким образом, скорость изотермической кристаллизации сильно зависит от равновесной температуры плавления T_m^0 . Как указывалось выше, деформация изменяет величину T_m^0 . Уравнение, описывающее это изменение (подобное уравнению Клайперона — Клаузиуса для смещения температуры фазового перехода под действием всестороннего давления), было получено в дифференциальном виде [7, 8]. Его можно записать в форме:

$$\frac{d \ln T_m}{d\sigma} = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) sl_0}{\lambda}, \quad (4)$$

где T_m — равновесная температура плавления деформированного образца; σ — напряжение в образце, отнесенное к истинному сечению образца s ; ε_1 и ε_2 — относительная деформация закристаллизованного и аморфного образцов.

Обработка данных, приведенных в [7] и [8], показывает, что правую часть уравнения (4) можно считать не зависящей ни от σ , ни от T_m . Тогда:

$$T_m = T_m^0 e^{as}, \quad (5)$$

где постоянная $a = ((\varepsilon_1 - \varepsilon_2) sl_0)/\lambda$ характеризует влияние деформации на процесс кристаллизации.

При определении скорости кристаллизации деформированного каучука следует в уравнение (1), (2) или (3) подставить вместо T_m^0 величину T_m .

по формуле (5). Оказалось, что такая подстановка позволяет полностью описать увеличение скорости кристаллизации под действием деформации для переохлажденного каучука или резины.

Влияние деформации на кинетику кристаллизации резин на основе натурального каучука изучалось нами экспериментально по изменению способности образцов к частичному восстановлению размеров после сжатия [9]. Было показано, что $\lg \tau_{1/2}$ практически линейно зависит от напряжения σ в образце к моменту начала кристаллизации [10]. Значения

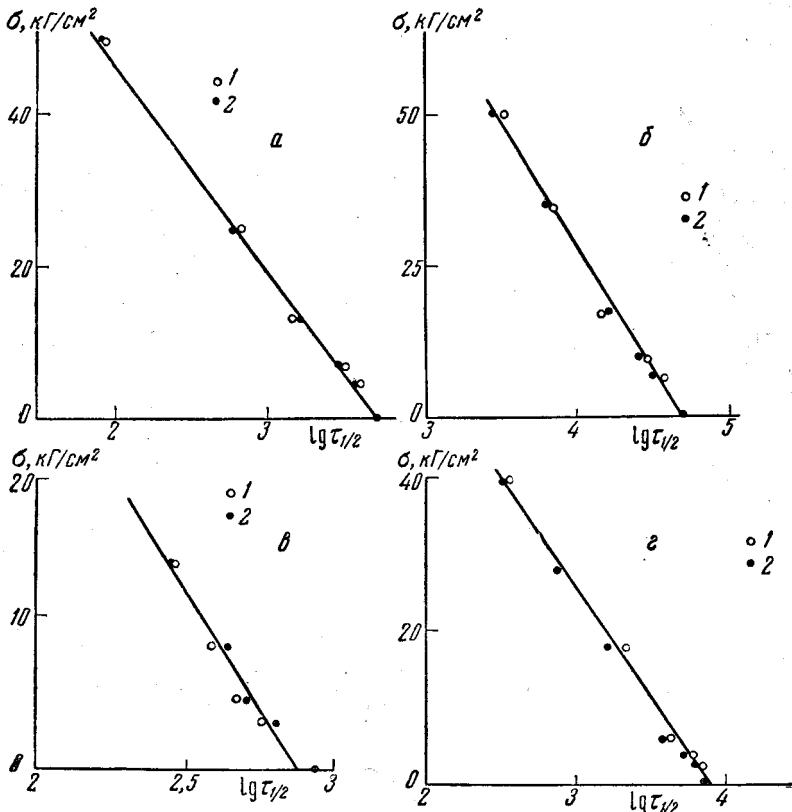


Рис. 2. Зависимость между σ и $\lg \tau_{1/2}$ при -25° для различных резин на основе НК

1 — экспериментальные данные; 2 — расчет. а — производственная резина с редкой сеткой, $a = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$; б — производственная резина с густой сеткой, $a = 1,55 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$; в — перекисный вулканизат, $a = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$; г — вулканизат с тетраметилтиурамдисульфидом, $a = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$

$\lg \tau_{1/2}$, полученные по формуле (2) или (3) с учетом (5), удовлетворительно совпадают с экспериментальными при соответствующем выборе константы a (рис. 2). Для всех исследованных нами резин a колеблется в пределах от $1,5 \cdot 10^{-10}$ до $6,0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$. В эти же пределы попадают значения a , полученные при обработке имеющихся в литературе данных о влиянии деформации на скорость кристаллизации резин [4, 11].

Приведенная система уравнений позволяет на основе сравнительно небольшого объема экспериментальных работ получить значения $\lg \tau_{1/2}$ при любых напряжениях σ и любой температуре кристаллизации. Если набор исходных экспериментальных данных проводится при температуре максимальной скорости кристаллизации T_1 и достаточно больших напряжениях, то это позволяет значительно ускорить процесс исследования кристаллизации резин в условиях переохлаждения.

Выводы

1. На основании общей теории кинетики кристаллизации переохлажденных жидкостей рассмотрена зависимость скорости кристаллизации полимеров от температуры и для натурального каучука вычислены коэффициенты, входящие в уравнение, связывающее «время половины кристаллизации» $\tau_{1/2}$ со степенью переохлаждения.

2. Получено приближенное выражение, связывающее равновесную температуру плавления деформированного каучука с приложенным до начала кристаллизации механическим напряжением.

3. Показано, что ускорение кристаллизации, вызываемое деформацией, связано в основном с увеличением равновесной температуры плавления.

4. Показана возможность расчета скорости кристаллизации при любой температуре и любом напряжении на основании небольшого числа ускоренных экспериментов.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
5 V 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945.
2. В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкостей, Киев, 1956 г.
3. L. Mandelkern, Rubber Chem. and Technol., 32, 1392, 1959.
4. A. N. Gent, J. Polymer Sci., 18, 321, 1955.
5. L. A. Wood, Advances in Colloid Science, t. II, N.=Y., 1946.
6. E. W. Russel, Rubber Chem. and Technol., 25, 397, 1952.
7. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницевая, Ж. техн. физ., 22, 426, 1952.
8. J. F. Oth, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1297, 1958.
9. Б. М. Горелик, М. Ф. Бухина, Каучук и резина, 1961, № 11, 22.
10. М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., 4, 1394, 1962.
11. S. D. Gehman, P. J. Jones, C. S. Wilkinson, D. E. Woodford, Industr. and Engng Chem., 42, 475, 1950.

EFFECT OF DEFORMATION ON THE CRYSTALLIZATION OF RUBBERS AT LOW TEMPERATURES

M. F. Bukhina

S u m m a r y

The rate of crystallization of polymers is strongly dependent upon the subcooling $T_m^0 - T$, where T_m^0 is the equilibrium melting temperature and T the temperature at which crystallization is taking place. Deformation elevates the equilibrium temperature in accordance with the approximate formula $T_m = T_m^0 e^{a\sigma}$ where σ is the true stress in the specimen and a is a coefficient, which for natural rubbers is of the order of $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyne}$. On replacing $T_m^0 - T$ by $T_m - T$ in expressions for crystallization rates, the observed decrease in «half crystallization time» $\tau_{1/2}$ with deformation is satisfactorily described. The derived formulas allow one to calculate $\tau_{1/2}$ values for any T and σ from a minimum amount of experimental data.