

Авторы выражают благодарность П. В. Козлову и Б. П. Штаркману за ценные замечания при обсуждении результатов.

Выводы

1. Изучены динамические свойства чистого и пластифицированного нитрильным каучуком поливинилхлорида (ПВХ).
2. Получены новые сведения о механизме пластификации ПВХ.
3. Показано, что при малых концентрациях СКН-40 процесс пластификации приводит к некоторому упорядочению и более плотной упаковке макромолекул ПВХ.
4. Обнаружен новый температурный переход в чистом ПВХ, находящийся на 20° ниже его температуры стеклования.

Научно-исследовательский институт
пластиических масс

Поступила в редакцию
1 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. И. Ганина, В. А. Каргин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 6, 1684, 1964.
2. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1688, 1964.
3. А. Г. Кронман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1703, 1966.
4. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Демишев, Заводск. лаб., 29, 868, 1963.
5. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Высокомолек. соед., Б9, 116, 1967.
6. G. Pezzin, A. Pagliari, Chimica e industria, 48, 458, 1966.
7. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Анисимова, А. И. Ананьева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
8. П. В. Павлов, Р. А. Анисимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., 4, 124, 1962.
9. J. A. Sauer, A. E. Woodward. Rev. Mod. Phys., 32, 88, 1960.

УДК 678.43 : 678.01 : 53

О ПРИРОДЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАКСИМУМОВ МЕХАНИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ САЖЕНАПОЛНЕННЫХ РЕЗИН

Н. М. Лялина, Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев

Известно, что изучение релаксационных процессов полимеров позволяет получить ценные сведения об их структуре. Так как природа взаимодействия сажи с полимером изучена недостаточно, представляло интерес исследовать процессы механической релаксации в вулканизатах каучуков, наполненных сажами с модифицированными поверхностями, с целью установления их молекулярного механизма.

Определение амплитуды деформации D и коэффициента механических потерь α , подсчитываемого по петлям гистерезиса, проводилось на динамическом приборе в интервале температур — 75—110° и при частотах 0,1 и 1 колебаний/мин методом, описанным в работе [1].

Исследовали резины на основе бутадиенстирольного каучука (БСК) марки Юропрен-1500, наполненные сажами: печной активной типа ХАФ, марки Вулкан-3 (В-3), той же сажей, гидрированной (В_{гидр}) и той же сажей, частично графитированной (В_{граф}), а также термической графитированной типа ФТ. Физико-химические характеристики указанных саж описаны ранее [2]. Сажи вводили в каучук при обработке смеси на вальцах в количестве 20 и 50 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Поверхность сажи В-3 весьма неоднородна энергетически и содержит в ряду исследованных саж наиболее активные центры адсорбции. Гидрирование сажи приводит к энергетически

более однородной поверхности. Сажа В_{граф} имеет наиболее энергетически однородную поверхность вследствие ее рекристаллизации в процессе графитирования. Дисперсность всех использованных саж было одинакова. Поверхность термической графитированной сажи энергетически однородна, однако ее удельная поверхность значительно ниже исходной сажи и модифицированных саж В-3.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициента механических потерь χ резины на основе БСК, ненаполненной и наполнен-

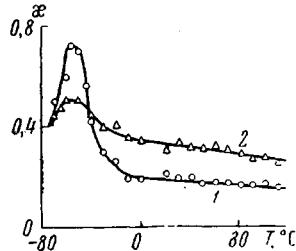


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента механических потерь χ при $v = 0,1$ колебаний/мин для резины на основе БСК:
1 — ненаполненной; 2 — наполненной термической сажей (50 вес. ч. сажи на 100 вес. ч. каучука)

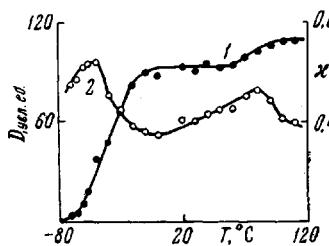


Рис. 2. Температурные зависимости амплитуды деформации D (1) и коэффициента механических потерь χ (2) резины на основе БСК, наполненной сажей В-3 при $v = 1$ колебаний/мин (50 вес. ч. сажи на 100 вес. ч. каучука)

ной термической графитированной сажей. Из этих данных следует, что для наполненной резины наблюдается снижение максимума потерь в области стеклования и более высокий уровень механических потерь выше T_c в высокоэластической области. Это объясняется тем, что введение сажи в каучук приводит к образованию дополнительного фона потерь [3, 4].

Оказалось, что для резин, наполненных сажами, более или менее активными в отношении их упрочняющего действия, при повышенных температурах проявляются максимумы механических потерь (рис. 2, 3) (для системы каучук — В-3 при $T \approx 80^\circ$, для системы каучук — В_{граф} при 70°). Аналогичные максимумы в этом же интервале температур для саженаполненных резин были обнаружены и другими авторами [3, 4], однако их природа не была установлена.

Следует отметить, что в работе Догадкина с сотр. [5] при изучении электропроводности резин показано, что в области температур выше 60° , в зависимости от типа сажи имеет место разрушение части связей каучук — сажа и сажа — сажа, вызванное тепловым движением молекул каучука и частиц сажи. При исследовании влияния температуры на электропроводность супензий саж в вазелиновом масле [6] было показано, что при 80° имеет место разрушение сажевой структуры. Высокотемпературные максимумы механических потерь наблюдались одним из нас и для ненаполненных резин с большим числом полисульфидных связей при 110° , что обусловлено обратимым разрушением непрочных первичных химических узлов [7]. В данной работе в области высокотемпературного максимума механических потерь был обнаружен также небольшой подъем на термомеханических криевых (рис. 2). Значение энергии активации процессов высокотемператур-



Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента механических потерь χ резины на основе БСК, наполненной сажами В_{граф} (1), В_{терм} (2) (50 вес. ч. сажи на 100 вес. ч. каучука) при $v = 1$ колебаний/мин

ной области релаксации саженаполненных резин определяли по формуле [8]:

$$U_{\text{мех}}^{(\delta)} = U_{\text{мех}}^{(\alpha)} T_m^{(\delta)} / T_c^{\text{мех}},$$

где $U_{\text{мех}}^{(\alpha)} = 32,2 RT_c^{\text{мех}}$ — энергия активации процесса механического стеклования; R — универсальная газовая постоянная; $T_c^{\text{мех}}$ — температура механического стеклования; $T_m^{(\delta)}$ — температура максимума механических потерь высокотемпературной релаксации. Она составляет приблизительно 22 ккал/моль.

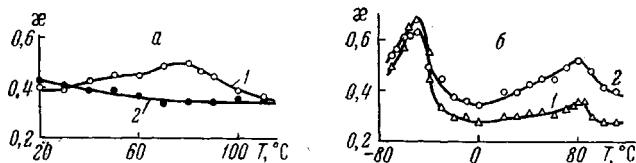


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента механических потерь x резины на основе БСК, наполненной сажей В-3 (при $v = 0,1$ колебаний/мин):

a — при нагревании (1) и охлаждении (2) образца (50 вес. ч. сажи на 100 вес. ч. каучука); *b* — 20 вес. ч. сажи (1) и 50 вес. ч. сажи (2) на 100 вес. ч. каучука

Значения энергий активации процессов механического стеклования $U_{\text{мех}}^{(\alpha)}$ и высокотемпературной релаксации $U_{\text{мех}}^{(\delta)}$ исследуемых резин приведены в таблице.

Значения энергий активации процессов механического стеклования $U_{\text{мех}}^{(\alpha)}$ и высокотемпературной релаксации $U_{\text{мех}}^{(\delta)}$ для резин на основе БСК, наполненных сажами
(Наполнение 50 вес. ч. сажи на 100 вес. ч. каучука;
 $v = 1$ колебаний/мин)

Тип системы	$T_c^{\text{мех}}$, °К	$U_{\text{мех}}^{(\alpha)}$, ккал/моль	$T_m^{(\delta)}$, °К	$U_{\text{мех}}^{(\delta)}$, ккал/моль
БСК	218	14,0	—	—
БСК — В-3	218	14,0	353	22,7
БСК — В _{гмдр}	218	14,0	353	22,7
БСК — В _{граф}	218	14,0	343	22,1
БСК — ФТ _{граф}	218	14,0	—	—

Процессы высокотемпературной релаксации саженаполненных резин обусловлены обратимым разрушением сажевых структур и связанной с ними надмолекулярной сетки самого полимера [2, 5, 9]. Такие структуры практически не образуются в случае термической графитированной сажи, поверхность которой энергетически однородна. Сказанное согласуется с данными дифференциального термического анализа и характером температурных зависимостей квазиравновесного модуля тех же систем [2]. Если измерения проводятся не при нагревании, а при охлаждении деформированного образца саженаполненных резин, то максимумы механических потерь не наблюдаются (рис. 4, *a*), что обусловлено замедленным восстановлением сажевых структур, разрушенных при высоких температурах [5].

С уменьшением степени наполнения высота высокотемпературных максимумов x падает (рис. 4, *b*), а в случае сажи В_{граф} максимум механических потерь исчезает при наполнении 20 вес. ч. сажи на 100 вес. ч. каучука. По-видимому, при указанной степени наполнения сажи В_{граф} ее количе-

ства недостаточно для образования сажевой структурной сетки, пронизывающей весь объем полимера [5, 9].

Следует отметить, что температурное положение максимума механических потерь, связанного с резким изменением подвижности сегментов макромолекул в процессе механического стеклования [10], не зависит от типа сажи (рис. 1–3). Этот факт согласуется с данными, полученными другими авторами [11]. Понижение низкотемпературного максимума механических потерь с ростом содержания сажи обусловлено уменьшением доли каучука в наполненной резине по сравнению с ненаполненной (рис. 4, б).

Таким образом, наблюдаемые высокотемпературные максимумы механических потерь саженаполненных резин связаны с разрушением сажевых структур и упрочненных вторичных структур полимера. Последний факт коррелируется с величиной энергии активации процесса, обуславливающего проявление высокотемпературной области механической релаксации для наполненных резин.

В заключение авторы выражают признательность Н. Н. Лежневу за обсуждение результатов работы.

Выводы

1. Высокотемпературные максимумы механических потерь саженаполненных резин обусловлены разрушением сажевых структур и связанных с ними упрочненных вторичных структур полимера.

2. Значение энергии активации процессов высокотемпературной релаксации саженаполненных резин согласуется с величинами, полученными из данных дифференциального термического анализа резин и теплот адсорбции модельных систем.

3. Температурное положение низкотемпературных максимумов механических потерь саженаполненных полимеров, связанных с процессом механического стеклования, не зависит от типа и содержания сажи.

4. Понижение низкотемпературного максимума механических потерь с ростом содержания сажи обусловлено уменьшением доли каучука в наполненной резине по сравнению с ненаполненной.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Научно-исследовательский
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию
4 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Каучук и резина, 1960, № 8, 18.
- Н. Н. Лежнев, Б. Я. Ямпольский, Н. М. Лялина, В. П. Древинг, Л. И. Коготкова, Докл. АН СССР, 160, 861, 1965.
- H. Roelig, Rubber Chem. and Technol., 18, 62, 1945.
- Е. Г. Вострокутов, Исследование динамических свойств резины в кольцевых образцах в режиме качения, Диссертация, 1953.
- Б. Догадкин, К. Печковская, Ц. Мильман, Коллоидн. ж., 14, 346, 1952.
- У-Шу-ю, Б. Я. Ямпольский, С. С. Вояцкий, Коллоидн. ж., 18, 748, 1956.
- Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., 4, 4486, 1962.
- Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Уч. зап. МОПИ им. Н. К. Крупской, 147, 137, 1964.
- И. А. Ребиндер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 8, 162, 1963.
- Г. М. Бартенев, Сб. Стеклообразное состояние, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 147.
- Ю. С. Лазуркин, Механические свойства полимеров в стеклообразном состоянии, Диссертация, 1954; Нохара, Нихон кому Кекайси, 31, 452, 1959.