

лизации компактной структуры возрастает. Это объясняется увеличением возможности внутримолекулярных контактов гидрофобных фенильных радикалов между собой, которое сопровождается, как показано выше, сжатием макромолекул.

Таким образом, введение незначительных добавок алифатических спиртов в водные растворы ССМК способствует увеличению степени компактности и стабильности вторичной структуры макромолекул. Регулирование вторичной структуры дифильных полимеров добавками спиртов может быть использовано для направленного изменения их практически важных свойств.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
18 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Чернихов, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 182, 1369, 1968.
2. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., A16, 713, 1974.
3. П. А. Демченко, В. П. Бойко, Высокомолек. соед., A15, 2320, 1973.
4. П. А. Демченко, В. П. Бойко, Заводск. лаб., 39, 497, 1973.
5. L. H. Layton, U. P. Strauss, J. Colloid. Sci., 9, 149, 1954.
6. В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, Н. И. Серая, Высокомолек. соед., 1, 1617, 1959.

УДК 547.64:532.78

ВЛИЯНИЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КАУЧУКА СКД

М. Ф. Бухина, Э. Я. Девирц, Н. Л. Северина,
А. А. Лаврова

В последнее время каучук СКД начинает применяться в комбинации не только с бутадиен-стирольным и стереорегулярным изопреновым каучуками, но и с бутадиен-нитрильным каучуком. Путем совмещения СКД с бутадиен-нитрильным каучуком можно получать резины, обладающие ценных техническими свойствами [1], в том числе высокой износостойкостью и маслостойкостью.

Цель настоящей работы — изучение влияния добавок каучука СКД, обладающего очень низкой температурой стеклования T_c , но высокой скоростью кристаллизации, на стеклование и кристаллизацию смесей из его комбинации с бутадиен-нитрильным каучуком.

В качестве объектов исследования были взяты промышленные каучуки СКД и СКН-26; содержание СКД в смесях варьировали от 0 до 100 вес. ч. В качестве вулканизующей системы использовали тетраметилтиурамдисульфид в количестве 1,5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука; смеси содержали также 2 вес. ч. стеарина и 5 вес. ч. оксицинка. Изготовление смесей проводили на лабораторных вальцах 160×320 при 40° по оптимальному режиму, разработанному ранее [1]. Вулканизацию смесей осуществляли при 143° в течение 30 мин. Кристаллизацию определяли методами восстановления [2] и ДТА, аналогично описанному в работе [3], а стеклование изучали с помощью линейного дилатометра [4].

Как видно из рис. 1, в исследованных случаях, когда в смеси присутствуют оба каучука, четко выявляются две температуры стеклования, соответствующие T_c каждого из компонентов. Наличие двух четко выраженных изломов, соответствующих T_c каждого из компонентов смеси (так же как и двух максимумов механических или диэлектрических потерь [5]), свидетельствует о том, что в смеси существует ясно выраженная гетеро-

тенност. В области температур между двумя T_c резину можно рассматривать как смесь застеклованной и высокоэластической составляющей.

Наличие двух температур стеклования для резин на основе смесей СКД и СКН-26 подтверждается и методом ДТА*. По высоте скачка теплоемкости при T_c можно судить о содержании соответствующего компонента (рис. 2, а). Для СКД $T_c = -108^\circ$, (на рис. 2, а эта температура обозначена как T_{c_1}); для СКН-26 $T_c = -42^\circ$ (T_{c_2}).

Проверка значений температуры максимальной скорости кристаллизации T_1 для смеси СКД с СКН-26 весьма затруднена, а с помощью механических методов вообще невозможна, так как T_{c_2} выше, чем T_1 для СКД

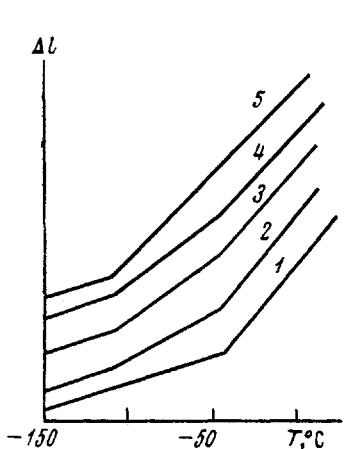


Рис. 1

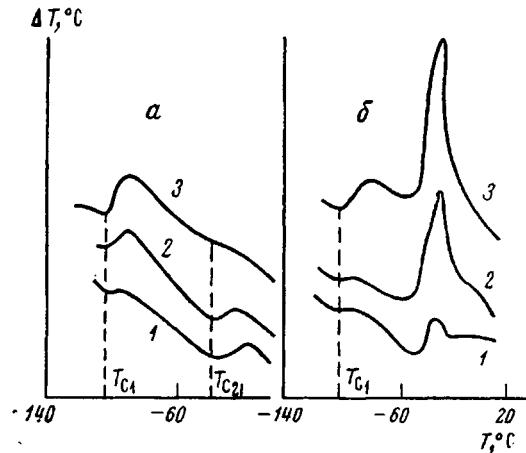


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость изменения длины Δl образцов резин на основе СКН-26 и СКД; содержание СКД, вес. ч.: 1 - 0, 2 - 30, 3 - 50, 4 - 70, 5 - 100

Рис. 2. Термограммы плавления резин на основе СКН-26 и СКД, не термостабилизированных (а) и термостабилизированных 24 часа при -55° (б); содержание СКД, вес. ч.: 1 - 30, 2 - 50, 3 - 70

(-55°). Поэтому в области T_1 эластические свойства смесей оказываются вырожденными.

На рис. 3 представлены температурные зависимости восстановляемости K_1 для образцов с различным содержанием СКД w . Для резины с $w=30$ вес. ч. значения K_1 значительно уменьшаются вблизи $T \approx -35^\circ$, т. е. вблизи T_c , и при $T_c = -42^\circ K_1 = 0$. Таким образом, при $w=30$ вес. ч. высокоэластические свойства СКД в смеси с застеклованным СКН-26 не выявляются.

Для резины с $w=50$ вес. ч. резкое уменьшение K_1 наблюдается в той же области температур. При этом восстановляемость не падает до нуля, а достигает значений $K_1 = 0,25$ и сохраняется на этом уровне и при дальнейшем понижении температуры. Такой уровень восстановляемости обеспечивается высокоэластической при этих температурах компонентой смеси, т. е. СКД. При температуре, близкой к T_c , для смеси с $w=50$ вес. ч. наблюдается второе резкое уменьшение K_1 , и при $T_c = -108^\circ K_1 = 0$. Но уровень высокоэластических свойств, соответствующий $K_1 = 0,25$, возможен лишь потому, что присутствие СКН-26 замедляет кристаллизацию СКД. Однако дальнейшее увеличение времени термостабилизации исследованных мо-

* Значения T_c , соответствующие скачку теплоемкости на термограмме, полученной при нагревании образцов, всегда выше T_c , определяемых с помощью линейного дилатометра, так как изменения Δl в дилатометре фиксируются при охлаждении со скоростью $v_1 = 2$ град/мин, в то время как нагреванию образцов при использовании ДТА ($v_2 = 2$ град/мин) предшествует резкое охлаждение ($v_1 \sim 100$ град/мин).

дельных резин в указанном интервале температур приводит к медленной кристаллизации и уменьшению K_1 до нуля. Для резины с $w=70$ вес. ч., так же как и для резины с $w=50$ вес. ч., происходит существенное понижение K_1 , при -40° , однако в этом случае причиной является не только стеклование СКН-26, но в основном кристаллизация СКД, которая в исследованных резинах с $w \geq 70$ вес. ч. успевает развиться за 5 мин. при $T \approx T_1$. Меньшие значения K_1 для образца с $w=70$ вес. ч., чем для образца с $w=100$ вес. ч., при $T < T_1$ и $T > T_1$ обусловлены присутствием застеклованного СКН-26.

Для образца с $w=100$ вес. ч. кривая имеет вид, типичный для температурной зависимости восстановляемости кристаллизующихся эластомеров,

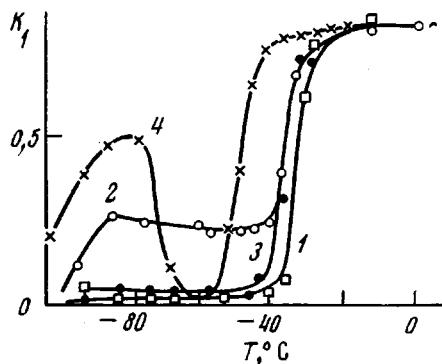


Рис. 3. Температурная зависимость восстанавливаемости K_1 при деформации сжатия $\varepsilon = -30\%$ и времени термостатирования 5 мин. для образцов резин на основе СКН-26 и СКД; содержание СКД, вес.ч.: 1 - 30, 2 - 50, 3 - 70, 4 - 100

когда времена выдержки соответствуют полному развитию кристаллизации при T_1 , но существенно меньшей ее степени при температурах выше и ниже T_1 [6].

Сравнение термограмм плавления образцов с разными значениями w , выдержаных при $T_1 = -55^\circ$ в течение 1 суток (рис. 2, б), показывает, что площадь пика плавления тем меньше, чем ниже содержание СКД в смеси. Дальнейшее увеличение времени кристаллизации практически не изменяет характера термограмм, т. е. полученные термограммы соответствуют плавлению предельно-закристаллизованных образцов. Присутствие СКН-26 приводит и к своеобразному изменению формы пика плавления СКД. Сравнение с термограммами исходного СКД [7] показывает, что даже при $w=30$ вес. ч. полностью вырождается высокотемпературная часть термограммы плавления. Для смесей СКД и СКН-26 характерно наличие одного пика плавления, причем температура его одинакова для всех исследованных значений w (рис. 2, б) и совпадает с температурой, соответствующей пику на низкотемпературной части термограммы исходного СКД [7]. Это означает, что при кристаллизации смесей СКД с СКН-26 образуются лишь весьма дефектные кристаллы, а образования кристаллов, характерных для первичной кристаллизации СКД, не происходит [7].

На основании этих данных можно сделать вывод, что применение СКН-26 в смеси с СКД в количестве до 50 вес. ч. может подавить кристаллизацию СКД.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
25 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Я. Девирц, И. Г. Манвелова, Каучук и резина, 1969, № 11, 31.
2. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.
3. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 6, 48.
4. Г. М. Бартенев, В. И. Гарциман, Заводск. лаб., 28, 245, 1962.
5. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, З. Н. Тарасова, Коллоидн. ж., 20, 43, 1958.
6. М. Ф. Бухина, Б. М. Горелик, Высокомолек. соед., 4, 1390, 1962.
7. М. Ф. Бухина, Н. Л. Северина, Н. М. Гальперина, Высокомолек. соед. A17, 127, 1975.