

**ВЛИЯНИЕ БЫСТРО КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ДОБАВОК  
НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ЭЛАСТОМЕРОВ СХОДНОГО  
ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ**

**Бухина М.Ф., Северина Н.Л., Ревазова М.А.,  
Буканова Н.Н.**

Специальное введение зародышеобразователей — один из наиболее эффективных путей направленного изменения морфологии кристаллических структур полимеров с целью получения заданных механических свойств.

Зародышеобразующее действие твердых наполнителей разного типа было показано для многих полимерных систем [1, 2]. Кроме того, зародышами кристаллизации могут быть кристаллические полимеры, температура плавления которых выше, чем у полимера, подверженного модификации [3].

Изучение морфологии кристаллических структур эластомеров также выявило сильное зародышеобразующее действие на такие эластомеры некоторых активных наполнителей [4, 5].

Цель данной работы — исследование зародышеобразующего действия быстро кристаллизующихся полимеров в их смеси с близкими им по химическому строению медленно кристаллизующимися каучуками.

Исследовали вулканизаты на основе смесей натурального каучука и СКИ-3 с гуттаперчей, наирита Б с наиритом НП и полиуретаны СКУ-8ПГ со СКУ-8А. Содержание быстро кристаллизующихся полимеров в смеси меняли от 0 до 30 вес. ч. на 100 вес. ч. медленно кристаллизующегося эластомера.

Использование смесей такого типа уже дало возможность улучшить их эксплуатационные свойства [6, 7].

Исследование процесса кристаллизации проводили методом восстановляемости [4], плавление исследовали методом ДТА [8].

На рис. 1 представлены кинетические кривые восстановляемости  $K$  при деформации сжатия 30%. Введение быстро кристаллизующихся каучуков приводит к значительному увеличению скорости кристаллизации. Для резин из СКИ-3 и НК, для которых время индукционного периода  $\tau_{\text{инд}} > 1000$  час (рис. 1, а и б, кривые 1), введение гуттаперчи приводит к резкому сокращению  $\tau_{\text{инд}}$  (рис. 1, а и б, кривые 4, 5).

Введение небольших количеств быстро кристаллизующихся полимеров увеличивает скорость кристаллизации на начальных ее стадиях и позволяет получить на конечных стадиях кристаллизации восстановляемость  $K > 0$  (рис. 1, а, кривая 4, рис. 1, б, кривые 2, 5, рис. 1, в, кривая 3), т. е., несмотря на ускоренное образование кристаллической фазы, резины сохраняют в конце процесса кристаллизации некоторый уровень эластических свойств, что делает возможным использование их для изготовления резиновых деталей.

Используя значения времен половины кристаллизации  $\tau_{1/2}$ , полученные из кинетических кривых восстановляемости (рис. 1), строили характеристические прямые, т. е. зависимость  $\lg \tau_{1/2}$  от напряжения  $\sigma^*$  [4], позволяющие прогнозировать значения  $\tau_{1/2}$  при  $\sigma=0$ , т. е. получить время половины кристаллизации  $\tau_{1/2}$  резин в свободном состоянии. Так, для наирита Б с 30 вес.ч. наирита НП  $\tau_{1/2}=2$  года. Считая, что время окончания процесса кристаллизации  $\tau_{\infty} \approx 2,5\tau_{1/2}$ , получили для такого образца  $\tau_{\infty} = -5$  лет. За это время твердость образцов, измеренная по ТМ-2, возрастает с 30 до 76 усл. ед. Исследование плавления для всех образцов проводили также после выдержки при  $20 \pm 3^\circ$  в течение 5 лет.

\*  $\sigma$  — истинное напряжение в системе перед началом кристаллизации.

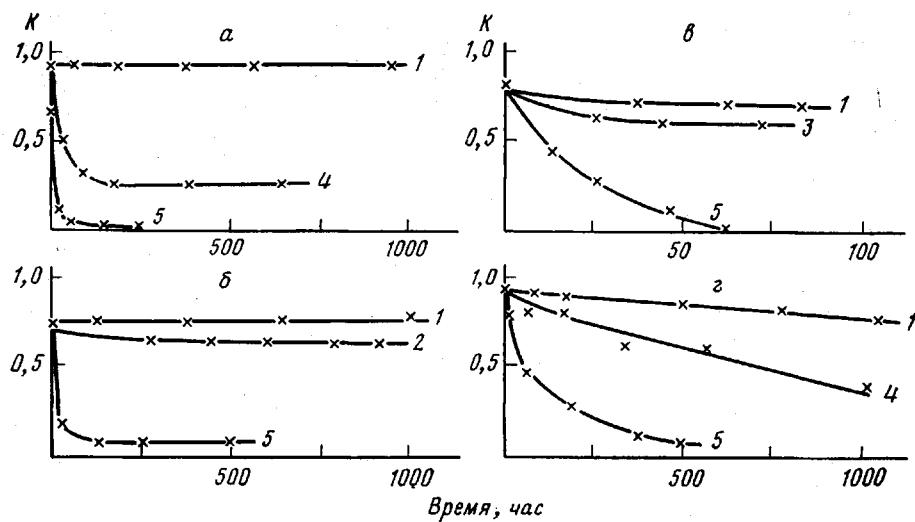


Рис. 1. Кинетические кривые восстанавливаемости вулканизатов на основе смесей каучуков, полученные при  $-10^{\circ}$  и степени сжатия 30%:

а — СКИ-3 с гуттаперчей; б — НИК с гуттаперчей; в — наирита Б с наиритом НП; г — СКУ-8ПГ со СКУ-8А. Содержание быстро кристаллизующейся добавки в %: 1 — 0, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 30

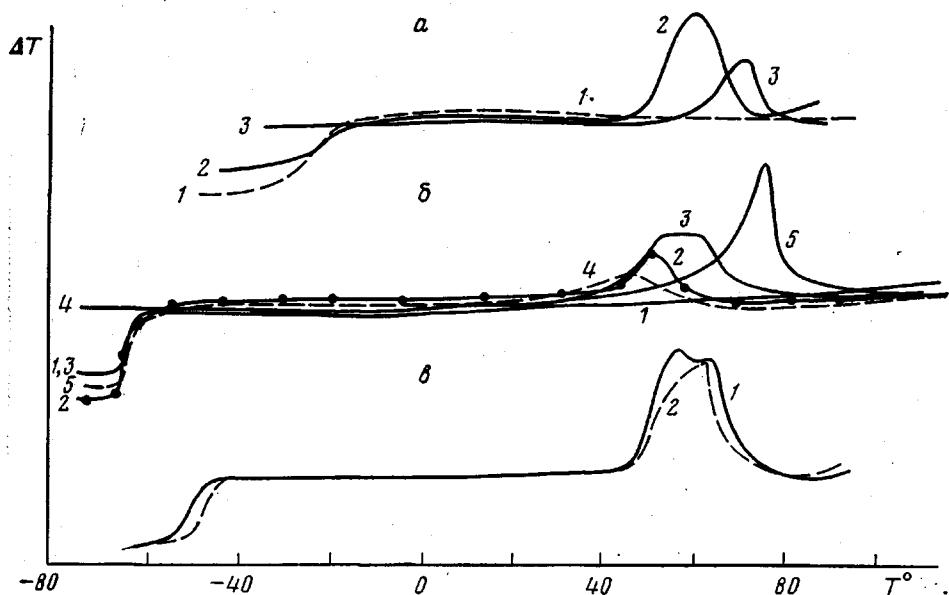


Рис. 2. Термограммы ДТА вулканизатов на основе смеси полимеров:  
а — наирита Б с различным содержанием наирита НП: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 100%; б — СКИ-3 с различным содержанием гуттаперчи: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 30, 5 — 100%; в — СКИ-3 (1) и НИК (2), содержание гуттаперчи в них — 30%. Температура кристаллизации  $20 \pm 3^{\circ}$ , время — 5 лет (для кривой 4 (б) — 1 сутки). Скорость нагревания — 2 град/мин

На рис. 2, а представлены термограммы плавления некоторых из исследованных образцов. Кривая 1 — термограмма для вулканизата на основе чистого наирита Б. На термограмме отсутствуют пики плавления, т. е. за время равное  $\tau_{\infty}$ , для резины содержащей 30 вес. ч. наирита НП, вулканизат на основе одного лишь наирита Б не кристаллизуется. Кривая 2 — термограмма плавления вулканизата на основе смеси наирита Б с 30 вес. ч. наирита НП. В этом случае навеска образца была увеличена на 30%, так что содержание наирита Б было одинаково при получении кривых 1 и 2. На кривой 2 имеется пик плавления с вершиной при температуре  $T = 51^{\circ}$

(эта температура принимается за температуру плавления  $T_{пл}$  исследуемого образца). Кривая 3 — термограмма для вулканизата на основе чистого наирита НП. Навеска образца была выбрана таким образом, чтобы содержание наирита НП было такое же, как в образце, термограмма которого представлена на кривой 2 (наирит Б+30 вес.ч. наирита НП). Термограмма содержит один пик плавления с вершиной при  $T=61^\circ$ , т. е. регулярность кристаллов, образованных при кристаллизации вулканизата на основе смеси каучуков, ниже регулярности кристаллов вулканизата наирита НП.

Сопоставление площадей пиков плавления на кривых 2 и 3 показывает, что площадь пика на кривой 2 в три раза превышает площадь пика на кривой 3, т. е. введение быстро кристаллизующегося каучука приводит к кристаллизации медленно кристаллизующегося каучука в условиях, когда он один не кристаллизовался (рис. 2, а, кривая 1). Кристаллизацию каучука наирита Б в смеси (рис. 1, в, кривая 3) подтверждает и уменьшение до нуля восстановимости, т. е. частицы быстро кристаллизующегося каучука НП служат зародышами кристаллизации для медленно кристаллизующегося наирита Б.

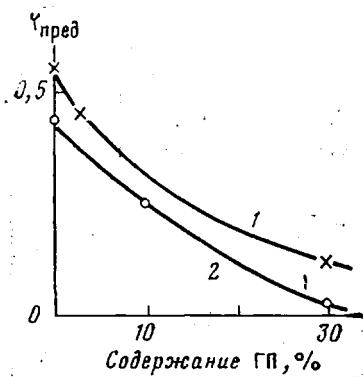


Рис. 3. Зависимость предельной степени восстановимости от содержания гуттаперчи для вулканизатов на основе НК (1) и СКИ-3 (2). Время изотермической кристаллизации 400 суток  $T=20\pm3^\circ$ ; степень сжатия 30%

Увеличение содержания гуттаперчи до 30% приводит к росту площади пика плавления (рис. 2, б, кривая 3), несмотря на то, что навеска образца была уменьшена таким образом, чтобы сохранить в образцах равное содержание быстро кристаллизующейся гуттаперчи.

Кривая 4 (рис. 2, б) — термограмма плавления вулканизата на основе смеси СКИ-3 с 30 вес. ч. гуттаперчи, но выдержанного при  $20\pm3^\circ$  в течение 1 суток. На термограмме присутствует один небольшой пик при  $T_{пл}=43^\circ$ , связанный, по-видимому с плавлением наименее регулярных кристаллов гуттаперчи. В течение длительной выдержки (изотермической кристаллизации) происходит увеличение регулярности кристаллов (переход от кривой 4 к кривым 2 и 3), но конечная регулярность кристаллов гуттаперчи в смеси со СКИ-3 не достигает регулярности кристаллов чистой гуттаперчи (рис. 2, б, кривая 5), хотя и выше, чем регулярность кристаллов СКИ-3 (равновесная температура плавления которых  $\sim 40^\circ$ ).

Таким образом, в результате кристаллизации вулканизатов на основе двух компонент — быстро кристаллизующейся и медленно кристаллизующейся — образуются кристаллы с промежуточной регулярностью.

Возникает вопрос, с чем связаны пики плавления на кривых 2, 3 (рис. 2, б): с кристаллизацией лишь гуттаперчи или с совместной кристаллизацией СКИ-3 с гуттаперчей. Прямого ответа на этот вопрос из анализа величин площади пиков плавления дать нельзя, так как площади

ников плавления на кривых 2 и 3 меньше, чем на кривой 5 для чистой гуттаперчи. Однако площадь пика на кривой 3 (для образца содержащего 30% гуттаперчи) больше, чем на кривой 2 (10% гуттаперчи), хотя количество ее в навесках было одинаково. Это может быть связано как с увеличением количества закристаллизованной гуттаперчи по мере увеличения ее содержания в смеси, так и с вовлечением в процесс кристаллизации матрицы СКИ-3. Для ответа на этот вопрос были рассмотрены величины скачка теплоемкости, связанного со стеклованием, на кривых 1 и 3, т. е. для вулканизатов на основе СКИ-3 (кривая 1) и смеси СКИ-3 с 30% гуттаперчи (кривая 3). Количество СКИ-3 в навесках этих образцов было одинаково, равными оказались и скачки теплоемкости, пропорциональные на кривых ДТА величинам  $\Delta T$ . Это свидетельствует о том, что пики плавления на кривых 2, 3 и 4 обусловлены кристаллизацией только гуттаперчи, а СКИ-3 в выбранных условиях не принимает участия в кристаллизации. В случае кристаллизации вулканизата на основе смеси НК с 30% гуттаперчи площадь пика плавления меньше, чем для аналогичного вулканизата со СКИ-3 (рис. 2, в), т. е. при введении в НК кристаллизуется меньшее количество гуттаперчи, чем при введении в СКИ-3. Об этом свидетельствуют и данные по восстановляемости. Так, для вулканизата СКИ-3, содержащего 30% гуттаперчи, при  $T=20\pm3^\circ$  и  $t=100$  суток (при деформации  $\varepsilon=30$  и 50%) восстановляемость  $K \rightarrow 0$ , а для таких же вулканизатов НК в тех же условиях  $K=0,1$ , т. е. сохраняется некоторый уровень эластических свойств. Такое различие в поведении гуттаперчи в смесях со СКИ-3 и НК наблюдается и при  $-10^\circ$  (рис. 1, б, кривая 5) и подтверждается данными рис. 3.

Таким образом в случае совместной кристаллизации двух каучуков с одинаковой кристаллографической решеткой быстро кристаллизующаяся компонента служит зародышем кристаллизации, вовлекая в кристаллизацию медленно кристаллизующийся каучук. В случае же совместной кристаллизации двух полимеров с различной кристаллографической решеткой, хотя и близких по химической структуре, кристаллизуется лишь быстро кристаллизующаяся компонента, создавая в системе жесткий каркас, который может быть достаточен для полной потери восстановляемости. Изменением дозировки быстро кристаллизующейся компоненты можно регулировать необходимый уровень сохранения эластических свойств резин.

Научно-исследовательский  
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
24 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
2. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 63.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
4. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973, стр. 140.
5. М. Ф. Бухина, А. П. Дербенева, Н. Л. Северина, В сб. Макромолекулы на границе раздела фаз, «Наукова думка», 1971, стр. 233.
6. Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина, А. М. Буканов, А. Ф. Булгакова, М. П. Фармаковская, Высокомолек. соед., Б18, 127, 1976.
7. Н. Н. Буканова, М. Ф. Бухина, Г. М. Костенкова, Н. Л. Северина, В сб. Радикационная стойкость полимеров, Москва, ЦНИИТЭНЕФТЕХим, 1978, стр. 46.
8. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 6, 48.