

УДК 541.64:539(2+3)

**ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ СТРУКТУРЫ
ВУЛКАНИЗАТОВ БУТИЛКАУЧУКА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ**

Трапезников А. А., Толстоган Л. П.

Изучали предельные значения высокозластической деформации $\gamma_e \text{ макс}$ и прочность структуры вулканизованных растворов бутилкаучука в трансформаторном масле при 20–80°. С уменьшением плотности сетки $\gamma_e \text{ макс}$ возрастает, причем она также зависит от скорости деформации. При повышении температуры $\gamma_e \text{ макс}$ убывает, особенно при увеличении плотности сетки. Зависимости $\lg P_r$ от $1/T$ выражаются прямыми, сходящимися в точке стекловязания. Зависимость наибольших величин $\gamma_e \text{ макс}^*$ от логарифма скорости деформации выражается ломаными прямыми и проходит через максимум, который линейно убывает в зависимости от концентрации вулканизующего агента. Вычислили величину статистического сегмента, который для всех случаев, кроме наиболее плотной сетки, оказался равным двум.

Высокоэластические деформации и их предельные значения — более чувствительные характеристики структуры материала, чем прочность и разрывные деформации. Особенно важна их температурная зависимость, характеризующая влияние межмолекулярного взаимодействия на свойства вулканизатов [1].

В настоящей работе изучали зависимость упругих деформаций γ_e (в отн. ед.) от заданной деформации γ и прочности структуры для вулканизатов I–V, описанных в работах [1, 2], в интервале 20–80° при скорости деформации $\dot{\gamma}=1,25 \text{ с}^{-1}$.

На рис. 1 показаны зависимости $\gamma_e(\gamma)$ для образцов I и V, полученные с помощью эласторелаксометра [3]. Видно, что все кривые проходят через максимум $\gamma_e \text{ макс}$ при $\gamma=\gamma_m$. При понижении температуры от 80 до 20° $\gamma_e \text{ макс}$ и γ_m возрастают. Ярко выражено отличие наиболее плотно спитого образца I от образца V, имеющего наиболее редкую сетку. Для образца I абсолютные величины $\gamma_e \text{ макс}$ и γ_m невелики и сильно уменьшаются в интервале температур 20–80°, тогда как для образца V величины $\gamma_e \text{ макс}$ и γ_m в 2–4 раза больше и практически не зависят от температуры. Ниже приведены значения предельной упругой деформации $\gamma_e \text{ макс}$ (в отн. ед.) в зависимости от введенного вулканизующего агента $[\text{MnO}_2]$ для 20 и 80°.

$[\text{MnO}_2]$	1,0	1,9	2,6	3,0	3,8
$\gamma_e \text{ макс}$ при 20°	24,0	17,5	12,0	11,0	10,0
$\gamma_e \text{ макс}$ при 80°	23,5	15,0	9,3	7,0	3,7

Видно, что для малой плотности сетки при двух температурах величины $\gamma_e \text{ макс}$ почти совпадают. Уменьшение $\gamma_e \text{ макс}$ объясняется уменьшением длины отрезка цепи между узлами сетки. Химические поперечные сшивки расположены достаточно редко, поэтому участки цепей могут принимать равновесную свернутую конфигурацию. Такие прочные узлы препятствуют соскальзыванию цепей друг относительно друга, т. е. текению. Именно поэтому все начальные участки кривой $\gamma_e(\gamma)$ представляют собой прямые линии, проходящие под углом 45°, т. е. $\gamma_e=\gamma$ и вся заданная деформация оказывается упругой. Весьма интересна температурная зависимость $\gamma_e \text{ макс}$ и γ_m . В работе [3] по температурной зависи-

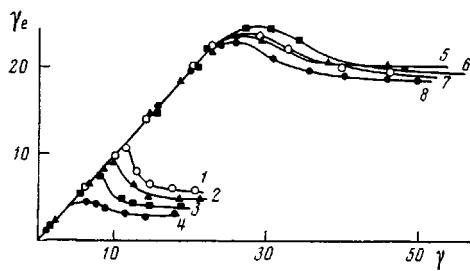


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость γ_e от γ при разных температурах для образцов I (1–4) и V (5–8). $T=20$ (1, 5), 40 (2, 6), 60 (3, 7) и 80° (4, 8)

Рис. 2. Зависимость упругой деформации γ_e от γ для образца II при 80° при скоростях деформации 1, 3 (1), 62 (2) и 148 см^{-1} (3)

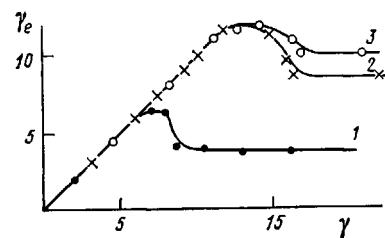


Рис. 2

ности раствора НК в декалине было найдено, что увеличение $\gamma_{e\max}$ с понижением температуры до -25° связано с увеличением количества временных узлов, образованных межмолекулярными связями, вплоть до образования кристаллитов, препятствующих релаксации.

Для исследованных вулканизатов имеется не зависящее от температуры количество прочных химических связей, которые определяют величину $\gamma_{e\max}$. Поэтому снижение $\gamma_{e\max}$ при повышении температуры t может быть следствием повышения скорости релаксации. Было исследовано влияние скорости деформирования при наибольшей температуре 80° для образца II. Из рис. 2 видно, что при увеличении γ от 13 до 62 и далее до 148 см^{-1} $\gamma_{e\max}$ увеличивается в ~ 2 раза. Следовательно, разрыв цепей при переходе через $\gamma_{e\max}$ не может быть единственной причиной снижения $\gamma_{e\max}$. Очевидно, особенности структуры вулканизатов и их механическое поведение являются более сложными и неоднозначными.

На рис. 3 представлена зависимость $\gamma_{e\max}$ от температуры для всех пяти исследованных образцов. Видно, что наклон кривых $\gamma_{e\max}(t)$ постепенно увеличивается от более слабых к более сильно сшитым образцам. Это можно объяснить, привлекая представления, развитые в работе [4], о наборе элементов структуры, обладающих различными критическими упругими деформациями γ_{ki} и временами релаксации Φ_i , согласно которым в первую очередь разрываются связи с меньшим γ_{ki} и с наибольшими Φ_i , т. е. наиболее жесткие связи. По мере возрастания деформации разрушаются связи с большими γ_{ki} и с меньшими Φ_i , т. е. более гибкие связи.

Рассмотрим теперь особенности поведения исследованных вулканизатов. Для наиболее слабо сшитого образца V длина участков цепей между узлами сетки велика. Но одновременно существуют и более короткие жесткие связи вследствие неравномерного распределения поперечных связей вдоль цепи, а также из-за особенностей вулканизации в присутствии растворителя. Известно [5, 6], что предельные обратимые деформации обусловлены наиболее длинными связями, обладающими большими скоростями релаксации. Поскольку разрыв коротких связей происходит до достижения $\gamma_{e\max}$ и γ_m , а длинные связи менее чувствительны к температуре, это и обуславливает слабую температурную зависимость $\gamma_{e\max}$ вулканизата V. Для вулканизата I набор связей значительно более узкий. Участки цепей между узлами в ~ 4 раза короче. Количество коротких жестких элементов структуры значительно больше. При повышении температуры, несмотря на разрыв части связей до $\gamma_{e\max}$, остается некоторое количество коротких связей, что и определяет резкую зависимость $\gamma_{e\max}$ от температуры.

Зависимость прочности структуры P_r от t выражается другими закономерностями. На рис. 4 показана зависимость P_r от t для пяти исследованных вулканизатов в координатах $\lg P_r$ от $1/T$. Видно, что с ростом густоты сетки от образца V к образцу II возрастает величина P_r , что

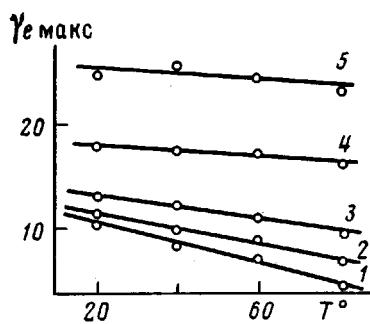


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость максимальной упругой деформации $\gamma_{e \max}$ для вулканизатов I (1), II (2), III (3), IV (4) и V (5) при $\dot{\gamma}=1,25 \text{ c}^{-1}$

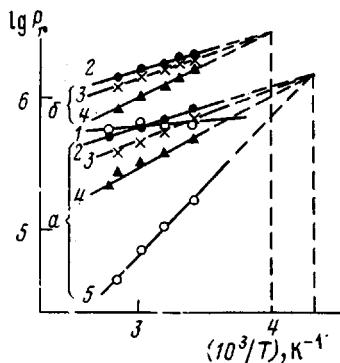


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg P_r$ от $1/T$ для систем I–V при $\dot{\gamma}=1,25$ (а) и 78 c^{-1} (б) для образцов I (1), II (2), III (3), IV (4) и V (5)

связано с увеличением концентрации узлов. В то же время из рис. 4 видно, что для образца I величина P_r остается практически постоянной при разных t . Для других образцов величина P_r увеличивается при уменьшении t , и степень этого эффекта зависит от густоты сетки поперечных связей. Интересно, что для температурной зависимости P_r наблюдается закономерность, обратная изменению $\gamma_{e \max}$ с t . В то время как с ростом густоты сетки наклон графика $\gamma_{e \max}$ увеличивается, наклон кривой P_r уменьшается. Вероятно, это объясняется тем, что максимумы $\gamma_{e \max}$ и P_r определяются различным набором элементов структуры. Значительная часть напряжения сдвига при исходной деформации приходится на наиболее короткие медленно релаксирующие связи. Для образца I характерен узкий набор коротких связей, для разрыва которых требуется сравнительно высокое напряжение.

Известно [7, 8], что температурная зависимость прочности каучука в некотором температурном интервале описывается уравнением Аррениуса. В этом случае наклон кривой $\lg P_r(1/T)$ соответствует энергии активации разрыва полимерной системы. Из рис. 4 видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые линии, из наклона которых вычислена энергия активации разрыва E . При этом были получены следующие значения E (в кДж/моль):

Образец	I	II	III	IV	V
E для $\dot{\gamma}=1,25 \text{ c}^{-1}$	1,779	5,856	7,53	10,46	21,75
E для $\dot{\gamma}=78 \text{ c}^{-1}$	—	5,648	6,694	9,22	—

Видно, что значения E закономерно уменьшаются с увеличением плотности сетки. Это показывает, что вулканизат, состоящий из наиболее коротких цепочек с наибольшей прочностью, характеризуется наименьшей величиной E . В то же время наибольшая величина E указывает на возможность ориентации более длинных цепей.

Из рис. 4 следует, что все кривые, полученные при одной $\dot{\gamma}$, пересекаются в одной точке, соответствующей определенной температуре. Эту температуру можно считать температурой стеклования T_c . Найденное значение T_c для $\dot{\gamma}=1,25 \text{ c}^{-1}$ составляет -45° , для $\dot{\gamma}=78 \text{ c}^{-1}$, $T_c=-25^\circ$. Более высокое значение T_c для большей $\dot{\gamma}$ вполне разумно [9]. Для бутылкаучука $T_c=-70^\circ$ [10], для его растворов она должна быть более низкой, в то время как температура застывания трансформаторного масла составляет -48° . Таким образом, оба найденные нами значения T_c для двух $\dot{\gamma}$ вполне приемлемы.

Зависимость высокоэластических деформаций от $\dot{\gamma}$ была исследована при 20° в интервале $\dot{\gamma}=1,2-200 \text{ c}^{-1}$. Было найдено, что $\gamma_{e \max}$, а также γ_m возрастают с увеличением $\dot{\gamma}$, что особенно отчетливо видно из кривых

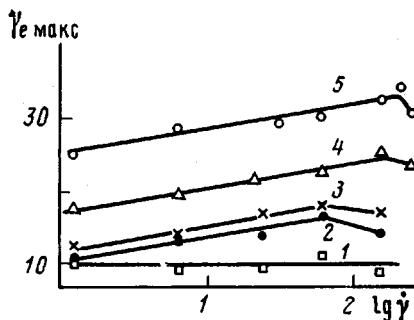


Рис. 5

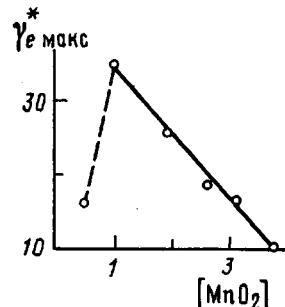


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость максимальной упругой деформации $\gamma_e \text{ макс.}$ от логарифма скорости деформации для образцов I (1), II (2), III (3), IV (4) и V (5) при 20°

Рис. 6. Зависимость наибольшей упругой деформации $\gamma_e \text{ макс.}^*$ от концентрации вулканизующего агента, выраженной в г/100 г каучука

рис. 5, где представлены данные для пяти исследованных вулканизатов. Видно, что $\gamma_e \text{ макс.}$ увеличивается линейно с $\lg \dot{\gamma}$ и что при высоких $\dot{\gamma}$, характерных для каждой системы, $\gamma_e \text{ макс.}$ начинает убывать. Соответствующая $\dot{\gamma}$ зависит от густоты сетки и понижается тем сильнее, чем выше плотность сетки. По-видимому, падение $\gamma_e \text{ макс.}$ при высоких $\dot{\gamma}$ – следствие преждевременного разрыва предельно растянутых наиболее длинных элементов структуры. Поэтому максимальная величина $\gamma_e \text{ макс.}$ определяет ее предельную максимально возможную растяжимость $\gamma_e^* \text{ макс.}$. Так, для образца I она составляет 10, для образца V – 34,6. Большая величина $\gamma_e \text{ макс.}$ определяется большей длиной отрезка цепи между узлами (для нее $M_c = 1,1 \cdot 10^5$). Независимость $\gamma_e \text{ макс.}$ от $\dot{\gamma}$ для образца I несколько выпадает из общей схемы, что можно отнести к особенностям структуры этого вулканизата.

На рис. 6 приведена зависимость $\gamma_e^* \text{ макс.}$ от количества вулканизующего агента, построенная по данным рис. 5. Для пяти вулканизатов эта зависимость практически линейна, $\gamma_e^* \text{ макс.}$ падает с увеличением плотности сетки. Для образца VI (он был приготовлен с 0,5 г MnO_2) не имеющего сплошной трехмерной сетки, величина $\gamma_e^* \text{ макс.}$ сильно понижена. Следовательно, условием получения больших высокоэластических деформаций является наличие прочных поперечных швиков. При большей концентрации участки цепей становятся более короткими, что способствует уменьшению упругой деформации. Эта зависимость упругих свойств от плотности сетки является общей, характерной для всех вулканизатов.

Зависимость P_r от $\lg \dot{\gamma}$ выражается кривыми линиями с максимумом, положение которого сдвигается в сторону более высоких значений $\lg \dot{\gamma}$; максимум понижается при уменьшении плотности сетки для вулканизатов II–V. Максимум для образца I выпадает из указанной зависимости, он лежит между максимумами для вулканизатов III и IV. Образец I обладает жесткой структурой с узким набором связей.

Знание величин предельной растяжимости сеток и значений их равновесного модуля дает ценную информацию относительно жесткости цепи вулканизатов. Жесткость цепи можно характеризовать величиной статистического сегмента. В теории высокоэластичности он определяется как гипотетическая единица полимерной цепи. Обозначим через z количество мономерных звеньев, входящих в статистический сегмент. Большие величины z характеризуют цепь как жесткую. По литературным данным, z для большинства каучуков равно 2–4 [11, 12]. Исключение составляет только ПИБ и бутилкаучук. По данным разных авторов, для них z составляет от 12 до 23 единиц, что свидетельствует о сравнительно большой жесткости этих полимеров. Это можно объяснить тем, что данные каучуки практически не содержат двойных связей (всего 1–3% в бутилкаучуке), уменьшающих потенциальный барьер вращения.

Таблица 1

Величины статистического сегмента

Вулкани- зат	$M_c \cdot 10^{-4}$	$\gamma_e^* \text{ макс}$	z	Вулкани- зат	$M_c \cdot 10^{-4}$	$\gamma_e^* \text{ макс}$	z
I	2,87	10,0	5,0	IV	8,67	25,4	2,4
II	2,97	16,4	2,0	V	11,1	34,6	1,8
III	3,53	18,2	1,9				

Способ оценки z основан на теории высокоэластичности. Согласно Флори [13] и Трелоару [14], предельная растяжимость цепей $\gamma_e^* \text{ макс}$ является функцией числа сегментов между поперечными сшивками

$$\gamma_{e \text{ макс}} = \sqrt{n} \quad (1)$$

Предполагая, что цепи полимера мало разветвлены, количество сегментов рассчитывается как

$$n = \frac{M_c}{m'}, \quad (2)$$

где m' — ММ статистического сегмента. Из формул (1) и (2) получаем

$$m' = \frac{M_c}{(\gamma_e^* \text{ макс})^2} \quad (3)$$

Пусть ММ мономерного звена m , тогда, учитывая, что $z = m'/m$, получим формулу для расчета величины статистического сегмента

$$z = \frac{M_c}{(\gamma_e^* \text{ макс})^2 m} \quad (4)$$

Отметим, что M_c и $\gamma_e^* \text{ макс}$ определяются экспериментально, величина ММ мономерного звена бутилкаучука равна 56, для расчета z были взяты значения $\gamma_e^* \text{ макс}$ по данным рис. 5, M_c — из данных по набуханию. Из всех указанных величин находим z , приведенные в табл. 1.

Таким образом, для всех вулканизаторов, кроме самого плотно сшитого образца I, z приблизительно одинакова и в среднем равна 2,0, т. е. в статистический сегмент входят два мономерных звена. Следовательно, цепи бутилкаучука, даже будучи сшитыми в трехмерную сетку, оказываются скрученными. Найденная величина $z=12$ не согласуется с полученными другими авторами значениями z для вулканизаторов в блоке. В работе [15] также отмечали, что это значение z не соответствует результатам вискозиметрических измерений разбавленных растворов бутилкаучука в θ -растворителе. По-видимому, это расхождение не случайно. Цепи бутилкаучука в растворителях принимают свернутую конформацию и являются клубкообразными. Происходящая затем вулканизация не нарушает их равновесной структуры.

Величина $z=5,0$ для образца I при достаточном количестве вулканизующего агента показывает, что цепи несколько распрямлены, находятся в напряженном состоянии. Это объясняет весь комплекс свойств образца I, их пониженную прочность по сравнению с другими образцами, особенности временной и температурной зависимостей упругих деформаций, большой вклад энергетической составляющей, уменьшение энтропийной составляющей равновесного напряжения по сравнению с системой II.

Процесс движения внутреннего цилиндра прибора после его освобождения характеризует кинетику исчезновения высокоэластической деформации. Это движение вызывается сокращением полимерных цепей, стремящихся принять равновесную конформацию. Выяснено, что при небольших значениях γ , т. е. при $\gamma < \gamma_L$, происходит почти мгновенное достижение равновесной деформации. По мере увеличения заданной дефор-

Таблица 2

Зависимость времен релаксации от величины деформации и температуры для образцов с разной плотностью сетки

γ	T°	ϑ_0/ϑ_K для вулканизатов		
		II	IV	V
γ_r	20	29/51	24,7/167	3,5/142
γ_r	20	4,0/9,5	3,5/5,3	5,4/37,5
$\gamma_r/2$	80	17,4/39,1	6,6/146	3,65/106

мации γ до γ_e и особенно до $\gamma > \gamma_m$ имеет место частичное разрушение связей, и при этом увеличивается время достижения равновесной деформации. Например, для образца II $\gamma_{e\max}$ достигается практически мгновенно, для образца V время достижения $\gamma_{e\max}$ составляет 10–15 мин. При деформации $\gamma = \gamma_r$ для каждой системы в зависимости от плотности сетки время достижения равновесной деформации резко растет. Полученные в данной работе результаты качественно аналогичны наблюдавшимся в работе [16].

Релаксацию напряжения изучали при $\gamma = \text{const}$ после прекращения течения, а времена релаксации ϑ оценивали как $\lg P/P_0 = f(\tau)$, где τ – время. При выражении этой зависимости прямой линией в соответствии с уравнением Максвелла вычисляли времена релаксации ϑ . Для трех образцов были получены значения ϑ_0 и ϑ_K для двух значений γ и для двух температур (табл. 2).

Начальные значения ϑ_0 во всех случаях были значительно меньше, чем ϑ_K , вычисляемые по линейным участкам. При больших значениях γ наблюдаются меньшие величины ϑ , а большие температуры приводят к меньшим значениям ϑ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Толстоган Л. П., Трапезников А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1587.
2. Толстоган Л. П., Ассонова Т. В., Трапезников А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 1. С. 62.
3. Трапезников А. А. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 6. С. 811.
4. Трапезников А. А. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 102. № 6. С. 1177.
5. Трапезников А. А., Ассонова Т. В. // Коллоид. журн., 1958. Т. 20. № 3. С. 398.
6. Трапезников А. А. // Коллоид. журн. 1958. Т. 20. № 4. С. 476.
7. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1968.
8. Takashi M., Kunio T. // Bull. GSME. 1969. V. 12. № 49. Р. 19.
9. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967.
10. Краснощекова Н. А., Зайдес А. Л. // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. № 4. С. 533.
11. Stein A. S., Tobolsky A. V. // J. Polymer Sci. 1953. V. 11. Р. 285.
12. Fuzukawa G., Yamashita S., Kotani T., Kawashima M. // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V. 13. Р. 2327.
13. Flory P. J., Rehner G. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. Р. 512.
14. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., 1953.
15. Treloar L. // Trans. Faraday Soc. 1943. V. 55. Р. 109; Rubber Chem. and Technol. 1944. V. 17. Р. 779.
16. Трапезников А. А., Ассонова Т. В. // Коллоид. журн. 1964. Т. 26. № 5. С. 617.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
3.II.1987

HIGH ELASTICITY AND STRENGTH OF STRUCTURE OF BUTYL RUBBER VULCANIZATES AT VARIOUS TEMPERATURES

Trapeznikov A. A., Tolstogan L. P.

S u m m a r y

The limit values of high-elastic strain $\gamma_{e\max}$ and strength of structure of crosslinked solutions of butyl rubber in transformer oil at 20–80° have been studied. A decrease of the network density is accompanied by increase of $\gamma_{e\max}$ dependent on the deformation rate. An increase of temperature is accompanied by decrease of $\gamma_{e\max}$. The dependences of $\lg P_r$ on $1/T$ are straight lines converging in T_g . The dependence of $\gamma_{e\max}$ on the \lg of the deformation rate is also the straight line and is related with the concentration of the crosslinking agent. The value of the statistical segment has been calculated being equal to 2 for all cases except the most dense network.