

© 1989 Л. П. Семенова, Л. С. Присе, А. Г. Шумская

О КОГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИИЗОПРЕНОВ И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Калориметрическим методом исследована ориентационная (в процессе непрерывной деформации) кристаллизация невулканизованных наполненных техническим углеродом смесей на основе синтетических полизопренов и НК. Термовые эффекты кристаллизации при деформации <500% обнаружены только в смеси на основе НК. Это свидетельствует о вкладе кристаллизации НК в прочность его смесей, в то время как для модифицированного полизопрена прочность смесей определяется повышенным взаимодействием каучука с техническим углеродом.

Низкая когезионная прочность (прочность при растяжении) невулканизованных наполненных техническим углеродом (ТХУ) смесей на основе СКИ по сравнению со смесями на основе НК является существенным их недостатком, препятствующим проведению технологических операций сборки резиновых изделий, затрудняющим крепление резины к металлокорду, приготовление kleев из синтетических полизопренов. Частичное устранение этого недостатка достигается путем химической модификации — введение в полимерную цепь СКИ полярных функциональных групп в процессе получения каучука [1–3] или на стадии изготовления резиновых смесей [4].

Повышение когезионной прочности наполненных смесей, модифицированных СКИ, объясняли в литературе увеличением межмолекулярного взаимодействия и вязкости, усиливанием взаимодействия с наполнителем вследствие образования химических и адсорбционных связей и, как следствие этого, развитием ориентации и кристаллизации каучуков в процессе деформации. Такой вывод сделан на основании рентгенографических исследований смесей натурального и модифицированных различными способами СКИ, показавших наличие кристаллических рефлексов на рентгенограммах образцов, растянутых до определенной степени (от 200 до 600%), в то время как в смеси на основе каучука СКИ-3 кристаллизация не наблюдается [3, 4]. Кроме того, типичным признаком развития кристаллизации в процессе деформации смесей на основе модифицированных СКИ считают форму кривых напряжение — деформация, которая аналогична кривой для смесей НК и характеризуется резким возрастанием напряжения при растяжении более чем на 200% [1, 2, 5].

Однако, поскольку рентгенографические данные получены после выдержки образцов в растянутом состоянии в течение некоторого времени [3, 4, 6], эти данные представляются недостаточно корректными для установления корреляции между прочностными свойствами и кристаллизацией. Кристаллизация полимеров под напряжением, как известно, процесс, быстро развивающийся во времени, поэтому принципиально важным является ее изучение с помощью методов, разработанных для неравновесных условий деформации.

В настоящей работе изложены результаты одновременного (в ходе растяжения) измерения напряжения и кристаллизации образцов невулканизованных наполненных ТХУ смесей на основе НК и промышленных СКИ: СКИ-3 и СКИ-3-01 (СКИ-3, модифицированный 0,3% *n*-нитрозодифениламина). Для обнаружения кристаллизации использовали калориметрический метод, основанный на измерении температуры деформированных образцов, ранее применяющийся для исследования кристаллизации вулканизатов [7, 8].

Известно, что растяжение резин сопровождается их разогревом (эффект Джоуля — Гофа). Для некристаллизующихся образцов вследствие

энтропийной природы упругости резин вся работа внешних сил W переходит в тепло Q_w

$$W = Q_w, \quad (1)$$

что было подтверждено экспериментально [8].

В случае кристаллизации в ходе деформации происходит дополнительное тепловыделение и общее количество тепла, выделившегося в системе, выражается как

$$Q = Q_w + Q_{kp} \quad (2)$$

Оно может быть определено по измеренному повышению температуры образца ΔT :

$$\bar{Q} = C_p \Delta T(\varepsilon), \quad (3)$$

где C_p – объемная теплоемкость каучука.

Количество тепла, выделившегося вследствие работы деформации, может быть рассчитано из диаграммы напряжение – деформация

$$Q_w = \int_0^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4)$$

Из формул (3) и (4) находится теплота кристаллизации

$$Q_{kp} = C_p \Delta T(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5)$$

К сожалению, не представляется возможным с большой точностью рассчитать степень кристалличности каучука из теплового эффекта кристаллизации, поскольку для этого необходимо знать удельную теплоту кристаллизации, которая зависит от степени растяжения и ряда других факторов.

Кроме кристаллизации при деформации наполненных систем может также иметь место частичная десорбция каучука с поверхности частиц ТХУ, что сопровождается положительным тепловым эффектом. Для проверки данного положения было исследовано поведение наполненной ТХУ смеси на основе некристаллизующегося каучука СКМС-30АРК. В пределах точности измерения для этой системы $Q = W$. По-видимому, упомянутый эффект много меньше основного, связанного с энтропийной природой упругости, и поэтому не обнаруживается в проведенных опытах.

Эксперимент проводили на разрывной машине «Инстрон-1122». Составы исследованных образцов А, Б, В и Г следующие. Основу (100 вес. ч.) в смесях А и Б составлял НК, в смеси В СКИ-3 и в смеси Г СКИ-3-01. На 100 вес. ч. каучука приходилось 2,0 вес. ч. стеариновой кислоты; 5,0 вес. ч. окиси цинка; 0,7 вес. ч. сульфенамида Ц; 2,0 вес. ч. серы. ТХУ в смеси А не было, а в смесях Б, В, Г – 50 вес. ч.

Образцы растягивали при комнатной температуре со скоростью 200 мм/мин. Одновременно производили измерение напряжения и температуры образца, для чего записывали диаграммы напряжение – деформация $\sigma - \varepsilon$ и увеличение температуры образца – деформация $\Delta T - \varepsilon$.

Регистрацию ΔT осуществляли посредством пяти последовательно соединенных медь-константанных термопар толщиной 0,1 мм, вводимых в середину массивных образцов резиновых смесей ($1,2 \times 1,4 \times 14,0$ см; размер рабочего участка 5,0 см). Термопары через усилитель Ф-359 подключались к автоматическому самописцу КСП-4. Из диаграммы $\sigma - \varepsilon$ по формуле (4) рассчитывали теплоту, выделившуюся за счет работы деформации Q_w , а из измеренных значений ΔT по формуле (3) – общую теплоту.

Испытания массивных образцов вследствие относительно низкой температуропроводности резин позволяют поддерживать адиабатические условия эксперимента вплоть до $\varepsilon = 500\%$. Абсолютная точность в определении ΔT пятью термопарами составляла $0,005^\circ$. Потеря тепла в окру-

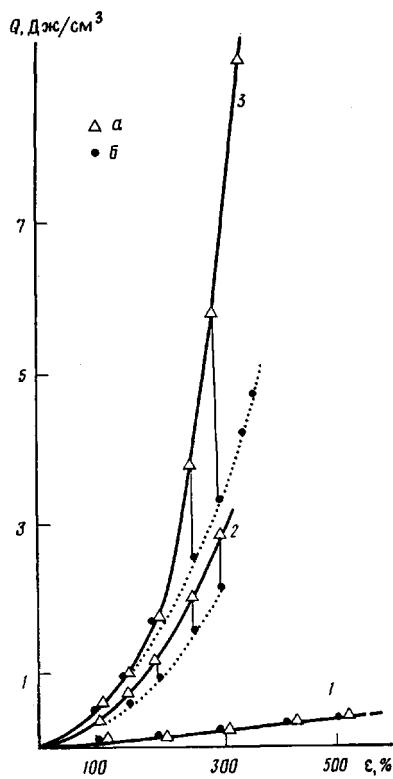


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости общего количества теплоты, выделившейся в образце (а), и теплоты работы деформации (б) от степени растяжения для смеси А (1), смеси Б (2) и ненаполненного вулканизата НК на основе смеси А (3)

Рис. 2. Зависимости общего количества теплоты, выделившейся в образце (а), и теплоты работы деформации (б) от степени растяжения для смеси В (1) и смеси Г (2)

Рис. 3. Зависимости $\sigma - \epsilon$ для смеси В (1), смеси Г (2) и смеси Б (3)

жающую среду при конечных деформациях не превышали 0,08 Дж/см³, что было рассчитано в опытах на наполненной смеси некристаллизующегося каучука СКМС-30АРК. Это вносило в определения тепловых эффектов в зависимости от их абсолютных величин относительную ошибку в пределах от 5 до 15 %.

Тепловые эффекты в наполненных резиновых смесях на основе исследованных каучуков начинают проявляться при удлинениях $\sim 50\%$ и возрастают с деформацией образца. Максимальные тепловые эффекты, развивающиеся в смесях при $\epsilon=500\%$, лежат в пределах 0,6–3,3 Дж/см³ (соответствующие повышения температуры образцов 0,30–1,83°), что существенно ниже значений, измеренных для вулканизатов [9].

При деформации ненаполненной смеси на основе НК (смесь А) кристаллизация каучука не обнаружена; образцы смеси не разрывались до $\epsilon=500\%$ и во всем этом диапазоне $Q_w=Q$ (рис. 1, кривая 1). Известно, что НК является природным модифицированным полимером, имеющим в своем составе полярные белковые фрагменты, в связи с чем в нем осуществляется более сильное межмолекулярное взаимодействие по сравнению со СКИ. Однако межмолекулярное взаимодействие оказывается в данном случае недостаточным для образования стабильной сетки, препятствующей проскальзыванию цепей и способствующей развитию кристаллизации.

Образование химических поперечных сшивок в ненаполненной смеси НК (смесь А) путем вулканизации в течение 30 мин при 143° вызвало

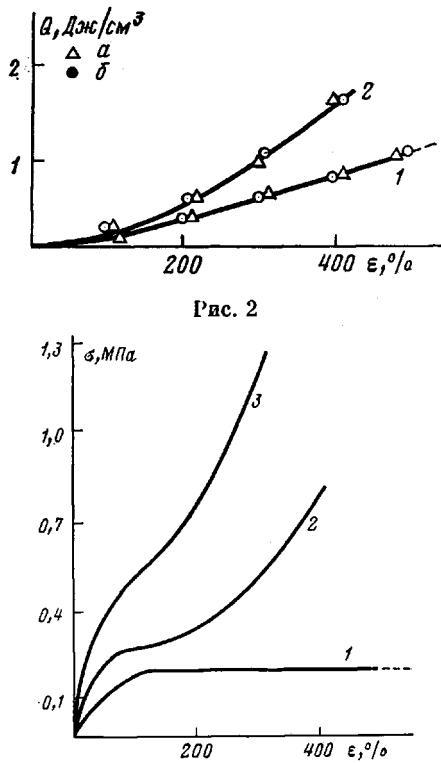


Рис. 2

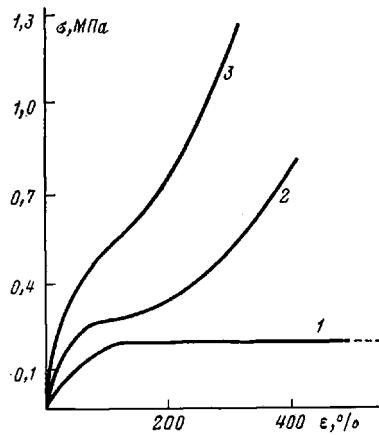


Рис. 3

кристаллизацию деформируемого вулканизата после 200% удлинения (рис. 1, кривая 3). При разрывном удлинении вулканизата (350%) температура повышалась на 5,5°, максимальный тепловой эффект кристаллизации составлял 5,46 Дж/см³.

При растяжении наполненной смеси НК (смесь Б) равенство Q и Q_w наблюдали только до $\epsilon=100\%$, затем $Q>Q_w$ и также обнаружилась теплота кристаллизации. При разрывном удлинении смеси (320%) повышение температуры составило 1,83°, тепловой эффект кристаллизации 0,84 Дж/см³ (рис. 1, кривая 2). Таким образом, уровень межмолекулярного взаимодействия в системе НК+ТХУ обеспечивает необходимые условия для развития ориентационной кристаллизации без образования химических сшивок. Сопоставление тепловых эффектов кристаллизации в ненаполненном вулканизате НК и его смеси с ТХУ показало, что в вулканизате процесс кристаллизации начался позднее, но протекал с большей скоростью, чем в наполненной смеси (рис. 1, кривые 2 и 3).

При деформации наполненных ТХУ смесей обоих полизопренов СКИ-3 и СКИ-3-01 (смеси В и Г) до $\epsilon=500$ и 400% соответственно тепловые эффекты кристаллизации не обнаружены. Как видно из рис. 2, до указанных деформаций $Q_w=Q$; это свидетельствует о том, что измеренное тепло выделяется в смесях данных каучуков только за счет работы деформации. При этом значения работы деформации в смеси на основе каучука СКИ-3-01 при $\epsilon>100\%$ значительно выше, чем в смеси на основе СКИ-3 из-за более высокого межмолекулярного взаимодействия.

На рис. 3 приведены зависимости $\sigma-\epsilon$ для невулканизированных смесей НК, СКИ-3, СКИ-3-01. Сопоставление их с тепловыми эффектами деформации смесей (рис. 1 и 2) показывает, что для смеси НК+ТХУ участок вторичного возрастания напряжения наблюдается при несколько большем удлинении (>160%), чем начинается кристаллизация НК (100%), а на участке вторичного возрастания напряжения смеси СКИ-3-01 не развивается ориентационная кристаллизация каучука. Другими словами, вторичное возрастание напряжения на кривых $\sigma-\epsilon$ для смесей на основе НК и СКИ-3-01 вызвано разными причинами и вид кривой $\sigma-\epsilon$ не является однозначным показателем развития кристаллизации.

Таким образом, высокие значения когезионной прочности модифицированного каучука СКИ-3-01 достигаются только вследствие более высокого межмолекулярного взаимодействия этого каучука и его повышенного взаимодействия с ТХУ, как это было отмечено ранее [2]. Вместе с тем данные по изучению деформации смесей на основе НК свидетельствуют о действительном вкладе кристаллизации в прочность смесей этого каучука.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эстрин А. С., Коган Л. М., Кроль В. А. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. 2-е изд., перераб. Л., 1983. С. 180.
2. Полуэктова Л. Е., Масагутова Л. В., Сапронов В. А., Лыкин А. С., Евстратов В. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 1930.
3. Курлянд С. К., Марей А. И. Физические свойства эластомеров/Под ред. Марея А. И. Л., 1975. С. 48.
4. Кокурина Н. А., Шварц А. Г., Делекторский А. А., Шкларук Б. Ф. // Каучук и резина. 1986. № 1. С. 20.
5. Гречановский В. Н., Иванова Л. С., Поддубный И. Я. // Каучук и резина. 1973. № 4. С. 9.
6. Курлянд С. К., Цыпкина И. М., Ковалев Н. Ф., Марей А. И. // Каучук и резина. 1977. № 6. С. 10.
7. Жбаков Б. И., Резниковский М. М. // Каучук и резина. 1969. № 7. С. 14.
8. Ботинов М. П., Кувшинский Е. В. // Журн. техн. химии. 1955. Т. 25. № 12. С. 2157; 1957. № 10. С. 2303, 2307.
9. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., 1953. С. 39.