

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. С. А. Першин, А. Н. Крючков, Э. В. Прут,
М. Н. Хотимский, С. Х. Маткаимов

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРЕДЕЛЬНЫЕ ДЕФОРМАТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БУТАДИЕНОВОГО И ИЗОПРЕНОВОГО ЭЛАСТОМЕРОВ

На примере перекисных вулканизатов стереорегулярных изопренового (СКИ-3) и бутадиенового (СКД) каучуков с различными плотностями поперечных связей исследовано влияние температуры на относительное удлинение и напряжение при разрыве, ударную работу деформирования и эффективную энергию активации. Предполагается, что с повышением температуры на предельные деформативные характеристики начинают оказывать заметное влияние топологические дефекты сетки.

Несмотря на значительное число исследований деформативных свойств эластомеров, достаточно четких представлений о природе наблюдаемых явлений до настоящего времени нет. Так, авторы работы [1] пытаются дать молекулярную интерпретацию коэффициентов C_1 и C_2 в уравнении Муни – Ривлина, часто используемого для описания деформативных свойств эластомеров. Кроме того, в большинстве исследований анализируют лишь предел прочности при растяжении, тогда как зависимости относительного удлинения при разрыве от различных параметров (структурь, условий растяжения) изучены недостаточно.

Поэтому в настоящей работе исследовали влияние концентраций поперечных связей на предельные деформативные характеристики вулканизованных *цис*-1,4-бутадиенового (I) и *цис*-1,4-изопренового (II) эластомеров. Растяжение проводили при различных температурах. Выбор данных эластомеров обусловлен тем, что при растяжении соединение I не кристаллизуется, а соединение II кристаллизуется [2].

Вулканизацию эластомеров проводили при 423 К в течение 60 мин и под давлением 5 МПа перекисью дикумила, концентрацию которой варьировали от 0,15 до 3,5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Плотность поперечных связей v_c рассчитывали по уравнению Флори – Ренера на основе данных, полученных из экспериментов по равновесному набуханию в толуоле при 293 К [2]. Ниже приведены значения v_c изученных эластомеров (в числителе соединение I, в знаменателе – для соединения II).

Количество перекиси дикумила, вес. ч.	0,15/0,5	0,3/1,0	0,5/2,0	1,0/3,0	—/3,5
$v_c \cdot 10^4$, моль/см ³	0,5/0,2	0,9/0,29	1,15/0,6	2,6/1,0	—/1,1

Растяжение проводили на испытательной машине «Инстрон-1122» при скорости деформирования 50 мм/мин в диапазоне температур 295–423 К. Образцы имели форму лопаток длиной 12, шириной 1 и толщиной 1 мм. Результаты усредняли по 10 образцам. Деформацию образцов при растяжении измеряли катетометром. Напряжение σ_p вычисляли на исходное сечение образца; истинное напряжение определяли как $\sigma_{\text{ист}} = \sigma_p \lambda$, где λ – кратность растяжения.

Полученные диаграммы растяжения σ – ε в зависимости от природы эластомера, плотности поперечных связей и температуры испытания имели типичный для деформации эластомеров вид, приведенный в работе [3]. Оказалось, что для соединения I диаграммы σ – ε независимо от плотности поперечных связей и температуры испытаний достаточно хорошо спрям-

ляются в координатах $\sigma - (\lambda - \lambda^{-2})$ или $\sigma_{\text{ист}} - (\lambda^2 - \lambda^{-1})$, причем все зависимости проходят через начало координат. Для вулканизатов II соответствующие диаграммы спрямляются только при температурах испытаний выше 333 К; ниже этой температуры ($T_p < 333$ К), как и следовало ожидать, для кристаллизующегося эластомера при больших кратностях растяжения напряжение растет быстрее, чем удлинение. Для соединения I, как и для соединения II, все зависимости проходят через начало координат. Тангенс угла наклона во всех случаях (для эластомера II при $T_p < 333$ К для линейных участков) растет пропорционально плотности поперечных связей и температуре растяжения.

На основе полученных данных были построены огибающие разрывом в координатах $\lg \frac{\sigma_p}{v_c} \frac{273}{T_p} - \lg \varepsilon_p$ (σ_p и ε_p — значение предела прочности и

относительного удлинения при разрыве соответственно). Существенный разброс экспериментальных данных, как и в работе [4], не позволяет сделать вывод о влиянии различных параметров (природы каучука, v_c , T_p) на предельные характеристики (σ_p и ε_p). Поэтому был проведен следующий анализ результатов.

Исходя из теоретических представлений следует, что $m = -1/2$ в соотношении $\lambda_p \sim v_c^m$. Однако экспериментальные результаты не описывают данным соотношением; к тому же показатель степени существенно зависит от температуры и природы эластомера. В связи с этим были построены зависимости $\lg \lambda_p - \lg v_c$ (рис. 1). Оказалось, что на рис. 1 при $T_p = 293$ К показатель степени $|m| > 1/2$ (для соединения I $m = -0,85$). С увеличением $T_p |m|$ уменьшается и при высоких температурах практически не изменяется: $\lambda_p \sim v_c^{-0,2}$, т. е. наблюдается слабая зависимость λ_p от плотности поперечных связей.

Таким образом, из приведенных экспериментальных результатов следует, что λ_p либо уменьшается с ростом T_p для слабосшитых эластомеров ($v_c \leq 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/см²), либо не зависит от T_p для густосшитого эластомера ($v_c \sim 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/см³). Обычно предполагается, что с ростом T_p увеличивается молекулярная подвижность и предельная величина λ_p возрастает. Здесь наблюдается иная зависимость. По всей видимости, это вызвано топологической структурой сетки, которая определяется плотностью поперечных связей и их распределением в пространстве, т. е. неоднородностью сетки (или топологическими дефектами). Это предположение базируется на представлении, что структура сетки состоит из двух частей: упорядоченных областей (микроблоков) и неупорядоченной частью существует динамическое равновесие. При изменении температуры происходит перераспределение сегментов между различными частями и размер микроблоков также изменяется. Естественно допустить, что характер изменения размеров микроблоков от температуры лимитируется плотностью поперечных связей.

Известно [5], что в эластомерах при повышенных температурах протекают релаксационные процессы (λ -процессы), связанные с подвижностью сеток, образованных микроблоками. λ -Релаксация — сложный процесс, состоящий из нескольких отдельных релаксационных процессов, отражающих существование микроблоков разной степени связности. Следовательно, природа релаксационных свойств спицового эластомера определяется топологической структурой сетки, образованной химическими поперечными связями и физическими узлами-микроблоками различных типов. Поэтому с повышением температуры происходит распад сначала менее прочных микроблоков, а затем более прочных. Как уже подчеркивалось, размер микроблоков зависит от плотности поперечных связей. Вследствие данных факторов для слабосшитых эластомеров влияние температуры должно проявляться существенное, чем для густосшитых. Действительно, для слабосшитых эластомеров λ_p падает с ростом T_p , а для густосшитых λ_p не зависит от T_p в исследованном диапазоне температур.

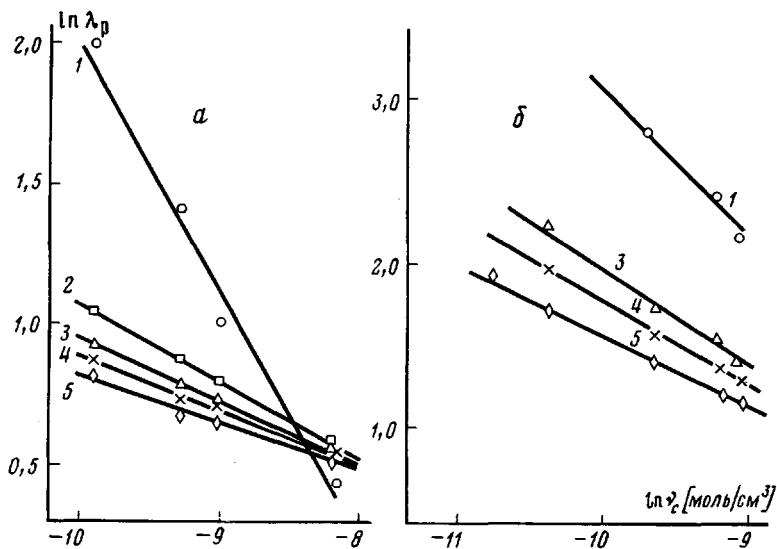


Рис. 1. Зависимость предельной кратности растяжения λ_p от плотности поперечных связей v_c вулканизатов бутадиенового (а) и изопренового каучуков (б). $T_p=293$ (1), 333 (2), 363 (3), 293 (4) и 423 К (5)

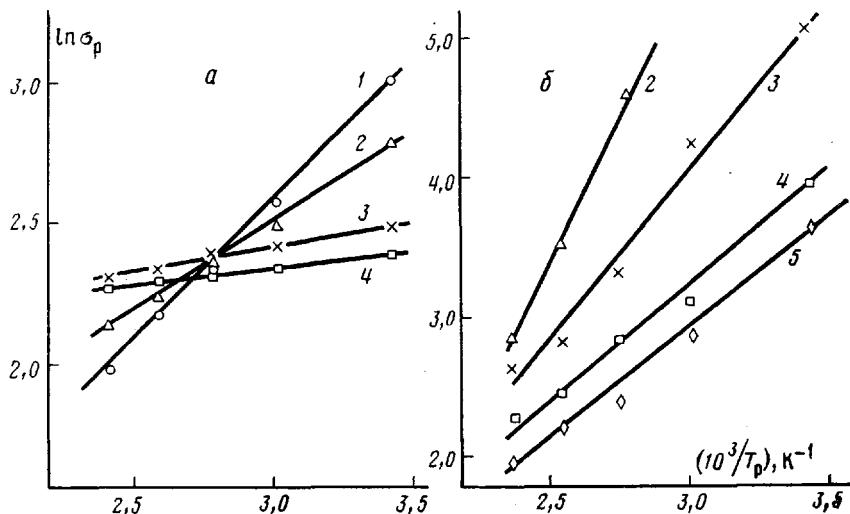


Рис. 2. Зависимость напряжения при разрыве σ_p вулканизатов бутадиенового (а) и изопренового каучуков (б) от температуры T_p . Значения $v_c \cdot 10^4$, моль/см³: а: 1 - 0,5; 2 - 0,9; 3 - 1,15; 4 - 2,6; б: 2 - 0,29; 3 - 0,6; 4 - 1,0; 5 - 1,1

На рис. 2 приведены зависимости σ_p от температуры растяжения T_p для обоих эластомеров с различной плотностью поперечных связей v_c . Видно, что результаты достаточно удовлетворительно спроямляются в координатах $\ln \sigma_p - 1/T$ (рис. 2) [5].

Следует отметить, что для соединения I при $T=293$ К σ_p уменьшается с увеличением v_c , а при $T_p=423$ К возрастает, т. е. имеется температура инверсии, при которой σ_p практически не зависит от T_p . Такой характер зависимости σ_p от T_p связан с топологией сетки. Для густосшитых эластомеров I σ_p слабо зависит от T_p , так как в этом случае размер микроблоков практически не изменяется с температурой. Для слабосшитых эластомеров влияние температуры на размер микроблоков значительнонее, как уже подчеркивалось ранее, и σ_p зависит от T_p в большей степени. При этих температурах σ_p возрастает с увеличением v_c из-за роста числа межблочных связей. При комнатных температурах σ_p падает с увеличением v_c согласно работам [2-5].

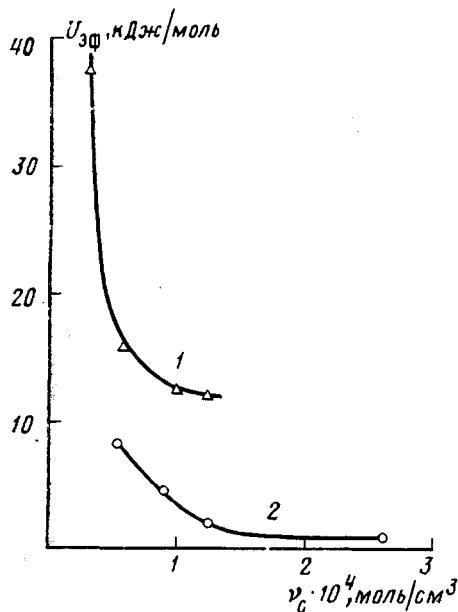


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации $U_{\text{эф}}$ от плотности поперечных связей ν_c вулканизатов бутадиенового (1) и изопренового каучуков (2)

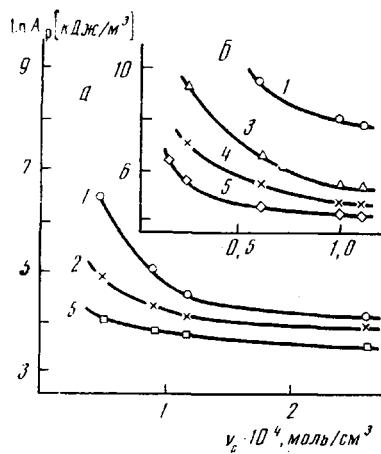


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость удельной работы деформирования A_p от плотности поперечных связей ν_c вулканизатов бутадиенового (а) и изопренового каучуков (б)

Эффективная величина энергии активации $U_{\text{эф}}$, определенная из тангенса наклона зависимости $\ln \sigma_p - 1/T$, уменьшается с ростом ν_c при малых ν_c и практически не зависит от ν_c при больших ν_c (рис. 3). Сопоставление энергии активации $U_{\text{эф}}$ с энергией активации λ -процессов U_λ [5] показывает, что $U_{\text{эф}} < U_\lambda$, по-видимому, из-за топологических особенностей сетки соединений в исследуемом диапазоне ν_c .

Для соединения II σ_p уменьшается с ростом ν_c при всех температурах испытаний, однако, тангенс наклона зависит от ν_c (рис. 3). При комнатной температуре влияние ν_c значительно, чем при высокой. Такой эффект наблюдали для $\lambda_p(\varepsilon_p)$. Следовательно, как уже отмечено ранее, для кристаллизующихся эластомеров (соединение II) при комнатных температурах на предельные деформативные характеристики влияет кристаллизация и они определяются плотностью связей. При более высоких температурах начинают сказываться топологические эффекты сетки и влияние ν_c меньше, чем при комнатной. Это видно и на зависимости $U_{\text{эф}}$ от ν_c (рис. 3). Видно, что с ростом ν_c величина $U_{\text{эф}}$ вначале уменьшается до некоторого значения, после чего изменяется слабо. Сопоставление $U_{\text{эф}}$ с U_λ показывает, что для редкосшитых эластомеров они того же порядка (~ 35 кДж/моль), а для густосшитых $U_{\text{эф}} < U_\lambda$.

В работе была также вычислена из диаграмм растяжения работа деформации A_p как функция температуры и плотности поперечных связей (рис. 4). Видно, что с ростом ν_c и температуры работа деформации A_p уменьшается, причем для соединения II эта зависимость существеннее. Следовательно, для разрушения эластомеров при высоких температурах и плотностях поперечных связей требуется затратить меньше энергии.

По-видимому, данный результат связан с предложенным в работе механизмом разрушения вулканизированных эластомеров: с повышением температуры начинают играть заметную роль топологические дефекты сетки из-за изменения релаксационного спектра. Для некристаллизующихся эластомеров в исследованном температурном диапазоне этот эффект проявляется более четко, чем для кристаллизующихся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lang G.-H., Mueller R., Froelich D.* // J. Rheology. 1986. V. 30. № 6. P. 1165.
2. Стереорегулярные каучуки/Под ред. Солтмана У. Ч. 2. М., 1981.
3. Эйрих Ф. Р., Смит Т. Л. // Разрушение/Под ред. Либовиц Г. Т. 7. Ч. II. М., 1976.
4. Лэндел Р. Ф., Федорс Р. Ф. // Разрушение твердых полимеров/Под ред. Роузен Б. М., 1971.
5. Баргунов Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979.

Институт синтетических
полимерных материалов

Поступила в редакцию
22.08.89

S. A. Pershin, A. N. Kryuchkov, E. V. Prut, M. N. Khotimskii,
S. Kh. Matkarimov

TEMPERATURE EFFECT ON LIMIT STRAIN CHARACTERISTICS OF BUTADIENE AND ISOPRENE ELASTOMERS

Summary

Temperature effect on the relative elongation and tensile stress, specific strain work and effective energy of activation has been studied for peroxide vulcanizates of stereoregular isoprene and butadiene rubbers having various densities of cross bonds. Enhancing of temperature is assumed to be accompanied by increasing of influence of topological defects of a network on limiting deformatory characteristics.