

Я.А. Высоцкая, С.П. Лунчук

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАТУРАЛЬНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО
ЦИС-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНОВ

Отечественный цис-1,4-изопреновый каучук СКИ-3 является аналогом натурального каучука не только по составу, но и по структуре макромолекул. В то же время СКИ-3 в отличие от НК не требует пластикации перед смешением, так как не содержит высокомолекулярных фракций и естественных примесей. Между НК и СКИ-3 имеется множество незначительных различий [1,2], которые особенно четко проявляются в свойствах невулканизованных резиновых смесей и в показателях вулканизатов при повышенных температурах эксплуатации. Некоторые авторы [1,2] основными причинами различий считают большую стереорегулярность макромолекулярных цепей НК, присутствие в нем некаучуковых компонентов (5,6%) и, кроме того, наличие в надсегментальной структуре (НСС) СКИ-3 большего количества мезоморфных упаковок, отличающихся меньшей энергией взаимодействия [3].

Нами проведено сравнительное исследование некоторых свойств вулканизатов НК и СКИ-3. Исходными принципами, положенными в основу экспериментов, были равенство молекулярных масс (M_m) каучуков и одинаковая плотность эффективных поперечных связей вулканизатов ($\gamma_{эфф}$). С целью достижения одинаковой M_m НК пластицировали на лабораторных вальцах размера 160x320 мм в течение 6 мин при температуре $35 \pm 5^\circ\text{C}$. M_m определяли вискозиметрическим методом на вискозиметре Бишопа. M_m каучуков приблизительно равна 360 тыс. На основе НК и СКИ-3 готовили стандартные

резиновые смеси. Вулканизацию осуществляли в гидравлическом прессе с паровым обогревом плит.

$\gamma_{эфф}$ находили по данным релаксации напряжения и рассчитывали по уравнению Уолла:

$$\gamma_{эфф} = \frac{E_{\infty}}{3kT} ; \quad E_{\infty} = \frac{\sigma_{\infty}}{\lambda} ,$$

где $\gamma_{эфф}$ — плотность эффективных поперечных связей, $1/\text{см}^3$; E_{∞} — равновесный модуль, $\text{кгс}/\text{см}^2$; σ_{∞} — равновесное напряжение, $\text{кгс}/\text{см}^2$; k — константа Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К; λ — кратность удлинения; T — абсолютная температура, К.

На рис. 1 представлена зависимость изменения напряжения во времени для стандартных вулканизатов НК и СКИ-3.

Рассчитанные $\gamma_{эфф}$ для вулканизатов НК и СКИ-3 равны соответственно $2,94 \cdot 10^{19}$ и $2,93 \cdot 10^{19}$ $1/\text{см}^3$.

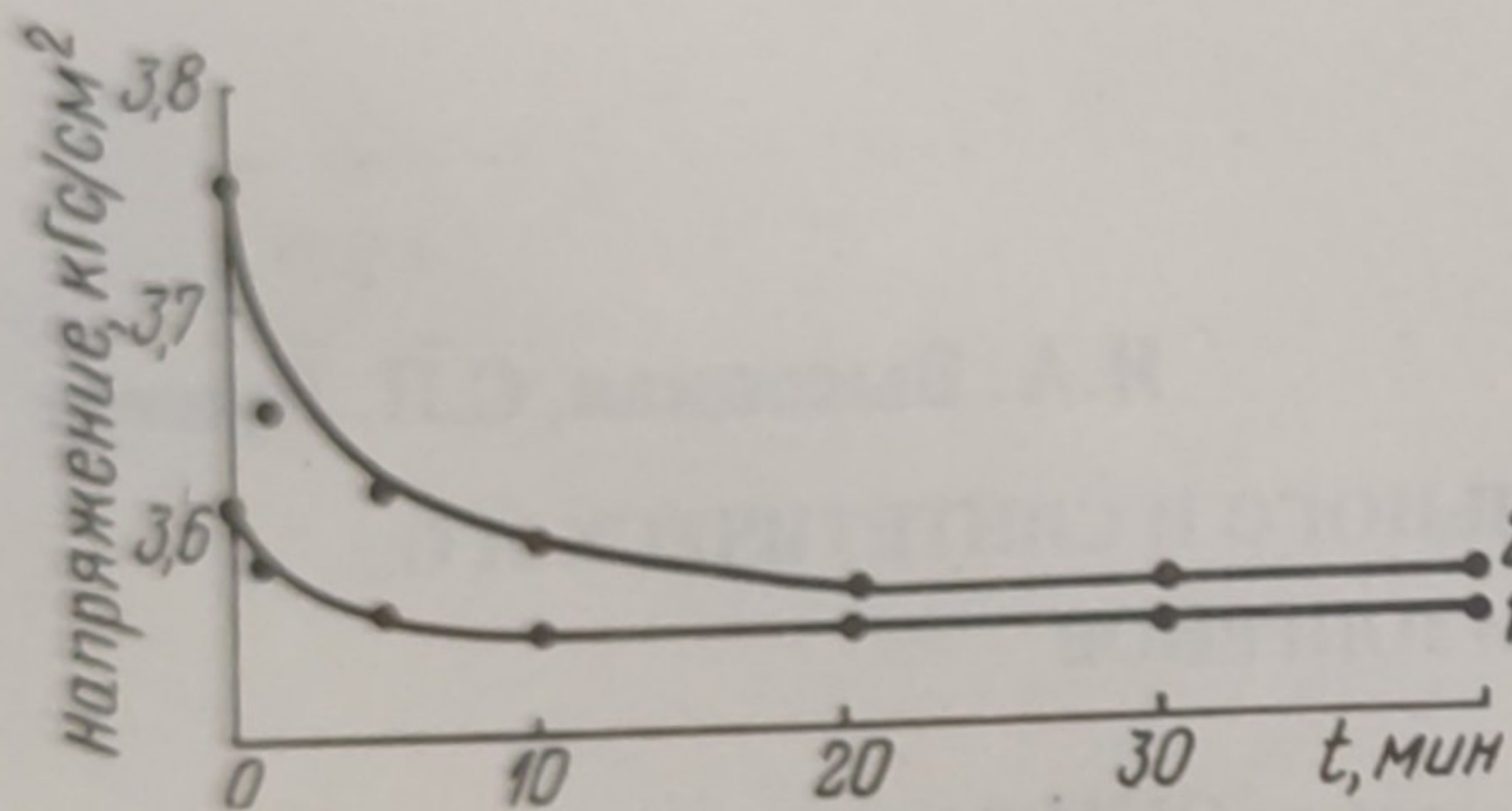


Рис. 1. Изменение напряжения во времени стандартных ненаполненных вулканизатов НК и СКИ-3:
1 — СКИ-3; 2 — НК.

Из полученных данных видно, что $\gamma_{эфф}$ практически одинакова для вулканизатов каучуков НК и СКИ-3. Однако вулканизаты различаются по начальному напряжению и по скорости достижения равновесного состояния. По нашему мнению, эти различия обусловлены неодинаковой плотностью упаковки сегментов в НСС. В НК упаковка более плотная и поэтому в момент деформации образца для преодоления энергии взаимодействия между цепями требуется более высокое внешнее усилие. Наряду с кристаллической упаковкой сегменты и их участки в НСС СКИ-3 имеют также менее плотную мезоморфную упаковку с меньшей энергией взаимодействия. Вследствие этого перегруппировка сегментов и их участков в НСС при приложении к образцу внешнего усилия происходит с большей скоростью и при меньшей величине внешнего усилия. Эти выводы подтверждаются значениями модулей вулканизатов при удлинении 100, 200 и 300% (табл. 1). В табл. 2 приведены результаты определения теплообразования ($^{\circ}\text{C}$) и остаточной деформации при сжатии вулканизатов НК и СКИ-3 при различной степени наполнения ПМ-100. Теплообразование и величина остаточной деформации выше для вулканизатов СКИ-3. Причем более отчетливо данные различия проявляются для ненаполненных образцов. Это объясняется нами более значительными гисте-

Табл. 1. Напряжение при заданном удлинении вулканизатов НК и СКИ-3 с различной степенью наполнения техническим углеродом ПМ-100, кгс/см²

Содержание ПМ-100, мас. ч.	Удлинение					
	100 %		200%		300%	
	НК	СКИ-3	НК	СКИ-3	НК	СКИ-3
0	—	—	—	—	5	4
20	4	2	7	4	14	8
40	8	6	23	16	47	32
50	12	10	31	23	58	47
60	14	12	43	29	78	55
80	20	18	58	45	86	77

Табл. 2. Теплообразование и остаточная деформация при сжатии вулканизатов НК и СКИ-3 при различной степени наполнения ПМ-100

Содержание ПМ-100, мас. ч.	Теплообразование, °С		$\epsilon_{ост}$, %	
	НК	СКИ-3	НК	СКИ-3
0	21	37	1,3	2,7
20	51	51	1,3	2,7
40	71	79	2,7	3,9
50	77	82	3,9	3,9
60	86	85	7,9	8,6
80	85	87	11,8	11,8

резисными потерями в вулканизате СКИ-3, что является следствием различий в упаковке сегментов и их участков в НСС. Мезоморфные упаковки в НСС легче и в большей степени деформируются при приложении внешнего усилия, что и обуславливает более высокие значения остаточной деформации и теплоты, рассеянной в образце.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г р е г г Е.С., М а к е й Дж.Х. Различия свойств синтетического полиизопрена и натурального каучука. Влияние некаучуковых компонентов на свойства полиизопренов. — Каучук и резина, 1973, № 6, с. 3.
2. Г а р м о н о в И.В. Развитие исследований в СССР по созданию промышленного производства цис-1,4-полиизопрена. — Каучук и резина, 1973, № 5, с. 6.
3. С л у к и н А.Д. Исследование структуры и прочностных свойств трехблочных блок-сополимеров бутадиена (изопрена) и стирола: Автореф. Дис. ...докт.хим.наук. — М., 1973.