

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. С. ЗУЕВ

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАТРИЙБУТАДИЕНОVOГО
КАУЧУКА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 20 VII 1950)

Высокоэластическая деформация натрийбутадиенового каучука количественно хорошо описывается простой механической моделью ⁽¹⁾, широко применяемой П. А. Ребиндером ⁽²⁾ для характеристики коллоидных систем.

Модель состоит из пружины с модулем E_0 и элемента Кельвина (параллельно соединенные пружина с модулем E_∞ и поршень, свободнодвигающийся в жидкости с вязкостью $\eta_2 = \eta(\varepsilon)$), соединенных последовательно. Нами показано ⁽³⁾, что вязкость упругого последствия* η_2 и период упругого последствия θ меняются в процессе деформации

$$\eta_2 = E_0 \frac{t}{(t/t_0)^m - 1}, \quad (1)$$

и

$$\theta = \frac{E_0}{E_\infty} \frac{t}{(t/t_0)^m - 1}, \quad (2)$$

где m — постоянная, t — время от начала опыта, $t_0 > 0$ — время, для которого определено E_0 (начальный высокоэластический модуль), E_∞ — равновесный высокоэластический модуль.

Выражения (1) и (2) применимы при $t/t_0 \geq e$.

Характеристики η_0 , θ и E_∞ можно использовать для описания процесса старения каучука, в частности при действии на него озона.

Как известно, действие озона является одним из основных факторов естественного старения напряженных резин; проследить соответствующие изменения механических свойств для ненапряженных резин и каучуков до сих пор не удавалось ⁽⁴⁾. Этому вопросу посвящена данная работа.

Для исследования нами были выбраны пленки очищенного натрийбутадиенового каучука толщиной около 100 μ . Пленка, укрепленная на стеклянной рамке (17 \times 6 см²), выдерживалась в токе озонированного (0,9% озона) кислорода, в герметичной затемненной камере при комнатной температуре.

* Под упругим последствием мы понимаем развитие обратимой деформации при постоянном напряжении.

От пленки периодически отрезались образцы $8 \times 10 \text{ мм}^2$, для которых снимались кривые упругого последействия. Опыты проводились в термостатированном ($25,5^\circ$) приборе типа Догадкина — Гуля (⁵)*.

Из экспериментальных данных определялись значения E_0 , E_∞ и m (m — тангенс угла наклона прямой упругого последействия в координатах $\lg \epsilon - \lg t$).

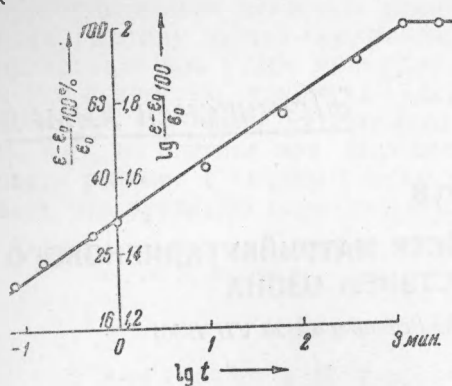


Рис. 1. Упругое последействие пленок натрийбутадиенового каучука после 10 час. озонирования

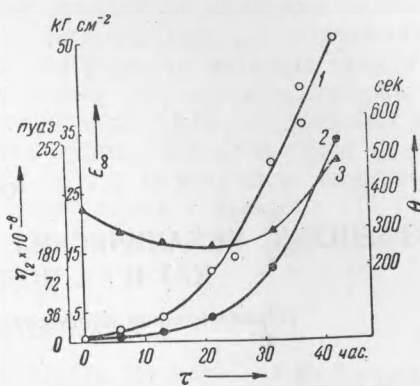


Рис. 2. Изменение E_∞ (1), η_2 (2) и θ (3) при озонировании пленки натрийбутадиенового каучука

натах $\lg \epsilon - \lg t$, где ϵ — деформация). По уравнениям (1) и (2) вычислялись значения η_2 и θ для $t/t_0 = e$ и $t_0 = 5$ сек.

Типичная кривая упругого последействия для пленки, озонированной 10 час., приведена на рис. 1, зависимость θ , η_2 и E_∞ от времени озонирования — на рис. 2 и в табл. 1.

Таблица 1

τ , время озонирования в час.	m	E_0 , кг/см ²	E_∞ , кг/см ²	$\theta \times 10^{-3}$ сек.	$\eta_2 \times 10^{-3}$ пуаз
0	0,28	5,1	0,6	3,58	2,15
6	0,20	10,8	2,3	3,07	8,5
13	0,18	14,3	3,8	2,68	10,2
21	0,16	39,0	11,8	2,54	30,0
31	0,11	73,5	29,4	2,94	86,5
42	0,07	120	50	4,8	240,0

Из рис. 2 и табл. 1 видно, что при действии озона на натрийбутадиеновый каучук последний структурируется**, резко возрастает его равновесный модуль (E_∞) и вязкость упругого последействия; период упругого последействия проходит через минимум.

Последнее указывает на то, что вязкость в начале процесса растет медленнее, чем E_∞ , а затем быстрее, чем E_∞ , очевидно, вследствие того, что густота образующихся узлов структуры становится сравнимой с величиной сегмента.

E_∞ меняется приблизительно пропорционально τ^2 . Это говорит о том, что структурирование натрийбутадиенового каучука под действием озона идет с ускорением (автокаталитически), так как при равномерном росте числа узлов сетки со временем E_∞ должен был бы изменяться пропорционально $\tau^{1/2}$ (⁶).

При увеличении толщины пленки эффект структурирования резко уменьшается. В предыдущих работах (⁴) потому и не удавалось

* Нагрузка накладывалась на пленку с помощью тележки, свободно катящейся по наклонным рельсам. При растяжении пленки вследствие изменения ее поперечного сечения угол наклона рельс периодически уменьшался таким образом, что напряжение поддерживалось постоянным. Отсчет деформации производился с помощью микроскопа по микрофотошкале (цена деления 0,1 мм), укрепленной на тележке. Измерения велись при напряжениях порядка 200—400 Г·см⁻².

** Структурирование каучука под действием кислорода воздуха за то же время в тех же условиях заметно не сказывается на изменении механических свойств пленки.

уловить изменений механических свойств озонированных резин, что авторы работали с толстыми пластинками порядка 2,5—2,0 мм.

Введение фенил-β-нафтиламина также резко тормозит структурирование.

Нами не обнаружено изменение механических свойств плеснок, содержащих 0,3—0,6% фенил-β-нафтиламина даже после 110 час. озонирования. Наличие автокатализа и ингибирования, видимо, свидетельствует о цепном характере процесса.

Автор выражает благодарность акад. П. А. Ребиндеру и А. С. Кузьминскому за ряд замечаний по данной работе.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
28 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Александров и И. Ю. Лазуркин, Кауч. и резина, № 10, 34 (1939).
² Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, Коллоидн. журн., 10, 3 (1948); П. А. Ребиндер и Е. Е. Сегалова, ДАН, 71, № 1 (1950). ³ Ю. С. Зуев, ДАН, 73, № 4 (1950). ⁴ R. G. Newton, Rub. Chem. and Techn., 18, 504 (1945). ⁵ Б. А. Догадкин и В. Е. Гуль, ДАН, 70, № 6 (1950). ⁶ Г. М. Баргенов, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949; ЖТФ, 20, 461 (1950).