

## Príspevok ku skúmaniu zmien mechanických vlastností prírodného kaučuku počas tepelnej deštrukcie

P. KRÁLIK

*Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Pri aplikácii odrazovej metódy na posúdenie stability prírodného kaučuku sa ukázalo [1], že odrazová výška testujúceho telesa klesá počas tepelnej deštrukcie po určitej indukčnej perióde. Jej dĺžka závisí od druhu použitej vzorky, od hrúbky a od teploty. Aktivačná energia deštrukčného procesu je v rámci experimentálnych chýb rovnaká pre vzorky pripravené z latexu a bieleho krepu. Rozdiely v stabilite vzoriek možno pripísať vplyvu zvyškových prímiesí a rôznemu stupňu prepletenia reťazcov. Keďže stupeň prepletenia makromolekulových reťazcov spolu s veľkosťou medzimolekulových síl vplýva na pohyblivosť reťazcov [2], pokúsili sme sa pre obidva druhy vzoriek stanoviť aktivačnú energiu segmentálneho toku zo závislosti relaxačného času od teploty. E. Jenckel a E. Klein [3] použili na výpočet závislosti odrazovej výšky od relaxačného času mechanické modely. Porovnaním takto stanovených teoretických kriviek s experimentálne zistenou závislosťou odrazovej výšky od teploty možno stanoviť závislosť relaxačného času od teploty.

V tejto súvislosti sa skúmal aj vplyv deštrukčného procesu počas indukčnej periódy na závislosť odrazovej výšky od teploty a na hodnotu aktivačnej energie segmentálneho toku.

### Experimentálna časť

#### *Meracie zariadenie a príprava vzoriek*

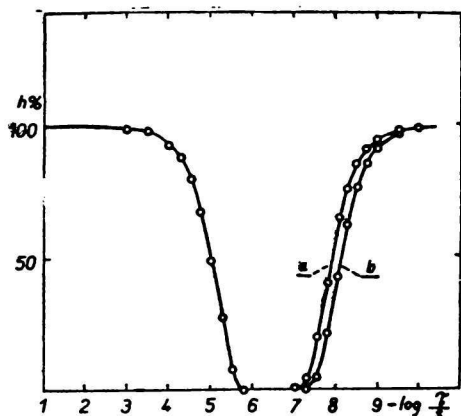
Pri meraní odrazovej výšky ocelevej guľôčky v teplotnom intervale 0 až 150 °C sme použili vzorky i meracie zariadenie, ktoré sme opísali v práci [1].

#### *Stanovenie modulov*

Pre výpočet odrazovej výšky od relaxačného času použili sme pre obidve vzorky hodnoty statického modulu pružnosti  $E_1$  podľa E. Catsiffa a A. V. Tobolského [5] ( $E_1 = 2,6 \cdot 10^{10}$  dyn · cm<sup>-2</sup>). Štatistický modul pružnosti možno určiť zo stanovenia deformácie v závislosti od času pri stálom napätí. Jeho hodnota však závisí od rýchlosti deformácie [6]. Pri použití dostatočne rýchlej deformácie možno zanedbať viskozitný tok a z hodnoty konečnej deformácie možno určiť hodnotu štatistického modulu pružnosti  $E_2$ . So zreteľom na veľkú deformovateľnosť nevulkanizovaného prírodného kaučuku je tento spôsob stanovenia obťažný už pri laboratórnej teplote. Použili sme preto hodnoty získané extrapolovaním deformačných kriviek pri stálom napätí na čas  $t \rightarrow 0$ . Merali sme v Höpplerovom konzistometri pri laboratórnej teplote 23 °C a stálom napätí 1 kg/cm<sup>2</sup>. Získané hodnoty sú uvedené v texte pri jednotlivých obrázkoch.

## Výsledky a diskusia

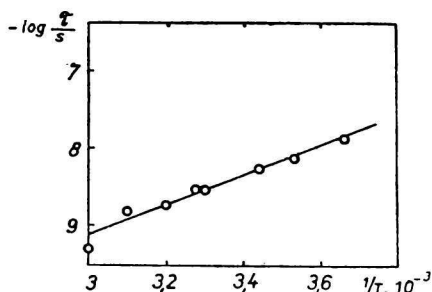
Odrazová elasticita je mierou vnútorného tlmenia skúmanej látky. Pri náraze testovacieho telesa vzniká súčasne s elastickou deformáciou aj nepatrná plastická deformácia, čo sa prejaví v absorpcii kinetickej energie, ktorá sa mení



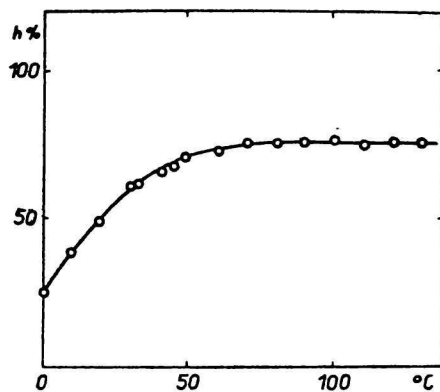
Obr. 1. Závislosť odrazovej výšky vypočítaná pre rôzne relaxačné časy.

a — vzorka latexu ( $E_2 = 2,1 \cdot 10^7$  dyn .  $\text{cm}^{-2}$ );  
b — vzorka bieleho krepu ( $E_2 = 7,3 \cdot 10^6$  dyn .  $\text{cm}^{-2}$ ).

Odrazová výška je daná v % maximálnej odrazovej výšky.

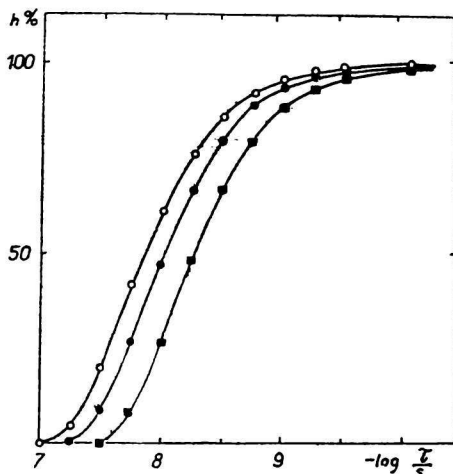


Obr. 3. Závislosť relaxačného času od teploty pre vzorku bieleho krepu.



Obr. 2. Závislosť odrazovej výšky od teploty pre vzorku bieleho krepu.

Odrazová výška je daná v % dopadovej výšky.



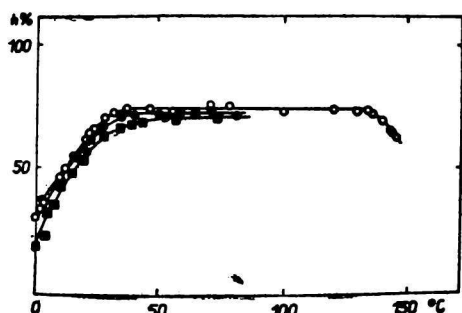
Obr. 4. Vplyv tepelnej deštrukcie vzorky latexu pri  $140^\circ\text{C}$  na závislosť odrazovej výšky od relaxačného času.

○ na začiatku deštrukcie ( $E_2 = 2,1 \cdot 10^7$  dyn .  $\text{cm}^{-2}$ );  
● po 260 minútach ( $E_2 = 8,2 \cdot 10^6$  dyn .  $\text{cm}^{-2}$ );  
■ po 400 minútach ( $E_2 = 5,7 \cdot 10^6$  dyn .  $\text{cm}^{-2}$ ).

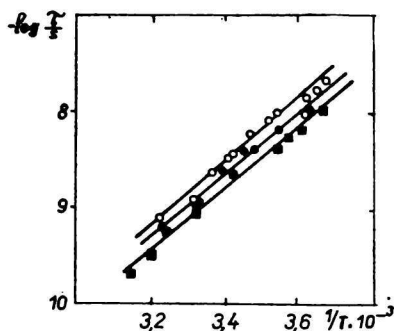
na teplo. Pri určitej teplote  $T_{\min}$  nastáva minimálny odraz, t. j. maximálna absorpcia kinetickej energie testujúceho telesa. Táto teplota je charakteristická pre jednotlivé druhy polymérov a mení sa pridaním plastifikátorov [3]. Maximum absorpcie súvisí s dobou orientácie makromolekulových segmentov. Ak je perióda pôsobenia vonkajšej sily približne rovnaká s časom orientácie, odovzdá sa rezonanciou maximálne množstvo mechanickej energie. Zmenou teploty sa mení čas orientácie, až sa pri teplote  $T_{\min}$  dosiahne rezonančná podmienka.

Teplota maximálnej absorpcie závisí od použitej frekvencie. Ak sa experiment robí staticky a čas deformácie je dostatočne dlhý, teplota  $T_{\min}$  je totožná s teplotou sklovitosti  $T_g$ . Absorpcia energie v tejto oblasti teplôt závisí aj od distribúcie molekulových váh, od kryštalickej skladby polyméru, od priečneho reťazenia a pod. [7]. Vplyv distribúcie molekulových váh sa prejavuje najmä nad teplotou  $T_{\min}$ .

Keďže pri tepelnej deštrukcii prírodného kaučuku na vzduchu dochádza už v počiatočných fázach deštrukcie k podstatnej zmene molekulovej váhy (ako sa stanovilo pri rovnakých vzorkách neextraovaného kaučuku [8]), môžeme predpokladať, že okrem zvyškových prímiesí môže vplývať na stabilitu vzoriek z hľadiska nášho testovania aj prepletenie reťazcov a jeho zmena počas indukčnej periódy. Stanovili sme preto závislosť odrazovej výšky od teploty v počiatočných štádiách deštrukcie. Podľa zistených modulov pružnosti sme vypočítali závislosť odrazovej výšky od relaxačného času. Za dopadovú výšku sme pritom pokladali maximálnu odrazovú výšku, lebo straty spôsobené dodatočným tlmeným kmitaním materiálu sa dosiaľ nepodarilo vyhodnotiť [3]. Uvedené závislosti pre vzorku bieleho krepu sú na obr. 1 a 2. Ich porovnanie je na obr. 3. Podobne sme stanovili uvedené závislosti aj pre vzorku latexu (obr. 1, 4, 5 a 6).



Obr. 5. Vplyv tepelnej deštrukcie vzorky latexu pri 140 °C na závislosť odrazovej výšky od teploty.  
○ na začiatku deštrukcie; ● po 260 minútach; ■ po 400 minútach.



Obr. 6. Vplyv tepelnej deštrukcie vzorky latexu pri 140 °C na závislosť relaxačného času od absolútnej teploty.  
○ na začiatku deštrukcie;  
● po 260 minútach;  
■ po 400 minútach.

Lineárny priebeh závislosti relaxačného času od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty svedčí o konštantnej aktivačnej energii segmentálneho toku v danom teplotnom intervale. Vypočítané závislosti odrazovej výšky od relaxačného času treba však považovať za relatívne vzhľadom na závislosť modulov od teploty, rýchlosti a stupňa deformácie. V našom prípade môžeme považovať rýchlosť aj stupeň deformácie prakticky za konštantné. Teplota však môže vplývať na hodnotu štatistického modulu  $E_2$  znateľnejšie, čím sa bude meniť pravdepodobne aj hodnota aktivačnej energie segmentálneho toku [9]. So zreteľom na tieto okolnosti sú vypočítané hodnoty aktivačnej energie segmentálneho toku skúmaných vzoriek rozdielne:

pre vzorku bieleho krepu	$9,5 \pm 1$ kcal/mól;
pre vzorku latexu	$16 \pm 1$ kcal/mól.

Tieto rozdiely možno pripísať rôznemu usporiadaniu reťazcov, čo pravdepodobne súvisí s rôznym stupňom prepletenia. Vzorky s vyššou aktivačnou energiou segmentálneho toku sú z hľadiska odrazovej elasticity stabilnejšie.

V tejto súvislosti sme sa pokúsili zistiť, do akej miery vplýva deštrukčný proces počas indukčnej periódy na závislosť odrazovej výšky od teploty a relaxačného času a na hodnotu aktivačnej energie segmentálneho toku. Merali sme so vzorkami latexu pri teplote deštrukcie 140 °C. Hodnoty štatistického modulu pružnosti  $E_2$  a závislosť odrazovej výšky od teploty sme stanovovali po určitej etape deštrukcie (260 min., 400 min.). Predpokladáme, že hodnota statického modulu pružnosti  $E_1$  sa prakticky nemení.

Závislosti odrazovej výšky od teploty sa líšia len málo, pričom aktivačná energia segmentálneho toku ostáva konštantná. Keďže je približne rovnaká pre všetky členy homologického radu [10], možno v rámci experimentálnych chýb usudzovať len kvalitatívne, že posun do oblasti kratších relaxačných časov (obr. 5) súvisí so zmenou dĺžky reťazcov v zmysle Alfreyovej formulácie [11]. V tomto smere je potrebné podrobnejšie skúmanie vo väčšom rozsahu teplôt, ako aj použitie iných hodnôt frekvencie.

### Súhrn

Sledovali sa rozdiely v stabilite vzoriek prírodného kaučuku, pripravených z bieleho krepu a latexu. Tieto rozdiely sa okrem vplyvu zvyškových prímies pripisujú aj rozdielnym hodnotám aktivačnej energie segmentálneho toku, čo pravdepodobne súvisí s rôznym stupňom prepletenia reťazcov. Hodnoty aktivačnej energie sa stanovili porovnaním vypočítanej závislosti odrazovej výšky od relaxačného času podľa modelov a experimentálne zistenej závislosti odrazovej výšky od teploty. Zmeny týchto závislostí počas indukčnej periódy

deštrukčného procesu pre vzorky latexu vykazuje mierny posun k nižším hodnotám relaxačného času, pričom aktivačná energia segmentálneho toku ostáva konštantná. Posun závislosti odrazovej výšky od relaxačného času sa kvalitatívne pripisuje zmene konfigurácie refazcov, ktorú v procese deštrukcie zapríčiňuje zmena ich dĺžky.

## ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ВО ВРЕМЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ

П. Кралик

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Изучалась различная устойчивость образцов натурального каучука, приготовленных из светлого крепа и латекса. Различная устойчивость объясняется не только влиянием остаточных примесей, но и различными значениями энергии активации сегментального потока, что, вероятно, связано с различной степенью переплетения цепей. Значения энергии активации определялись сравнением рассчитанной зависимости высоты отражения от времени релаксации для моделей с экспериментально установленной зависимостью высоты отражения от температуры. Изменение этих зависимостей во время индукционного периода процесса деструкции для образцов латекса имеет некоторый сдвиг к более низким значениям времени релаксации, причем энергия активации сегментального потока остается постоянной. Сдвиг зависимости высоты отражения от времени релаксации качественно объясняется изменением конфигурации цепей, что связано с изменением их длины во время деструкции.

## BEITRAG ZUM STUDIUM DER ÄNDERUNGEN MECHANISCHER EIGENSCHAFTEN VON NATURKAUTSCHUK WÄHREND DER THERMISCHEN DESTRUKTION

P. Králik

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen technischen Hochschule,  
Bratislava

Es wurden Stabilitätsdifferenzen der aus Weisscrepe und Latex hergestellten Proben von Naturkautschuk verfolgt. Diese Differenzen werden ausser der Einwirkung von restlichen Beimengungen auch den unterschiedlichen Werten der Aktivierungsenergie des Segmentfließens (was wahrscheinlich mit verschiedenem Grad der Kettendurchflechtung zusammenhängt) zugeschrieben. Die Werte der Aktivierungsenergie wurden durch den Vergleich der errechneten Abhängigkeit der Rückprallhöhe von der Relaxationszeit bestimmt; dies erfolgt unter Zuhilfenahme von Modellen und der experimentell ermittelten Abhängigkeit der Rückprallhöhe von der Temperatur. Die Bestimmung von Änderungen dieser Abhängigkeiten während der Induktionsperiode des Destruktionsprozesses zeigt, im Falle von Latexproben, eine mässige Verschiebung nach niederen Werten der Relaxationszeit, wobei die Aktivierungsenergie des Segmentfließens konstant

bleibt. Die Verschiebung der Abhängigkeit der Rückprallhöhe von der Relaxationszeit wird qualitativ der Umgestaltung der Kettenkonfiguration zugeschrieben, welche im Destruktionsprozess durch die Änderung der Kettenlänge hervorgerufen wird.

## LITERATÚRA

1. Králik P., *Chem. zvesti* **17**, 461 (1963).
2. Stuart H. A., *Die Physik der Hochpolymeren IV*, **61**, 109. Springer-Verlag, Berlin 1956.
3. Jenckél E., Klein E., *Naturforsch.* **7a**, 305, 609 (1952).
4. Gordon M., Grieverson B. M., *J. Polymer Sci.* **29**, 9 (1958).
5. Tobolsky A. V., Catsiff E., *J. Polymer Sci.* **19**, 111 (1956).
6. Clamroth R., *Kolloid-Z.* **177**, 116 (1961).
7. Karas G. C., Wartburton B., *British Plastics* **34**, 131 (1961).
8. Vávra J., *Dizertačná práca*. Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1961.
9. Zapas L. J., Shuffler S. L., De Witt T. W., *J. Polymer Sci.* **18**, 245 (1955).
10. Alfrey T., *Mechanical Behaviour of High Polymers*, New York 1948. Ruský preklad Moskva 1952, 125.
11. Alfrey T., *J. Chem. Phys.* **12**, 374 (1944).

Do redakcie došlo 20. 2. 1963

*Adresa autora:*

*Inž. Peter Králik, Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2*