

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ УСИЛИВАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ САЖ,
СЛЕДУЮЩИЕ ИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАЗДИРА
НАПОЛНЕННЫХ РЕЗИН¹**

A. И. Лукомская

При рассмотрении различных работ по механизму усиления резин сажами нельзя не отметить противоречивость выводов, указывающих на отсутствие достаточно ясной качественной картины этого явления.

Всеми авторами признается необходимость взаимодействия между каучуком и наполнителем, однако они придерживаются неодинаковых мнений об основной причине усиления. Так, одни из них считают, что обязательно наличие прочной связи каучука с наполнителем [1]; другие [2] указывают на непосредственную связь между способностью сажи к образованию ретикулярных цепочных структур [2—5] и высокими прочностными свойствами сажевых резин; третьи отмечают присутствие большого числа частиц наполнителя в единице объема [1, 6], либо другие факторы [7].

Таким же невыясненным остается и вопрос о природе взаимодействия каучука с наполнителем, до сих пор нельзя с уверенностью сказать, имеет ли оно химический или физический характер [1, 5, 7—11]. Если химическое взаимодействие каучука с наполнителем и имеет место, то оно, по-видимому, происходит не по «серным мостики», как это обычно принимается сторонниками теории химической связи [8]. Подтверждением такого вывода служит то обстоятельство, что дипольный момент вулканизатов в присутствии наполнителей не изменяется [5, 10]; кроме того, если признать в какой-то мере полезным изучение поведения низкомолекулярных аналогов каучука, как его моделей, то интересно отметить, что реакция сквалена с сажей не зависит от присутствия в системе серы [12].

В свете представлений о роли сажевых структур приобретает значение и вопрос об относительной прочности связей сажа — сажа и каучук — сажа [5, 10, 13, 14].

Непосредственным результатом усиления является повышение жесткости и таких прочностных показателей резин, как сопротивление раздиру, предел прочности при разрыве, сопротивление истиранию и т. п. Поэтому характер зависимости их от изменения тех или иных факторов может служить для выяснения сущности явления. В частности, в настоящем сообщении рассматриваются результаты раздира наполненных резин, связанные с изменениями температуры и скорости деформации.

Экспериментальные данные

Испытания производили в интервале температур от -40 до 100° и скоростей растяжения от 40 до 1000 $\text{мм}/\text{мин}$ на образцах A, B и C (серпо- и уголообразных), размеры которых рекомендованы американскими стандартами [15], а также на применяемых в Дельфте

¹ В проведении экспериментальной части работы принимали участие Калинова и Самоходкина.

образцах — полосках с порезами посередине [16] и кольцеобразных образцах с двумя диаметрально-противоположными порезами с края, типа рекомендованных немецкими стандартами [17] (рис. 1). У образцов *A*, *B* и *C* варьировалась толщина *t* и длина пореза *c*. Исследовали раздир серных вулканизатов натурального (НК), натрийбутадиенового (СКБ) и бутадиенстирольного каучука (СКС-30) с различными содержаниями термической или канальной газовой ухтинских саж.

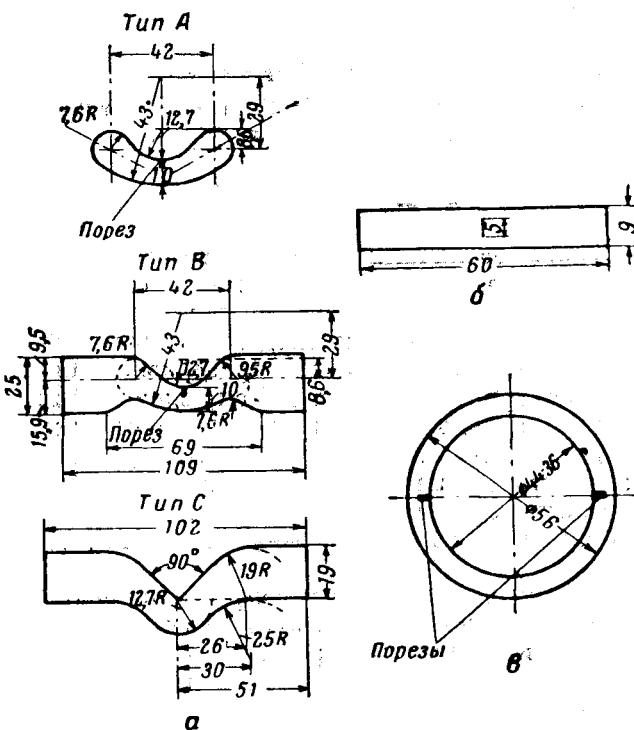


Рис. 1. Типы образцов, испытываемых на раздир:
а — по американским [15]; б — по дельфитским [16];
в — кольцевые образцы

Время вулканизации в прессе при 143° выбирали по оптимуму показателя сопротивления раздиру, определенному согласно ГОСТ 262-53. При испытании записывали зависимость нагрузка-растяжение, особо отмечали нагрузку и общую деформацию образца в момент начала раздира.

В настоящем сообщении, мы ограничимся только теми данными, которые представляют интерес с точки зрения проблемы усиления.

Если сопоставлять характер раздира наполненных и ненаполненных резин, то можно отметить следующие его существенные черты:

1. В пределах применявшихся температур и скоростей все типы образцов из ненаполненных резин в подавляющем большинстве случаев раздираются перпендикулярно направлению растяжения¹.

2. Наполненные резины в определенных областях температур и скоростей дают узловатый раздир; направление разрушения образца становится почти или полностью параллельным направлению растяжения, а затем снова возвращается к направлению первоначального пореза образца, т. е. перпендикулярно растяжению. Примеры узловатого раздира показаны на рис. 2¹.

¹ Торцевая поверхность образца (по месту раздира) может быть либо гладкой, либо шероховатой в зависимости от скорости и температуры испытания. При более низких температурах и высоких скоростях она гладкая; а при более высоких температурах и низких скоростях — шероховатая.

Наличие узловатого раздира у вулканизатов с канальной газовой сажей было отмечено Буссе [18], который приписал явление образованию «механических волокон» в присутствии активного наполнителя и указал на то, что узловатый раздир не имеет места при очень высоких скоростях деформации.

На самом же деле оказывается, что и при более низких скоростях, в зависимости от типа каучука и наполнителя, узловатый раздир наблюдается

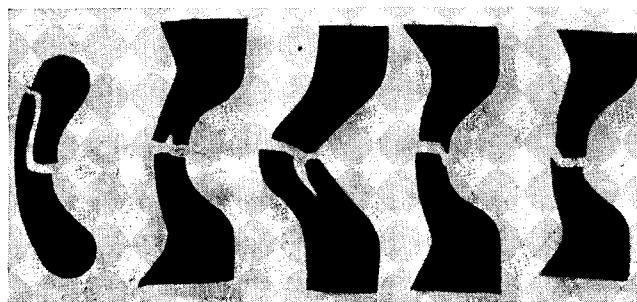


Рис. 2. Узловатый раздир наполненных вулканизатов различного типа

только в отдельных областях температур и скоростей, не являясь особенностью резин с канальной газовой сажей; он также характерен и для резин с таким сравнительно мало активным наполнителем, как термическая сажа.

Первое указание на этот факт получено в исследованиях Гринсмита [19] по раздиру наполненных вулканизатов из НК и GR-S с печной и термической сажами на так называемых «образцах, деформируемых по типу простого растяжения». Автор считает появление узловатого раздира следствием образования «упрочняющей структуры», которое приводит к значительному увеличению эффективного диаметра вершины пореза образца.

На рис. 3—5 представлены области температур и скоростей, при которых отмечается узловатый раздир сажевых вулканизатов, изученных в настоящей работе. Вулканизаты из НК (рис. 3) дают узловатый раздир при низких скоростях деформации. В случае вулканизатов с канальной сажей область узловатого раздира охватывает более высокие скорости, чем в случае таковых с термической. Для образцов с порозом область узловатого раздира смешена к более высоким скоростям по сравнению с аналогичной областью для образцов того же типа без пороза. Вулканизаты из СКБ и СКС-30 со значительными содержаниями канальной сажи имеют две области узловатого раздира (рис. 4): первая — при высоких температурах и относительно низких скоростях, вторая — при низких температурах и более высоких скоростях. Те же вулканизаты с термической сажей, вместо канальной, характеризуются наличием только одной области узловатого раздира, расположенной при средних скоростях и температурах. Как и в случае вулканизатов из НК, для образцов с порозом области узловатого раздира смешены к более высоким скоростям и значительно расширены по температурам по сравнению с аналогичной областью для образцов того же типа без пороза.

Уменьшение содержания канальной сажи в смесях приближает их по свойствам к смесям с термической сажей, причем для вулканизатов из синтетических каучуков исчезает высокотемпературная область узловатого раздира, низкотемпературная область смешается к средним температурам, а верхние пределы скоростей понижаются (рис. 5).

3. На положение и ширину области узловатого раздира существенно

влияет тип образца. Наиболее широкая область получается с образцами *C*, затем — *B*, *A* и наименее широкая — с дельфтскими образцами. При увеличении длины пореза на образцах во всех случаях области узловатого раздира расширяются.

4. Сопротивление раздиру образцов без пореза (σ_0), как и показатель предела прочности при разрыве, уменьшается с повышением температуры и увеличивается с повышением скорости.

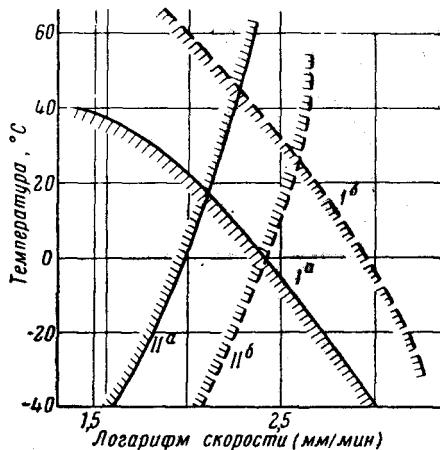


Рис. 3

Рис. 3. Области размещения узловатого раздира по температурам и скоростям (слева от кривых) для наполненных вулканизатов на основе НК:

I — с 40 в. ч. канальной сажи; *II* — с 40 в. ч. термической сажи при испытании образцов типа *B*: *a* — без пореза; *b* — с порезом 1 мм

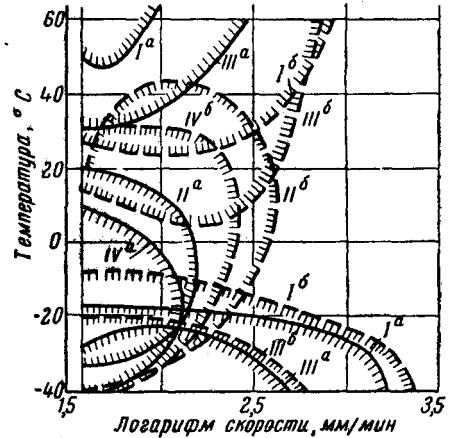


Рис. 4

Рис. 4. Области узловатого раздира (внутри кривых; направление показано штриховкой) наполненных вулканизатов на основе:

I — СКБ с 60 в. ч. канальной; *II* — СКБ с 60 в. ч. термической сажи; *III* — СКС-30 с 50 в. ч. канальной и *IV* — СКС-30 с 50 в. ч. термической сажи при испытании образцов типа *B*: *a* — без пореза; *b* — с порезом 1 мм

На образцах различных типов из ненаполненных резин, а также из наполненных резин в тех областях скоростей и температур, где они не дают узловатого раздира, было показано, что сопротивление раздиру надрезанных образцов (σ) есть функция толщины t и ширины b образца, а также длины пореза c :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-s \left[\frac{1}{t}, \frac{1}{b}, \frac{(b-c)}{c} \right]}, \quad (1)$$

имеющая в различных случаях конкретный вид, причем σ_0 — сопротивление раздиру образца без пореза той же формы и размеров; величина σ_0 зависит от скорости растяжения v и абсолютной температуры T аналогично пре-

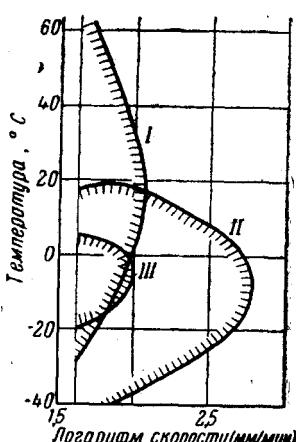


Рис. 5. Области узловатого раздира наполненных канальной сажей вулканизатов:

I — из НК с 10 в. ч. сажи; *II* — из СКБ с 15 в. ч. сажи; *III* — из СКС-30 с 15 в. ч. сажи при испытании образцов типа *B* без пореза

делу прочности при разрыве, изменяясь по закономерностям, которые были найдены Догадкиным и Сандомирским [20].

$$\sigma_0 = \sigma^* \cdot e^{U/RT}, \quad (2)$$

$$\sigma_0 = av^n. \quad (3)$$

Здесь a , n , U — константы материала, R — газовая постоянная.

Для наполненных вулканизатов эти закономерности не сохраняются в области узловатого раздира, причем сопротивление раздиру значительно выше вычисленного по формулам (1—3).

5. Узловатый раздир, как правило, не встречается при очень высоких скоростях и низких температурах. Здесь работа деформации до начала

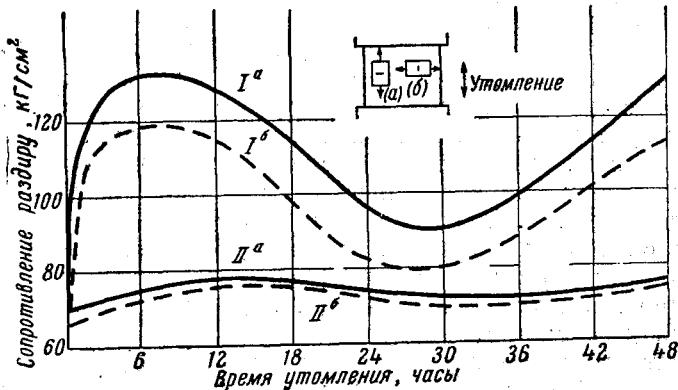


Рис. 6. Зависимость сопротивления раздиру дельфтских образцов от времени и направления многократного растяжения (растяжение на 25 %):

I — для наполненных канальной сажей резин на основе НК; II — для наполненных термической сажей резин на основе НК — при раздире; а — перпендикулярно направлению растяжения, б — параллельно направлению растяжения

раздира наполненных вулканизатов имеет существенно пониженные значения, приближаясь по величине к характерной для ненаполненных вулканизатов.

6. При изучении влияния предварительного (многократного) растяжения материала¹ было обнаружено, что вулканизаты НК с канальной сажей дают более высокие значения сопротивления раздиру, если раздир происходит перпендикулярно направлению предварительной деформации (рис. 6).

На вулканизатах НК с термической сажей и наполненных вулканизатах СКС-30 и СКБ этот эффект практически не заметен. Весьма интересен тот факт, что в случае дельфтских образцов предварительная деформация не смешает области узловатого раздира ни по скоростям, ни по температурам. Другие типы образцов в опытах на предварительное растяжение не изучались.

Обсуждение результатов

Разрушение однородного материала происходит по наиболее напряженным, а неоднородного, при равномерном распределении напряжений, — по наименее прочным его участкам. При неоднородном распределении напряжений неоднородный материал разрушается там, где напряжения достигают его предела прочности. При раздире образцов, подобных изображенным на рис. 1, максимальные разрушающие напряжения действуют от вершины пореза (или аналогичного участка концентрации напряжений) по направлению растяжения.

Изменение направления разрушения при узловатом раздире может быть связано с неоднородностью структуры деформируемого материала, являющейся причиной анизотропии прочности в небольших его областях.

¹ Утомлялись пластины, из которых затем перпендикулярно и параллельно направлению растяжения вырубались дельфтские образцы.

Подобного рода объяснение узловатого раздира предложено Мэзоном [19]. Предварительная деформация, приводящая к анизотропии материала, также дает неоднородность структуры, но иного характера. В отличие от последнего случая, при неоднородной структуре материала не выделено определенных направлений с одинаковыми свойствами.

Неоднородность распределения напряжений сама по себе не может быть причиной узловатого раздира: при увеличении неоднородности распределения напряжений, создаваемой увеличением длины пореза или усложнением формы образца, области узловатого раздира могут быть смещены или расширены, но новые области при этом не возникают, как следует из сопоставления их для образцов различного типа. Узловатый раздир характерен лишь для наполненных сажей резин. Поскольку узловатый раздир наблюдается не при всяких условиях деформации, присутствие в смеси сажи является необходимым, но недостаточным условием его существования. Области узловатого раздира расположены при более низких скоростях и высоких температурах, что указывает на возможность осуществления каких-то процессов, протекающих во времени и наиболее полно проявляющихся тогда, когда их скорости сопоставимы со скоростями деформации.

Из литературных данных известен целый ряд фактов о существовании областей температур и скоростей деформации, в которых свойства наполненных резин приближаются к свойствам ненаполненных, т. е. областей, где, как и в случае, когда узловатый раздир не отмечается, мало сказывается влияние наполнителей: независимость условно равновесного модуля сажевых резин [21] и параметра распределения дипольных времен релаксации (при температурах выше 100°) [10] от степени наполнения; приближение жесткости наполненных резин к соответствующим показателям ненаполненных резин при повторных деформациях [2] и прочности — при разрушении в направлении, параллельном предварительной деформации [22]; одинаковый тепловой эффект на единицу работы деформации при адиабатическом деформировании наполненных и ненаполненных резин [23]; сближение значений работы деформации, производимой до начала раздира, для наполненных и ненаполненных резин при высоких скоростях раздира, найденное в настоящем исследовании, и ряд других данных [5].

При высоких содержаниях канальной сажи в резинах из синтетических каучуков СКВ и СКС-30 имеют место две области узловатого раздира (рис. 4), что может быть объяснено двумя типами временных процессов, один из которых происходит на более крупных участках, при более высоких температурах и низких скоростях, а другой — на менее крупных участках, при более низких температурах и высоких скоростях.

Высокотемпературная область узловатого раздира исчезает при уменьшении содержания канальной сажи (рис. 5) и вовсе не наблюдается в смесях с термической сажей. Как известно [5], в этих случаях в смесях отсутствуют сажевые цепочки. Поэтому, по-видимому, процессы первого типа следует связать с наличием в резинах сажевых цепочек.

Области узловатого раздира, расположенные при более низких температурах и наблюдающиеся при любых содержаниях как канальной, так и термической сажи (рис. 4 и 5), по всей вероятности, связаны с наличием в резинах сажевых частиц. Для вулканизатов с канальной сажей они смещены к более высоким скоростям и низким температурам по сравнению с вулканизатами, содержащими термическую сажу (рис. 4). К аналогичному смещению приводит увеличение длины пореза на образцах и усложнение формы образца, связанное с увеличением неоднородности распределения напряжений.

Сопоставляя рис. 4 и 3, можно также объяснить исчезновение одной из областей узловатого раздира в резинах из НК с высоким содержанием канальной сажи. Здесь довольно наглядно выступает аналогия низкотем-

пературной области в резинах из синтетического каучука и всей изученной области температур в резинах из НК. Отсюда же следует, что при практически применяемых скоростях и температурах испытания для сажевых резин из НК имеет значение только наличие сажевых частиц, но не цепочек. Этим, возможно, отчасти объясняется относительно меньшее усиление в сажевых резинах из НК по сравнению с сажевыми резинами из синтетических каучуков.

Таковы дополнительные данные об усиливающем действии сажи, полученные при изучении закономерностей раздира. Они показывают, что усиление нельзя считать, как это обычно принято, результатом единственного уменьшения деформируемости и повышения прочности вследствие взаимодействия каучука с наполнителем. Усиление связано также с увеличением пути разрушения из-за изменения структуры материала. Последнее происходит при наличии в резине сажевых частиц и цепочек, влияющих на временные процессы, протекающие при деформации наполненных резин.

Выводы

1. Усиливающее действие сажи наиболее проявляется при узловатом раздире сажевых резин.

2. Узловатый раздир характерен для наполненных сажей резин и наблюдается в определенных областях скоростей деформации и температур, положение которых зависит от типа каучука и сажи.

3. При высоких содержаниях канальной газовой сажи в резинах из натрийбутадиенового (СКБ) и бутадиенстирольного (СКС-30) каучуков имеют место две области узловатого раздира. Первая расположена при относительно высоких температурах и низких скоростях, а вторая — при относительно низких температурах и более высоких скоростях.

Снижение содержания канальной сажи в этих резинах приводит к исчезновению высокотемпературной области узловатого раздира и смещению низкотемпературной области к более высоким температурам и низким скоростям. Такое положение области (при средних скоростях и температурах) характерно и для резин из указанных синтетических каучуков, содержащих термическую сажу.

4. Первая область узловатого раздира наполненных резин из СКБ и СКС-30 с канальной сажей связана с присутствием в них сажевых цепочек, тогда как вторая область, имеющаяся также у резин с термической сажей, — с присутствием сажевых частиц.

5. В пределах скоростей от 40 до 1000 мм/мин и температур от -40 до $+100^\circ$ наполненные резины из натурального каучука (НК) имеют одну область узловатого раздира, расположенную при более низких скоростях.

В случае содержания в них канальной сажи область сдвинута к более высоким скоростям, чем в случае термической.

6. Увеличение длины пореза на образцах, испытываемых на раздир, приводит к смещению области узловатого раздира в сторону более высоких скоростей и расширяет ее по температурам. То же влияние отмечается при изменении формы образца, начиная от дельфтических [16] и последовательно до типа A, B, C [15], т. е. с увеличением неоднородности распределения напряжений в деформируемых образцах.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
14 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Blanchard, D. Parkinson, Proceed. II. Rubber Technol. Confer. London, 1948, стр. 414; Trans. IRI, 23, 259, 1948; A. F. Blanchard, Trans. IRI, 32, 124, 1956.
2. L. Mullins, J. Rubb. Res., 16, 275, 1947; J. Phys. a. Colloid Chem., 54, 239, 1950; Trans. IRI, 32, 231, 1956.

3. L. Mullins, N. R. Tobin, Proceed. III. Rubber Technol. Confer., London, 1954, стр. 397.
4. Б. А. Догадкин, К. А. Печковская, Ц. Мильман, Коллоидн. ж., 14, 250, 346, 1952.
5. Б. А. Догадкин, К. А. Печковская, Труды 3-й Всесоюзной конференции по коллоидн. химии, АН СССР, 1956, стр. 371; Б. А. Догадкин, А. И. Лукомская, там же, стр. 353.
6. E. Guth, Proceed. II. Rubber Technol. Confer., London, 1948, стр. 353.
7. D. Parkinson, Trans. IRI, 19, 131, 1943; 21, 7, 1945; Advances in Colloid Science, New York, 2, 389, 1946.
8. R. S. Stearns, B. L. Johnson, Industr. and Engng. Chem., 43, 146, 1951.
9. M. L. Studebaker, L. G. Nabors, Rubber Age, 80, 1027, 1957.
10. Б. А. Догадкин, А. И. Лукомская, Докл. АН СССР, 88, 1045, 1953; Коллоидн. ж., 15, 183, 1953; 15, 259, 1953; 16, 34, 1954.
11. H. Venhill, O'Brien, Rankin Carlson, J. Appl. Phys., 15, 731, 1944; 17, 338, 1946; Rubb. Chem. Technol., 22, 477, 1949; Trans. IRI, 27, 339, 1951; Industr. and Engng. Chem., 45, 1128, 1953; Rubber Age, 79, 75, 1956.
12. M. L. Studebaker, L. G. Nabors, Rubber Age, 80, 1027, 1957.
13. W. A. Ladd, W. B. Wilgand, Rubber Age, 57, 299, 1945.
14. R. E. Dobbin, R. P. Rossman, Industr. and Engng. Chem., 38, 1145, 1946.
15. ASTM, D 624—54
16. ISO/TC, 45 (Secretariat 185) 293, 1956; H. A. W. Nijveld, Proceed. II. Rubber Technol. Confer. London, 1948, стр. 256.
17. DIN, 53504
18. W. F. Busse, Industr. and Engng. Chem., 26, 1194, 1934; Rubb. Chem. Technol., 8, 121, 1935.
19. H. W. Green Smith, J. Polymer Sci., 21, 175, 1956; The Rheology of Elastomers, Proceedings of a conference BPRRA, 1957, стр. 113.
20. Б. А. Догадкин, Д. М. Сандомирский, Коллоидн. ж., 13, 267, 1951.
21. М. М. Резниковский, Л. С. Присс, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 16, 211, 1954.
22. H. J. J. Janssen, Proceed III. Rubber Technol. Confer, London, 1954, стр. 351.
23. М. П. Вотинов, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физ., 25, 2157, 1955; 27, 2303, 1957; 28, 2022, 1958; М. П. Вотинов, Л. Л. Сульженко, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физ., 27, 2307, 1957.

SOME FEATURES OF THE STRENGTHENING ACTION OF CARBON BLACKS FOLLOWING FROM THE TEAR BEHAVIOR OF FILLED RUBBERS

A. I. Lukomskaya

Summary

Carbon black filled natural (NK) and synthetic (SKB, SKS-30) rubber vulcanizates under certain conditions yield knotty tears. Within the temperature limits -40° to 100°C and rates from 50 to 1000 mm/min SKB and SKS-30 vulcanizates with thermal black or a small amount of channel black as well as filled NK vulcanizates have only one temperature-rate region of knotty tear. With high channel carbon content SKB and SKS-30 vulcanizates yield two knotty tear regions.

It has been suggested that one of the knotty tear regions is connected with the presence in the vulcanizates of the carbon black particles, whereas the other with carbon black chain structures.