

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТОВ УСИЛЕННЫХ  
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ  
МЕТОДОМ РАСТЯЖЕНИЯ**

***В. А. Швецов, А. С. Новиков, А. П. Писаренко***

В работах Муллинса [1] и Патрикеева [2,3] установлено влияние предварительного растяжения на кривую нагрузка — удлинение наполненных вулканизатов. Ненаполненные резины незначительно изменяют свои свойства при растяжении. Наполненные вулканизаты подвержены сильному размягчению во время растяжения.

С количественной стороны это явление изучено Бланчардом и Паркинсоном [4, 5, 6, 7]. Они исходили из имеющихся теоретических уравнений Гута, Джемса, Уолла, Флори:

$$F = G \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (I)$$

и уравнения Бартенева:

$$F = E \left( 1 - \frac{1}{\alpha} \right), \quad (II)$$

где  $F$  — усилие на единицу площади первоначального поперечного сечения;  $\alpha$  — кратность растяжения;  $G$ ,  $E$  — постоянные, характеризующие степень сшивости полимера.

Оба уравнения применимы для неусиленных резин в области низких и средних удлинений.

Поскольку усиленная резина после больших предварительных напряжений ведет себя подобно неусиленной резине при низких удлинениях, Бланчард и Паркинсон использовали вышеуказанные уравнения для описания свойств усиленных резин<sup>1</sup>.

Они ввели в уравнение новый член — функцию  $F(\alpha)$

$$F(\alpha) = \exp [p(\alpha - 1) + \mu(\alpha - 1)^4], \quad (III)$$

где  $p$  — постоянная величина, равная 0,31 в случае применения уравнения (I),  $\mu$  — коэффициент, характеризующий отклонение в свойствах наполненных резин при растяжении по сравнению с ненаполненными.

После преобразования полуэмпирическое уравнение Бланчарда—Паркинсона имеет следующий вид:

$$\ln F - f(\alpha) = \ln G + \mu(\alpha - 1)^4, \quad (IV)$$

где

$$f(\alpha) = 0,31(\alpha - 1) + \ln 1,62 \left( 1 - \frac{1}{\alpha^2} \right). \quad (V)$$

Таким образом, если испытуемая резина удовлетворительно описывается данным уравнением, то при построении графика (по оси  $X$  откладывается  $(\alpha - 1)^4$  и по оси  $Y$  —  $\ln F - f(\alpha)$ ) получается прямая линия, отсекающая на оси ординат отрезок, равный  $\ln G$ . Тангенс угла наклона прямой характеризует значение  $\mu$ .

<sup>1</sup> В данной работе использовано уравнение Бланчарда — Паркинсона, выведенное ими на основе уравнения Джемса — Гута.

Каков физический смысл коэффициентов  $G$  и  $\mu$ ?  $G$  есть величина, пропорциональная количеству всех связей, имеющихся в вулканизате, включая и серные связи, образованные в процессе вулканизации;  $\mu$  характеризует степень взаимодействия каучука с наполнителем.

Для ненаполненных вулканизатов  $\mu$  равно 0. Для ненаполненных вулканизатов с ускорителями вулканизации  $\mu$  имеет малое значение.

Вышеприведенное уравнение позволяет вычислить силу на поперечную связь  $x$

$$x = \frac{\alpha S}{G^{\frac{1}{2}}}, \quad (\text{VI})$$

где  $\alpha$  — кратность растяжения;  $S$  — напряжение на первоначальное сечение;  $G$  — коэффициент из уравнения (IV).

Выше указывалось, что модуль  $G$  является величиной, пропорциональной общему количеству связей в вулканизате. Эта величина может быть разложена на две составляющие:  $G^*$  — величина, пропорциональная числу прочных (первичных) связей, не разрушающихся при высоких напряжениях;  $Gr F(x)$  — величина, являющаяся функцией предварительного напряжения и характеризующая наличие слабых (вторичных) связей, разрушающихся при сравнительно малых напряжениях.

Таким образом, уравнение

$$G = G^* + Gr \cdot F(x) \quad (\text{VII})$$

представляет собой закон размягчения резин с активными наполнителями.

В данном уравнении введена функция  $F(x)$ , которая характеризует количество оставшихся неразрушенных вторичных связей после приложения напряжения.

Выражение для  $F(x)$  имеет следующий вид:

$$F(x) = \frac{k^3}{4} \int_x^{\infty} x^{1/2} \cdot e^{-kx^{1/2}} dx, \quad (\text{VIII})$$

где  $k$  — постоянная величина;  $F(x)$  меняется в пределах от 0 до 1.

При малых предварительных напряжениях  $F(x) \rightarrow 1$ , при больших предварительных напряжениях  $F(x) \rightarrow 0$ .

При  $F(x) = 1$ , т. е. когда к образцу не приложено напряжение, формула размягчения принимает вид

$$G = G^* + Gr. \quad (\text{IX})$$

При  $F(x) = 0$ , т. е. при очень больших предварительных напряжениях, второй член уравнения превращается в нуль, и мы имеем

$$G = G^*, \quad (\text{X})$$

т. е. все вторичные связи разрушены.

При построении графика откладываем по оси  $X$  —  $F(x)$ , а по оси  $Y$  —  $G$ ; уравнение (VII) дает прямую линию, отсекающую на оси  $Y$  отрезок, равный  $G^*$ , а тангенс угла наклона дает  $Gr$ .

Бланчард и Паркинсон вывели полуэмпирическое уравнение для натурального каучука и наполнителей: сажи газовой канальной и печной сажи НАГ.

В дальнейшем они распространяли исследования на бутадиенстирольный каучук, применяя различные наполнители, в том числе и минеральные, как силикат кальция и углекислый магний.

Проведенное нами испытание резин на основе СКН-26 с газовой канальной сажей, силикатом кальция и гидроокисью алюминия показало, как это видно из рис. 1, *a*, *b*, что данное уравнение применимо для описания свойств этих систем.

Для испытания были использованы образцы кольцеобразной формы, которые подвергались растяжению на разрывной машине с автоматичес-

кой записью кривых нагрузка — удлинение, скорость растяжения во всех случаях составляла 200  $\text{мм}/\text{мин}$ , испытания проводили при температуре  $+20^\circ$  с использованием предварительных напряжений от 30 до  $120 \text{ кГ}/\text{см}^2$ . Для каждого предварительного напряжения брали два образца. Об-

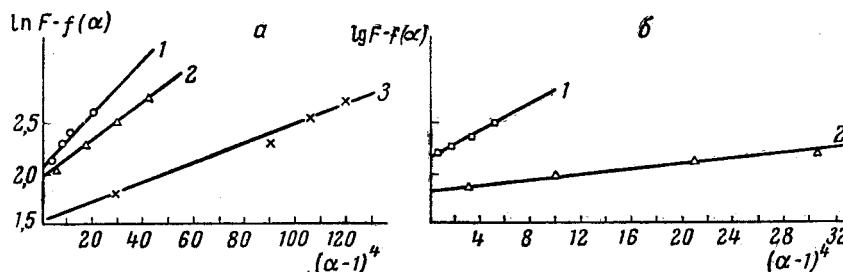


Рис. 1. Применение уравнения  $\ln F - f(\alpha) = \ln G + \mu(\alpha - 1)^4$  для вулканизата на основе СКН-26, содержащего 28 объемных частей газовой канальной сажи (а) и такое же количество гидроокиси алюминия (б), ( $S$  — предварительное напряжение)

а: 1 —  $S = 40 \text{ кГ}/\text{см}^2$ ;  $G = 8,13$ ;  $\mu = 2,86 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $S = 50 \text{ кГ}/\text{см}^2$ ;  $G = 7,5$ ;  $\mu = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ; 3 —  $S = 80 \text{ кГ}/\text{см}^2$ ;  $G = 6,1$ ;  $\mu = 8,9 \cdot 10^{-4}$ . б: 1 —  $S = 30 \text{ кГ}/\text{см}^2$ ;  $G = 8,0$ ;  $\mu = 5,5 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $S = 40 \text{ кГ}/\text{см}^2$ ;  $G = 6,37$ ;  $\mu = 1,3 \times 10^{-4}$ .

разец растягивали четыре раза при каждом предварительном напряжении и выдерживали под нагрузкой в течение 30 сек.

Данные табл. 1 показывают, что для натурального каучука с канальной сажей наблюдается незначительное уменьшение модуля с увеличени-

Таблица 1

Изменение модуля  $G$  с увеличением предварительного напряжения

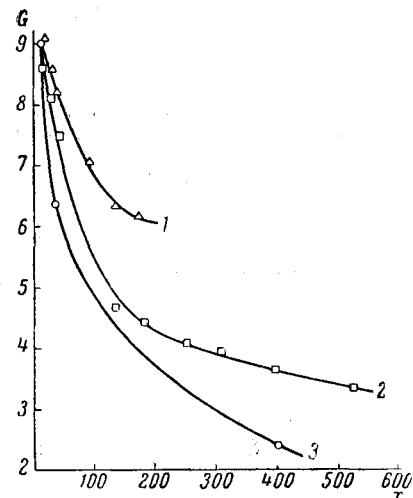
Значение $G$ при определенном предварительном напряжении, $\text{kГ}/\text{см}^2$	Состав смесей, объемн. ч.				
	НК + 28 газ. кан. сажа	СКН-26 + 28 газ. кан. сажи	СКН-26 + 17 газ. кан. сажи	СКН-26 + 28 гидроокиси алюминия	СКН-26 + 17 гидроокиси алюминия
До приложения напряжения	9,2	8,8	6,3	8,6	6,0
$G = 30$	9,1	8,5	6,0	8,0	5,5
$G = 80$	7,5	6,1	4,5	4,9	3,0
$G = 100$	7,0	5,5	3,7	3,8	1,45
$G = 120$	6,2	4,15	2,85	2,1	—
Оставшиеся связи после максимального предварительного напряжения, %	67,4	47,0	45,2	24,5	24,4

ем предварительного напряжения. Так, при предварительном напряжении  $120 \text{ кГ}/\text{см}^2$  после четвертого растяжения в вулканизате остается 67,4% связей по отношению к первоначальному их количеству. Для СКН-26 с канальной сажей при той же дозировке уменьшение модуля идет более значительно. После напряжения  $120 \text{ кГ}/\text{см}^2$  остается только 47% связей. И, наконец, для СКН-26 с гидроокисью алюминия той же степени наполнения 28 объемных частей происходит наибольшее уменьшение модуля. После предварительного напряжения  $120 \text{ кГ}/\text{см}^2$  в образце остается всего лишь 24,5% связей. А для вулканизата, содержащего 17 объемных частей гидроокиси алюминия, уже при предварительном напряжении  $100 \text{ кГ}/\text{см}^2$  остается 24,4% связей, а применение предварительного напряжения  $120 \text{ кГ}/\text{см}^2$  приводит к разрушению образца.

На рис. 2 приведена зависимость между модулем и концентрацией напряжения на связь для трех вулканизатов на основе натурального каучука и СКН-26 с газовой канальной сажей и гидроокисью алюминия. Анализ этих данных показывает, что при малых предварительных напряжениях разрушается большое количество слабых связей, с малой затраченной энергией на разрыв; при увеличении предварительного напряжения начинают разрушаться все более прочные связи, и количество затраченной энергии резко возрастает. После больших предварительных напряжений  $G$  значительно уменьшается, но во всех случаях величина его больше, чем для ненаполненных резин. Так,  $G$  для СКН-26 без наполнителя равно 1,39.

Рис. 2. Зависимость модуля ( $G$ ) от концентрации напряжения на связь ( $x$ ):

1 — вулканизат из НК с 28 объемн. ч. канальной сажи; 2 — вулканизат из СКН-26 с 23 объемн. ч. канальной сажи; 3 — вулканизат из СКН-26 с 28 объемн. ч. гидроокиси алюминия



В табл. 2 приведены значения составляющих модуля  $G^*$  и  $Gr$ , характеризующих наличие первичных и вторичных связей в вулканизатах. Эти значения вычислены на основании применения уравнения (VII).

Таблица 2

Значение составляющих модуля  $G^*$  и  $Gr$   
для различных резин

Состав смесей, объемн. ч.	$G$	$G^*$	$Gr$
НК + 28 газ. кан. сажи	9,2	5,2	4,0
СКН-26 + 28 » » »	8,8	2,8	6,0
СКН-26 + 17 » » »	6,3	2,7	3,6
СКН-26 + 28 гидроокиси алюминия	8,6	1,2	7,4
СКН-26 + 17 » » »	6,0	0,9	5,1

Из табл. 2 видно, что для вулканизатов из натурального каучука с канальной сажей мы имеем наибольшее значение  $G^*$ , т. е. здесь больше первичных связей. Для вулканизатов на основе СКН-26 с канальной сажей, и особенно с гидроокисью алюминия, значение  $G^*$  убывает, но увеличивается значение модуля  $Gr$ , что свидетельствует о наличии большего количества вторичных связей, и, следовательно, структура вулканизата иная.

### Выводы

- Установлена возможность применения уравнения Бланчарда для бутадиеннитрильных каучуков с канальной сажей и гидроокисью алюминия.
- Установлено, что вулканизаты бутадиеннитрильных каучуков с гидроокисью алюминия подвержены более сильному размягчению при

растяжении по сравнению с вулканизатами, содержащими канальную сажу.

3. Высказаны соображения относительно соотношения первичных и вторичных связей в вулканизатах на основе СКН-26 с газовой канальной сажей и гидроокисью алюминия.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
2 II 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Mullins, Journal of Rubber Research, 1947, № 12, 275.
2. Г. А. Патрикеев, Докл. АН СССР, 120, 1958, 562.
3. Г. А. Патрикеев, Ж. физ. химии, 33, 1959, 2081.
4. A. F. Blanchard, D. Parkinson, Industr. and Engng. Chem., 1952, № 4, 799.
5. A. F. Blanchard, J. Polymer Sci., 14, 355, 1954.
6. A. F. Blanchard, Gummi und Asbest, 1954, № 7, 548.
7. A. F. Blanchard, Instn. Rub. Industr. Transactions and Proceedings, 32, 124, 1956.

#### THE STRUCTURE OF REINFORCED BUTADIENE-NITRILE RUBBER VULCANIZATES BY THE SOFTENING-ELONGATION RELATION

V. A. Shvetsov, A. S. Novikov, A. P. Pisarenko

#### S u m m a r y

The effect of preliminary stretching of rubbers with SKN-26 base and channel black or aluminum hydroxide fillers on the stress-strain curves has been shown. On the basis of the Blanchard — Parkinson equation:  $\ln F - f(\alpha) = \ln G + \mu(\alpha - 1)^4$  where  $F$  is the stress per unit area of the initial cross section,  $\alpha$  the coefficient of elongation,  $G$  the modulus (proportional to the number of links in the vulcanizate), and  $\mu$  a factor, characterizing the degree of interaction between the rubber and filler, it has been shown that vulcanizates containing aluminum hydroxide are subjected to greater softening during elongation than those containing the channel black.