

УДК 678.01:53

О МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ ПРИ УТОМЛЕНИИ
РЕЗИН*Е. В. Резцова, Г. В. Чубарова, Г. Л. Слонимский*

В соответствии с тем, что была показана возможность разрушения химической связи, даже при малых многократных деформациях с образованием свободных радикалов и развитием вторичных химических реакций, следует ожидать значительного влияния механо-химических явлений при утомлении эластичных полимеров [1—3]. Эти же явления определяют процессы переработки каучука и смешения его с ингредиентами резиновой смеси [4]. Учитывая единый механизм процессов переработки и утомления, естественно было предположить, что между явлениями, развивающимися при утомлении и переработке полимеров, существует определенная связь.

Ранее уже отмечалось [5], что предварительная переработка полимера влияет на его усталостную прочность; при этом выносливость резин в значительной степени снижается с увеличением времени вальцевания и смешения.

В настоящей работе механо-химические явления при утомлении изучались путем оценки эффективности действия противоутомителей в зависимости от режима механической переработки и способа введения их в полимер (без механической переработки и при вальцевании).

Методика эксперимента

Основным объектом исследования являлись ненаполненные вулканизаты из натурального каучука, содержащие 0,5 вес. ч. стеариновой кислоты, 5 вес. ч. окиси цинка, 0,7 вес. ч. каптакса, 3 вес. ч. серы на 100 вес. ч. каучука.

В качестве противоутомителей использовали продукты различных классов химических соединений, широко применяемых в шинных резинах: ароматические амины и диамины — фенил-β-нафтиламин (неозон Д) и N-фенил-N'-циклогексил-р-фенилледиамин (4010); хинолины — 2,2,4- trimетил-6-этоксидигидрохинолин (сантофлекс (AW); бифенолы — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-тетбутилфенол) (2246).

Введение противоутомителей без механической переработки проводили методом набухания вулканизатов в бензole, в котором предварительно растворяли эти продукты. Концентрация последних в бензole выбирали с таким расчетом, чтобы дозировка добавки, вводимой набуханием, соответствовала количеству, введенному на вальцах, и была в пределах 1% от веса каучука. Это достигалось с достаточной степенью точности путем учета равновесного набухания вулканизатов в бензole. Контроль введенного количества противоутомителя проводили по привесу образца после удаления растворителя путем вакуумирования образцов до постоянного веса. Как правило, количество введенной в образец добавки колебалось в пределах 0,9—1,1% от веса каучука.

Введение противоутомителей другим способом проводили на микровальцах размером 80 × 175 с зазором 0,6 мм при 30° на воздухе. Каучук перерабатывали с противоутомителем и без него в течение 5 и 30 мин.

Из предварительно пластицированного каучука с введенной добавкой и без нее приготавливали ненаполненные сырье смеси вышеуказанных состава. Смеси вулканизовали при 143° в течение 30 мин.

Утомление проводили на лабораторном приборе [6], позволяющем осуществлять многократное растяжение образцов вплоть до разрушения в различных средах и в вакууме. Образцы подвергали деформации растяжения при 70%-ном удлинении на воздухе при комнатной температуре. Усталостную прочность оценивали по числу циклов до разрушения образцов.

Экспериментальная часть

На рис. 1 приведены средние данные по усталостной прочности резин при различном методе введения противоутомителя при одинаковом режиме смешения. Как видно из рисунка, усталостная прочность у образцов без добавки (рис. 1, а; 1) составляет $6,5 \cdot 10^3$ циклов. При введении 1 вес. ч. противоутомителя 4010 на вальцах усталостная прочность под-

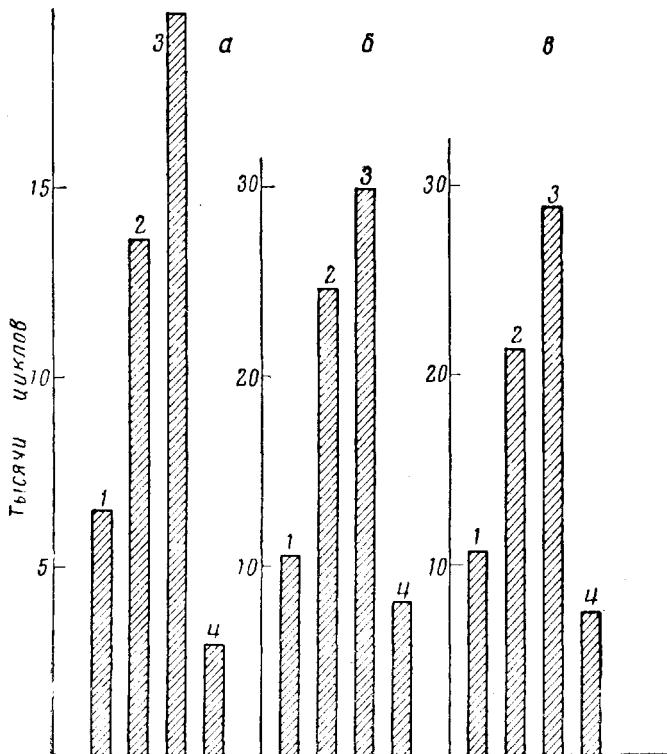


Рис. 1. Усталостная прочность ненаполненных резин из НК при различных способах введения противоутомителей: а — 4010; б — сантофлекса AW; в — 2246:

1 — без противоутомителя, 2 — с 1% противоутомителя, введенного на вальцах, 3 — с 1% противоутомителем, введенного набуханием, 4 — контрольный образец, не содержащий 4010 и набухший в чистом растворителе

нимается до значения $13.7 \cdot 10^3$ циклов (рис. 1, а; 2). Наибольшую выносимость показали образцы, где противоутомитель 4010 вводили набуханием (рис. 1, а; 3).

Усталостная прочность этих образцов составляет $19.7 \cdot 10^3$ циклов, т. е. растет более чем вдвое. Для учета фактора набухания проведены контрольные опыты по определению усталостной прочности образцов, набухших в чистом растворителе и не содержащих противоутомителя (рис. 1, а; 4). Испытания проводили на образцах после удаления раствора-

рителя. По сравнению с этим контрольным образцом усталостная прочность у образцов, где противоутомитель 4010 внесен без механической переработки, отличается в 4 раза. Аналогичные данные, изображенные на рис. 1, б и в, получены для образцов с добавкой противоутомителей сантофлекса AW и 2246. Как и в случае противоутомителя 4010, наблюдалось значительное изменение усталостной прочности образцов при различном методе введения добавок в полимер. Так, введение сантофлекса AW в образцы набуханием повышает усталостную прочность до значения $30 \cdot 10^3$ циклов, что в 1,2 раза превышает усталостную прочность тех образцов, где противоутомитель вводился на вальцах (рис. 1, б; 2). Введение добавки 2246 набуханием повышает ходимость образцов по сравнению с образцами, не содержащими противоутомителя, в 2,7 раза, в то время как при введении противоутомителя на вальцах ходимость повышается только в 1,5–2 раза (рис. 1, в).

Как и следовало ожидать, разные типы противоутомителей показали различные изменения усталостной прочности образцов при введении их методом набухания и вальцевания. Но в то же время для всех классов противоутомителей усталостная прочность образцов значительно повышается при введении добавок без механической переработки.

Таким образом, введение противоутомителей из раствора в вулканизаты методом набухания позволяет непосредственно оценить влияние фактора механического воздействия на механизм действия добавки.

Наряду с оценкой действия противоутомителей в зависимости от метода их введения в полимер определяли влияние продолжительности механической переработки каучука с добавкой на усталостную прочность резин, изготовленных из предварительно пластицированного каучука.

На рис. 2 даны результаты по усталостной прочности резин, переработанных разное время с противоутомителем 4010 и без него. Если при 5-минутной переработке каучука с противоутомителем 4010 ходимость до разрушения составляет $14,1 \cdot 10^3$ циклов (рис. 2, б; 1), то увеличение длительности переработки до 30 мин. вызывает падение ходимости до $8 \cdot 10^3$ циклов (рис. 2, б; 2), в то время как резины, не содержащие противоутомителя, переработанные разное время, показывают лишь незначительное изменение усталостной прочности. Сравнение данных по усталостной прочности образцов, отличающихся разной продолжительностью механической переработки каучука с добавкой и без нее, показывает, что изменение усталостной прочности связано с влиянием механической переработки на эффективность действия добавки, причем чем больше время предварительной переработки, тем ниже эффективность противоутомителя. Можно предположить, что переработка каучука с противоутомителями приводит к их расходу в результате их взаимодействия с макрорадикалами полимера в процессе пластикации и смешения, вследствие чего снижается их эффективность при утомлении.

Таким образом, полученные данные по изменению эффективности противоутомителей при разном методе их введения в полимер и различном режиме механической переработки свидетельствуют о том, что химические добавки активно взаимодействуют с каучуком и резиновой смесью

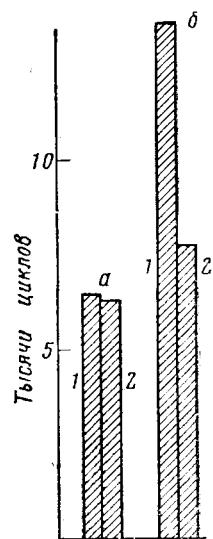


Рис. 2. Усталостная прочность неполненых резин из НК при различном режиме переработки каучука с противоутомителем 4010:

a — без противоутомителя,
б — с 1% противоутомителя
4010; 1 — 5 мин. пластика-
ции каучука, 2 — 30 мин.
пластикации каучука

в процессе переработки, что существенным образом отражается на свойствах вулканизатов, главным образом на усталостной прочности. Поэтому необходимо тщательно устанавливать оптимальные режимы переработки каучуков с противоутомителями с целью получения наиболее эффективных результатов их действия.

Выводы

1. Установлено, что эффективность действия противоутомителей меняется в зависимости от режима предварительной переработки их с каучуком и от метода их введения в каучук.

2. Изменение эффективности действия противоутомителей показывает, что существует связь между механо-химическими явлениями, возникающими при переработке и утомлении полимера, что должно учитываться в производственной практике.

3. Влияние предварительной переработки каучука с противоутомителями на усталостную прочность резин, по-видимому, обусловлено расходом противоутомителей в процессе переработки вследствие возникающих при этом механо-химических реакций.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
2 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Резцова, М. Льюис-Риера, Докл. АН СССР, **93**, 523, 1953.
- Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Резцова, М. Льюис-Риера, Сб. Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости, Госхимиздат, Л., 1955, стр. 100.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, **105**, 751, 1955.
- Е. В. Резцова, Г. Л. Слонимский, З. Ф. Жарикова, Каучук и резина, 1963, № 12, 10.
- Г. Л. Слонимский, Е. В. Резцова, Высокомолек. соед., **4**, 1571, 1962.
- Е. В. Резцова, Г. Л. Слонимский, Г. В. Чубарова, Заводск. лабор., 1962, № 4, 496.

MECHANOCHEMICAL EFFECTS IN THE FATIGUE OF RUBBER

E. V. Reztsova, G. V. Chubarova, G. L. Slonimskii

Summary

The efficiency of anti-fatigue agents has been investigated in relation to the conditions of their processing together with the rubber and to the method of their incorporation in the rubber. It has been shown that the fatigue resistance of the rubbers is augmented if the anti-fatigue agents are incorporated without mechanical processing. It has been suggested that processing of the rubber with anti-fatigue agents leads to consumption of the latter by reaction with the macroradicals of the rubber.