

УДК 678.01:53

СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗДИРУ НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ
И АДГЕЗИЯ ЭЛАСТОМЕРА К НАПОЛНИТЕЛЮ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ КОНТАКТА
ЭЛАСТОМЕРА И НАПОЛНИТЕЛЯ*

*В. Г. Раевский, С. М. Ягнятинская, С. Н. Еписеева,
С. С. Вояцкий*

В соответствии с развивающимися авторами настоящей статьи представлениями [1] влияние наполнителей на свойства наполненных систем определяется ролью адгезии полимера к наполнителю. Указания на значимость этого фактора имеются во многих работах, посвященных изучению усиления [2]. Однако эти работы не выдвигают адгезию в качестве основного фактора, определяющего эффект усиления. Это стало возможным после разработки методики оценки адгезии полимеров к порошкообразным наполнителям [3].

В настоящей работе приведены экспериментальные данные по выяснению корреляции между влиянием длительности и температуры контакта эластомера с частицами наполнителя на сопротивление раздиру наполненных смесей, с одной стороны, и временной и температурной зависимостями адгезии компонентов системы друг к другу, с другой. Выбор сопротивления раздиру в качестве характеристики физико-механических свойств системы обусловлен тем, что разрушение изделий, как правило, начинается со случайного местного дефекта. Чаще всего это надрез или поверхностная трещина. Вполне приемлемо поэтому утверждение ряда исследователей, что эксплуатационные свойства изделий более полно характеризуются сопротивлением раздиру, чем сопротивлением разрыву [4]. Кроме того, раздир является наиболее общим типом разрушения материалов, поскольку он имеет место как при разрыве, так и при истирании.

В качестве объектов исследования были взяты смеси из 100 объемных частей бутадиенакрилонитрильного эластомера СКН-40 и 20 объемных частей активного или неактивного наполнителя (соответственно канальной сажи или мела). Каких-либо других ингредиентов в смеси не вводили. С целью контроля параллельно подвергали раздиру образцы ненаполненного эластомера. Образцы для испытаний получали в строго одинаковых условиях.

Смеси (или пластикат эластомера) готовили на лабораторных вальцах с валками 160×320 мм. Загрузка вальцов составляла ~800 г; продолжительность смешения (или пластикации) — 17 мин. С целью приближения условий получения образцов к общепринятым в резиновой промышленности смеси или пластикат СКН-40 после изготавления выдерживали в течение 3—4 час. при комнатной температуре.

Для определения сопротивления раздиру из смесей (или пластиката) прессовали пластины толщиной ~1 мм при 20, 50, 70, 85 и 100° от 10 до 300 мин. при каждой из указанных температур. Предварительная выдержка смеси в нагретой пресс-форме (без давления) составляла 15 мин. Удельное давление при прессовании равнялось 15 кГ/см^2 .

Испытание образцов на сопротивление раздиру проводили в соответствии с ГОСТ 262-53.

* 1-е сообщение из серии «Усиление полимеров».

Зависимость сопротивления раздиру систем СКН-40 — наполнитель от продолжительности прессования при различных температурах представлена на рис. 1. При рассмотрении рисунка прежде всего обращает на себя внимание отличие характера указанной зависимости для ненаполненного эластомера и для его смесей с наполнителями. Действительно, сопротивле-

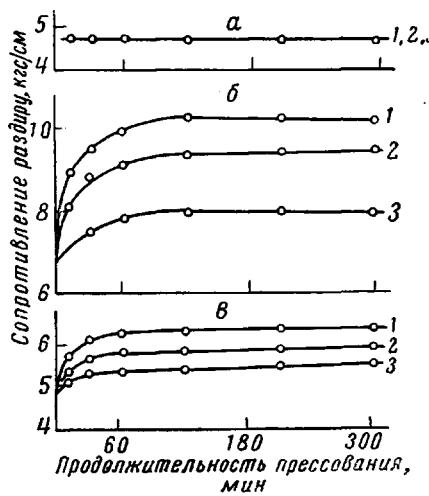


Рис. 1

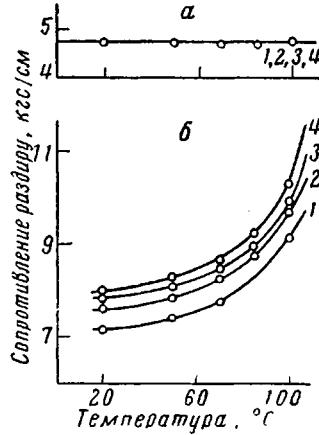


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость сопротивления раздиру эластомера СКН-40 (а) и его смесей с сажей (б), с мелом (в) от продолжительности прессования образцов при температуре: 1 — 100, 2 — 70, 3 — 20°

Рис. 2. Зависимость сопротивления раздиру эластомера СКН-40 (а) и его смесей с сажей (б) от температуры прессования образцов.

Время прессования: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 60; 4 — 120 мин.

ние раздиру эластомера не зависит от времени прессования, тогда как сопротивление раздиру наполненных систем на основе этого же эластомера возрастает по кривым, напоминающим по своему виду кривые, характеризующие зависимость адсорбции от времени. Существенно, что изменение сопротивления раздиру с увеличением времени прессования тем значительнее, чем выше температура, при которой проводили прессование наполненных смесей. Температурная зависимость сопротивления раздиру ненаполненного СКН-40 и его смеси с сажей при различных временах прессования представлена на рис. 2.

Как следует из рис. 2, температура прессования сильно влияет на сопротивление раздиру образцов, содержащих сажу, в отличие от ненаполненного эластомера. Зависимость сопротивления раздиру от температуры прессования в этом случае описывается кривыми, близкими по своему виду к экспоненциальному. Учитывая, что сопротивление раздиру ненаполненного эластомера не зависит от длительности и температуры прессования и что изменение каких-либо характеристик второго компонента — наполнителя — в рассматриваемых условиях вряд ли можно допустить, остается предположить, что изменение сопротивления раздиру смеси обусловлено соответствующим изменением прочности связи между обеими фазами. Это предположение, с одной стороны, находится в полном соответствии с современными представлениями об адгезии, поскольку известно, что увеличение как времени, так и температуры контакта приводит к повышению прочности адгезионных соединений [5]. С другой стороны, оно соответствует работам [1], в которых указано, что повышение прочности связи полимера с наполнителем должно приводить к общему усилению

системы. С целью проверки этого предположения были определены временная и температурная зависимости адгезии эластомера СКН-40 к наполнителям, саже и мелу в условиях, аналогичных условиям прессования образцов для испытания на сопротивление раздири.

Оценку адгезии эластомера к наполнителю проводили по методике, описанной в работе [3]. Точность метода оценки адгезии полимера к наполнителю, так же как и определения сопротивления раздири, была достаточно большой — полученные значения отличались от среднего не более чем на 3—10 %.

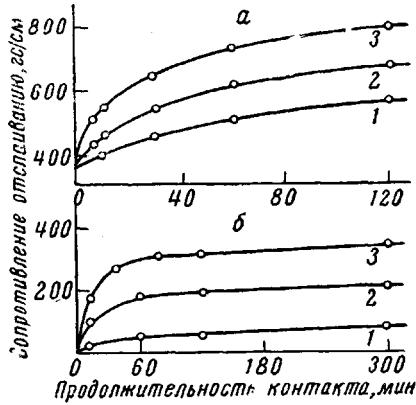


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость адгезии эластомера СКН-40 к саже (а), к мелу (б) от продолжительности прессования.

Температура прессования: 1 — 20; 2 — 70; 3 — 100°

Рис. 4. Зависимость адгезии эластомера СКН-40 к саже от температуры прессования образцов.

Время прессования: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 60; 4 — 120 мин

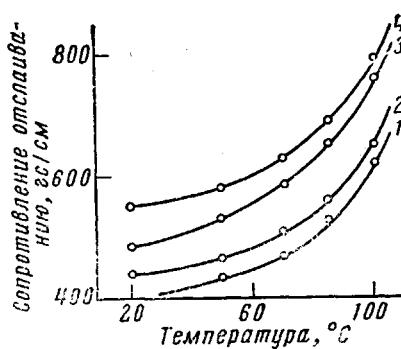


Рис. 4

Зависимость адгезии СКН-40 к саже и мелу от продолжительности прессования адгезионных соединений при различных температурах представлена на рис. 3. Во всех случаях разрушение образцов при отслаивании полимера от субстрата носило адгезионный характер. Как можно видеть, кривые на рис. 3 также напоминают кривые, характеризующие зависимость адсорбции от времени. Это не случайно, так как есть все основания считать, что при образовании адгезионного соединения происходит физическая или химическая адсорбция молекул полимера на поверхности частиц наполнителя.

Рис. 4 показывает увеличение сопротивления расслаиванию с возрастанием температуры контакта эластомера с субстратом. Экспоненциальная зависимость адгезии эластомера к наполнителю от температуры прессования адгезионных соединений легко объясняется влиянием температуры на процессы микрореологического течения [6] и поверхностной диффузии [7], т. е. на процессы, ответственные, по нашему мнению, за образование прочной связи полимера с наполнителем. По всей вероятности, адсорбированный на поверхности наполнителя слой полимера отличается по своим свойствам и структуре от остальной массы полимера. Изменения структуры эластомера под действием наполнителя должны повлиять на механические свойства системы эластомер — наполнитель. Однако, поскольку исследование этих изменений является самостоятельной задачей, они в настоящей работе не рассматриваются.

Однаковый характер и порядок расположения кривых, описывающих влияние длительности или температуры прессования на адгезию и сопро-

тивление раздиру, указывает на то, что изменение сопротивления раздиру является следствием только изменения прочности связи эластомера с частицами наполнителя.

Учитывая это, представляло безусловный интерес выявить наличие и характер корреляции между адгезией полимера к наполнителю и прочностью системы, содержащей этот наполнитель. Наличие такой корреляции может служить прямым подтверждением влияния адгезии полимера к наполнителю на прочность наполненных систем.

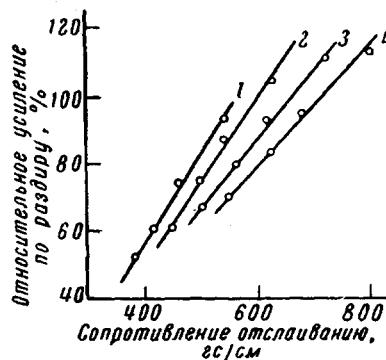


Рис. 5

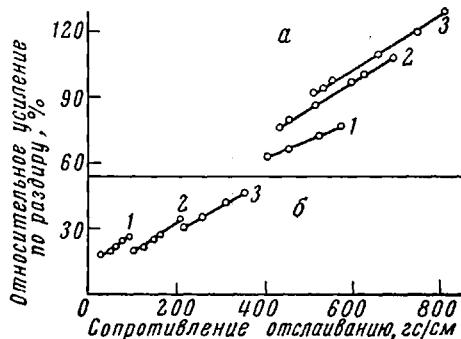


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость сопротивления раздиру и относительного усиления наполненных сажей смесей СКН-40 от его адгезии к этому наполнителю.

В опытах изменялась температура прессования. Время прессования: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 60; 4 — 120 мин

Рис. 6. Корреляция между относительным усилием по раздиру смесей СКН-40 с сажей (а) и мелом (б) и его адгезией к этим наполнителям. В опытах изменялось время прессования.

Температура прессования: 1 — 20; 2 — 70; 3 — 100°

На рис. 5 представлена корреляция между значениями сопротивления раздиру и относительным усилением, с одной стороны, и прочностью связи полимера с наполнителем, с другой, найденными при разных температурах прессования образцов. Относительное усиление рассчитывали как процентное отношение разности между сопротивлением раздиру наполненного и ненаполненного эластомера к сопротивлению раздиру ненаполненного. Из рис. 5 видно, что точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые линии. Таким образом, между сопротивлением раздиру наполненной смеси или относительным усилением и адгезией полимера существует линейная зависимость. Другими словами, адгезия полимера к наполнителю не только влияет на прочность наполненной системы, но между этими характеристиками имеет место прямая пропорциональность. Наличие прямой пропорциональности позволяет полагать, что адгезия полимера к наполнителю при прочих равных условиях определяет усиливающие свойства наполнителя.

Корреляция между относительным усилением и адгезией эластомера к наполнителю при изменении продолжительности контакта представлена на рис. 6. Эта зависимость не отличается от изображенной на рис. 5. Следует отметить однако, что полученные прямые являются, по-видимому, участками более сложной кривой, описывающей зависимость прочностных свойств от адгезии при изменении последней от нуля до значений, равных или превышающих когезионную прочность эластомера. На более сложный характер общей зависимости указывает хотя бы ограниченная возможность экстраполяции прямых. Действительно, экстраполяция прямой рис. 6 влево приводит к тому, что эффект усиления должен иметь место и

в том случае, когда прочность связи эластомера с наполнителем равна нулю, что вряд ли возможно. Однако, как следует из полученных данных, для систем, как по составу, так и по условиям получения близких к техническим, между прочностными свойствами и адгезией наблюдается линейная корреляция.

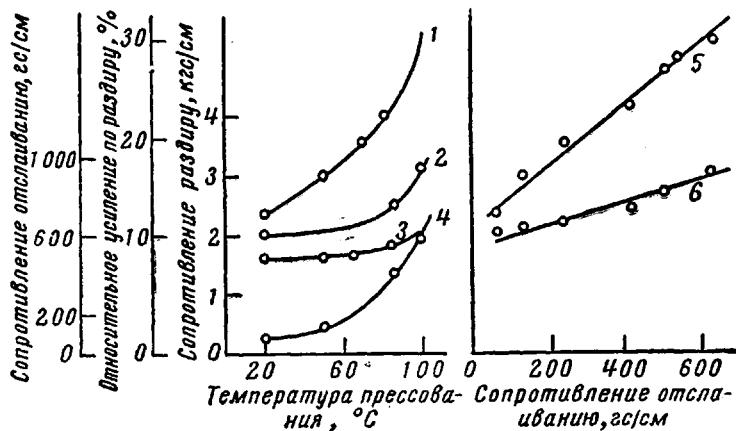


Рис. 7. Влияние температуры прессования на эффект усиления СКБ-35р мелом (1), на сопротивление раздиру наполненной мелом смеси (2) и ненаполненного эластомера (3), на адгезию (4) и корреляция между эффектом усиления по раздиру или абсолютными значениями сопротивления раздиру наполненных смесей и адгезии СКБ-35 к мелу (соответственно прямые 5 и 6)

Для выяснения возможности распространения развиваемых представлений на другие виды эластомеров исследовали влияние температуры прессования на свойства смеси полибутидиенового эластомера СКБ-35р с мелом. Этот эластомер отличается от СКН-40 отсутствием полярных групп, высоким содержанием связей 1—2 и способностью к термоструктурированию.

Влияние температуры прессования на сопротивление раздиру ненаполненного эластомера и его смеси с мелом, на относительное усиление эластомера и на его адгезию к мелу при продолжительности прессования образцов, равной 60 мин., представлено на рис. 7*. На этом же рисунке приведены графики, показывающие корреляцию между прочностными характеристиками и адгезией при повышении температуры прессования.

Как следует из кривой 3 рис. 7, прочность полибутидиенового эластомера растет с повышением температуры прессования, что указывает на структурирование этого эластомера при его нагревании. Наличие некоторого структурирования не влияет, однако, на общий характер кривых 1, 2, 4, описывающих зависимость эффекта усиления, сопротивления раздиру и адгезии эластомера к наполнителю от температуры прессования. Кривые 5 и 6 показывают, что и в этом случае имеет место прямая пропорциональность между сопротивлением раздиру и адгезией эластомера к наполнителю.

Таким образом, адгезия эластомера к наполнителю является фактором, определяющим физико-механические свойства невулканизированных наполненных систем эластомер — наполнитель.

* Аналогичные кривые были получены и при других продолжительностях прессования в пределах от 10 до 300 мин.

Выводы

1. Изучено влияние длительности контакта поверхности частиц наполнителя с полимером в смесях СКН-40 с сажей и мелом на сопротивление раздиру и адгезию эластомера к наполнителю. Показано, что изменение обеих характеристик описывается кривыми, близкими по своему виду к кривым, изображающим зависимость адсорбции от времени. При этом сопротивление раздиру эластомера, не содержащего наполнитель, во времени не изменяется.

2. Изучено влияние температуры контакта поверхности частиц наполнителя с полимером в невулканизованных наполненных смесях на их сопротивление раздиру и адгезию эластомера к наполнителю. Показано, что изменение обеих характеристик описывается кривыми, близкими к экспоненциальному. При этом сопротивление раздиру эластомера, не содержащего наполнитель, в аналогичных условиях или не изменяется (СКН-40), или изменяется незначительно (СКБ-35р).

3. Установлено наличие корреляции между сопротивлением раздиру наполненных смесей и адгезией эластомера к наполнителю и показано, что эта зависимость имеет прямолинейный характер, независимо от типа эластомера и наполнителя.

4. Установленная корреляция позволяет считать, что сопротивление раздиру невулканизованных наполненных систем эластомер — наполнитель определяется прочностью адгезионной связи между компонентами.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова
Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
19 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вояцкий, В. Г. Раевский, С. М. Ягнятинская, ЖВХО им. Менделеева 9, 114, 1964; Каучук и резина, 7, 16, 1964.
2. Е. Н. Andrews, A. Walsh, J. Polymer Sci., 33, 39, 1958; F. Bueche, Rubber Chem. and Technol., 32, 680, 1959; L. Mullins, Химия и технол. полимеров, 4, 41, 1960; Ю. С. Лишатов, Г. М. Павлюченко, Высокомолек. соед., 2, 1564, 1960; Е. Н. Andrews, Rubber Chem. and Technol., 36, 325, 1963.
3. С. С. Вояцкий, С. М. Ягнятинская, Л. С. Фрумкин, С. Н. Еписеева, В. Г. Раевский, Заводск. лаб., 1964, № 10, 1222.
4. Г. Ш. Израэлит, Механические испытания резины и каучука, Госхимиздат, М.—Л., 1949.
5. С. С. Вояцкий, Аутогезия и адгезия полимеров, Ростехиздат, М., 1960.
6. В. Е. Гуль, Л. Л. Кудряшева, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 134.
7. С. С. Вояцкий, В. Л. Вакула, Успехи химии, 33, 205, 1964.

THE PULLING APART RESISTANCE OF FILLED MIXES AND ELASTOMER TO FILLER ADHESION AS FUNCTION OF THE DURATION AND TEMPERATURE OF ELASTOMER-FILLER CONTACT

V. G. Raevskii, S. M. Yagnyatinskaya, S. N. Episeeva,
S. S. Voyutskii

Summary

The effect of the duration and temperature of contact between the filler (chalk, carbon black) particle surface and SKN-40 and SKB elastomers in unvulcanized stocks with fillers on the pulling-apart resistance of the stocks and on the adhesion of the elastomer to the filler has been investigated. The dependence has been shown to be of a linear nature. It has been found that the pulling-apart resistance of the unvulcanized elastomer-filler system is determined by the strength of the adhesive bond between the components.