

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗДИРУ
НАПОЛНЕННЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И НА АДГЕЗИЮ
ЭЛАСТОМЕРА К НАПОЛНИТЕЛЮ *

*С. М. Ягнятинская, В. Г. Раевский, Л. С. Фрумкин,
С. С. Волоцкий*

Ранее [1, 2] была установлена зависимость сопротивления раздиру наполненных систем от адгезии эластомера к наполнителю при отсутствии структурирования. Было показано, что повышение адгезии всегда приводит к соответствующему увеличению сопротивления раздиру. Представляло интерес выяснить, распространяются ли найденные закономерности на вулканизаты. С этой целью в настоящей работе исследовали изменение адгезионной прочности связи эластомера с наполнителем и сопротивления наполненных систем раздиру в процессе вулканизации.

Объектами исследования служили наполненные смеси на основе технических эластомеров различной природы: натрийбутадиенового СКБ-35р, бутадиенметилстирольного СКМС-30 и бутадиенакрилонитрильного СКН-40. Смеси содержали 20 объемных частей наполнителя (на 100 объемных частей эластомера) и стандартную для каждого данного эластомера вулканизирующую группу. С целью получения более общей картины брали смеси, содержащие три вида наполнителей, отличающихся по своей природе и активности: мел, газовую канальную сажу и печную сажу.

Условия изготовления смесей и образцов, а также методы испытания не отличались от описанных ранее [1, 2]. Для выявления особенностей поведения наполненных систем в процессе вулканизации они сравнивались с системами, не содержащими наполнителей. Влияние продолжительности вулканизации при 143° на сопротивление раздиру ненаполненных систем представлено на рис. 1. Сопротивление раздиру этих систем при увеличении продолжительности вулканизации до 20 мин. монотонно растет, а затем перестает зависеть от времени вулканизации.

Отсутствие снижения сопротивления раздиру ненаполненных систем после достижения сравнительно больших времен вулканизации следует отметить в связи с рассмотрением влияния вулканизации на наполненные системы. Последнее представлено на рис. 2. Кривые, описывающие изменение сопротивления раздиру наполненных систем, как по абсолютным значениям, так и по относительному усилию резко отличаются от представленных на рис. 1 наличием максимума, наиболее ярко выраженного у систем, содержащих канальную и печную сажу. Положение максимума по оси абсцисс в случае различных наполнителей несколько различно и определяется типом наполнителя. Так, его положение для систем, содержащих печную сажу, сдвинуто в сторону меньшей продолжительности вулканизации, что согласуется с данными об ускоряющем действии щелочных саж.

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

Учитывая, что изменение сопротивления раздиру ненаполненных систем описывается монотонными кривыми, можно полагать, что наличие максимума на рассматриваемых кривых обусловлено присутствием в системе наполнителя и, в частности, изменением прочности связи эластомера с наполнителем. Это тем более вероятно, что изменение адгезии эластомеров в процессе их структурирования в общем виде описывается аналогичными кривыми [3]. Если это предположение отвечает действительности, следует ожидать, что изменение адгезии эластомеров к наполнителю в процессе вулканизации также описы-

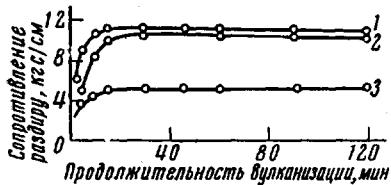


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость сопротивления раздиру ненаполненных эластомеров от продолжительности вулканизации:

1 — СКН-40, 2 — СКМС-30, 3 — СКВ

Рис. 2. Зависимость относительного усиления и сопротивления раздиру наполненных систем на основе СКН-40 (а), СКБ (б) и СКМС-30 (в) от продолжительности вулканизации.

Наполнители: 1 — сажа газовая канальная, 2 — сажа печная, 3 — мел

вается подобными кривыми. Зависимость адгезии от продолжительности вулканизации представлена на рис. 3.

Приведенные на этом рисунке данные были получены методом, подробно описанным ранее [4]. Кривые, изображенные на рисунке, также характеризуются ярко выраженным максимумом. Сдвиг максимума в сторону большей продолжительности вулканизации обусловлен, вероятно, тем, что в отличие от образцов для испытания на раздир образцы для испытания на адгезию вулканизовались не в прессе, а в термошкафу по методике, близкой к примененной в работе [5]. Близость характера и одинаковый порядок расположения кривых, описывающих изменение изучаемых характеристик в процессе вулканизации, следует рассматривать как факт, подтверждающий выдвинувшее ранее [1, 2, 6] и развиваемое в настоящей работе положение об определяющем влиянии адгезии эластомера к частицам наполнителя на физико-механические свойства наполненных систем.

Однако продолжительность вулканизации еще не определяет степень структурирования, поскольку последняя зависит также от условий проведения процесса. Влияние условий вулканизации на степень структуриро-

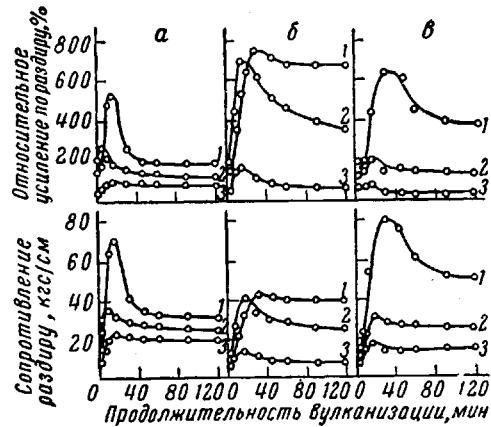


Рис. 2

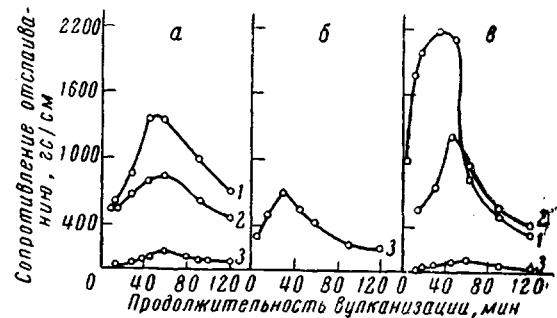


Рис. 3. Влияние длительности вулканизации эластомеров на их адгезию к саже канальной (1), саже печной (2) и мелу (3).

Эластомеры: а — СКН-40, б — СКБ, в — СКМС-30

вания может быть исключено, если вулканизацию оценивать не по продолжительности термообработки, а по густоте поперечных связей, образующихся между молекулами эластомера. Густоту пространственной сетки в вулканизате можно характеризовать молекулярным весом участка макромолекулы полимера, заключенного между двумя узлами сетки M_c . Зависимость сопротивления раздиру ненаполненных систем от M_c представлена на рис. 4 *.

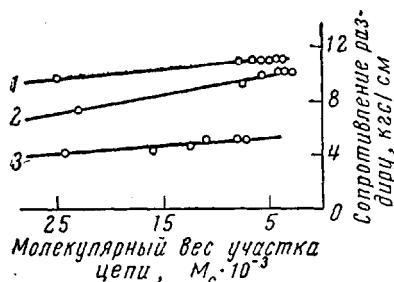


Рис. 4. Зависимость сопротивления раздиру ненаполненных эластомеров от степени их структурирования M_c :

1 — СКН-40, 2 — СКМС-30, 3 — СКБ

вании (рис. 4) не проходит через максимум, наличие последнего на рассматриваемых кривых (рис. 5) может быть обусловлено, по нашему мнению, только соответствующим изменением прочности связи полимера с наполнителем. С целью подтверждения этого положения были получены кривые, описывающие зависимость этой характеристики от M_c . Указанная зависимость представлена на рис. 6.

Обращает на себя внимание общность как характера, так и порядка расположения кривых на рис. 5 и 6.

Действительно, левые ветви кривых в обоих случаях обращены выпуклостью к оси абсцисс. Правые ветви в обоих случаях отражают резкий спад величины адгезии и величины сопротивления раздиру. Исходя из развивающихся представлений, наблюдаемый характер зависимости сопротивления раздиру от M_c может быть объяснен наличием двух процессов: изменения когезионной прочности эластомера и адгезионной прочности его связи с наполнителем. Увеличение сопротивления раздиру до максимальных значений при возрастании степени структурирования до M_c пред ** обусловлено соответствующим ростом как когезионной прочности

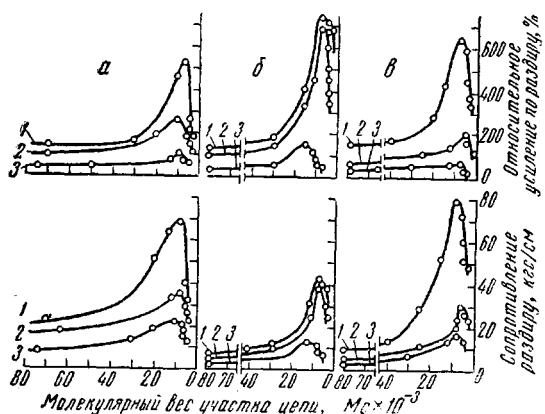


Рис. 5. Зависимость усиления по раздиру и сопротивления раздиру наполненных смесей на основе СКН-40 (а), СКБ (б) и СКМС-30 (в) от степени их структурирования (M_c).

Наполнители: 1 — сажа канальная, 2 — сажа печная, 3 — мел

* Значения M_c определяли по максимуму набухания систем с применением помограмм Шварца [7]. Параметр μ определяли экспериментально [8] или находили, пользуясь литературными данными [7, 9].

** Значение M_c , соответствующее максимальному значению исследуемой характеристики, было ранее названо нами «предельной степенью структурирования» и обозначено M_c пред [10].

эластомера, так и адгезионной прочности его связи с наполнителем. Наличие подобной зависимости в общем случае было установлено нами ранее [10]. Влияние обоих этих факторов на рост сопротивления раздирю можно установить при рассмотрении рис. 4 и 6. Из рис. 4 следует, что в интервале от $M_c = 2,5 - 3 \times 10^4$ до M_c пред сопротивление раздирю ненаполненных эластомеров действительно увеличивается. Однако это увеличение не очень значительно и описывается практически прямыми линиями. В отличие от этого рост прочности связи эластомера с наполнителем в этом же интервале M_c весьма интенсивен и описывается кривыми, выпуклыми к оси абсцисс.

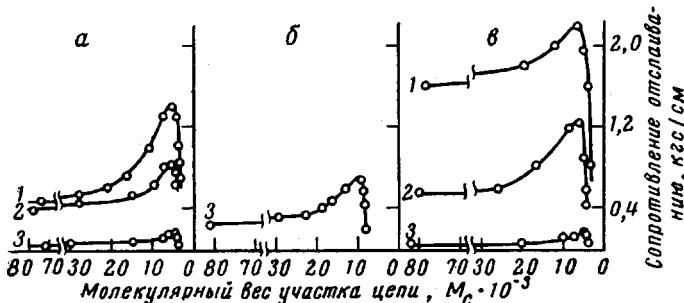


Рис. 6. Зависимость адгезии эластомеров СКН-40 (а), СКБ (б) и СКМС-30 (в) к наполнителям от степени структурирования M_c .

Наполнители: 1 — сажа канальная, 2 — сажа печная, 3 — мел

Учитывая, что сопротивление раздирю наполненных систем (рис. 5) в этом интервале также увеличивается весьма интенсивно и описывается аналогичными кривыми, можно полагать, что его рост обусловлен не столько повышением когезионной прочности эластомера, сколько увеличением прочности связи последнего с частицами наполнителя. Это положение находит свое дальнейшее подтверждение при рассмотрении изменения сопротивления раздирю не по его абсолютным значениям, а по относительному усилию. Относительное усиление исключает влияние изменения когезионной прочности эластомера на сопротивление раздирю наполненных систем, так как это изменение учитывается при расчетах, связанных с установлением эффекта усиления.

Как следует из рассмотрения кривых рис. 5, характеризующих относительное усиление, их экстремальный характер выражен не менее ярко по сравнению с кривыми, описывающими на том же рисунке изменение абсолютных значений сопротивления раздирю от M_c . Следовательно, это обстоятельство служит еще одним доказательством того, что наблюдаемый характер изменения сопротивления раздирю наполненных систем в процессе их вулканизации обусловлен не изменением когезионной прочности эластомера, а является следствием соответствующего изменения адгезии эластомера к наполнителю. Из этого следует, что доминирующая роль адгезии как фактора, определяющего прочность наполненных систем, сохраняется в процессе вулканизации. Этот вывод подтверждается и дальнейшим рассмотрением хода кривых.

Действительно, при вулканизации до степени, более высокой, чем отвечающая M_c пред, сопротивление раздирю наполненных систем резко падает. Характерно, что адгезионная прочность связи эластомера с наполнителем также резко падает (рис. 6), тогда как когезионная прочность эластомеров сохраняется практически неизменной. Характер спада в обоих случаях аналогичен. Падение адгезионной прочности при структурировании эластомеров в общем случае было обнаружено и объяснено нами ранее [10] возникновением усадочных напряжений и их ростом с увеличением степени структурирования. Усадочные напряжения концентрируются в зоне контакта эластомера с частицами наполнителя, что ослабляет прочность адгезии.

зионной связи между ними и приводит к падению прочности наполненных систем.

Таким образом, на прочность наполненных систем в процессе их структурирования влияют, как уже указывалось, два фактора: когезионная прочность эластомера и адгезионная прочность связи его с наполнителем. Учитывая, что роль первого фактора незначительна, следует считать, что за изменение прочности наполненных систем ответственна практически только адгезия. Этот вывод представляется весьма важным, поскольку повышение адгезии эластомера к наполнителю может явиться еще одним, ранее недостаточно учитывавшимся способом повышения прочности наполненных резин.

Выводы

1. Сопоставлено влияние структурирования при вулканизации на адгезию эластомеров к наполнителям и сопротивление раздиру наполненных и ненаполненных систем.

2. Показано, что изменение сопротивления раздиру наполненных систем при структурировании описывается кривыми, характер которых резко отличается от характера кривых, описывающих подобную зависимость для ненаполненных резин. При этом зависимости сопротивления раздиру наполненных систем и адгезии эластомеров к наполнителям описываются аналогичными кривыми.

3. Установлено, что прочность связи эластомера с наполнителем является фактором, определяющим прочность наполненных систем.

4. Указано, что повышение адгезии эластомеров к наполнителю может явиться еще одним, ранее недостаточно учитывавшимся способом повышения прочности наполненных резин.

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

Поступила в редакцию
19 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Раевский, С. М. Ягнитинская, С. Н. Еписеева, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., 7, 1504, 1965.
2. В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий, С. М. Ягнитинская, Каучук и резина, 1964, № 7, 16.
3. В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий, Докл. АН СССР, 135, 133, 1960.
4. С. С. Воюцкий, С. М. Ягнитинская, Л. С. Фрумкин, С. Н. Епесеева, В. Г. Раевский, Заводск. лаб., 1964, № 10, 1222.
5. С. С. Воюцкий, В. Г. Раевский, С. М. Ягнитинская, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 128.
6. С. С. Воюцкий, В. Г. Раевский, С. М. Ягнитинская, ЖВХО им. Менделеева, 9, 114, 1964.
7. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
8. А. Г. Шварц, Ж. физ. химии, 32, 718, 1958.
9. G. Kraus, Rubber World, 135, 67, 1956.
10. В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий, И. В. Ливанова, З. Д. Штейнберг, Высокомолек. соед., 3, 1827, 1964; В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий, И. В. Ливанова, Высокомолек. соед., 4, 697, 1962.

EFFECT OF VULCANIZATION ON THE PULLING APART RESISTANCE OF FILLED RUBBER STOCKS AND ON THE ELASTOMER TO FILLER ADHESION

S. M. Yagnatinskaya, V. G. Raevskii, L. S. Frumkin,
S. S. Voyutskii

Summary

A comparison has been made of the effect of vulcanization structuration on the adhesion of SKB, SKN-40 and SKMS-30 elastomers to fillers (chalk, carbon black) and on the pulling-apart resistance of systems with and without fillers. It has been shown that the change of these parameters with degree of structuration of systems with fillers is described by similar curves. The strength of the elastomer-filler bond has been found to be the decisive factor in determining the strength of such systems. Hence the application of procedures directed to augmentation of the elastomer-filler adhesion is still another, heretofore disregarded means of enhancing the strength of filled rubbers.