

УДК 678.01:53+678.43

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ РЕЗИН  
НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

***З. Ф. Жарикова, Е. В. Резцова, З. Я. Берестнева,  
В. А. Каргин***

В ряде опубликованных работ, посвященных нахождению связи механических свойств полимерных материалов с их структурой, показано влияние типа и размеров надмолекулярных образований на физико-механические свойства кристаллических полимеров [1—3].

Между тем известно, что и аморфные полимеры с жесткими молекулярными цепями представляют собой упорядоченные системы, в которых наблюдаются различные формы структурной упорядоченности, начиная от простейших — типа пачек — до весьма совершенных структур с правильной геометрической формой [4].

В последнее время было показано, что эластомеры также являются упорядоченными системами [5]. Естественно предположить, что физико-механические свойства аморфных полимеров в значительной степени будут определяться их структурой.

В предыдущей работе [6] было показано, что структуры, наблюдаемые в каучуках [5], сохраняются и в вулканизатах.

В данной работе сделана попытка выяснить зависимость свойств тиурамных вулканизатов от надмолекулярной структуры на основе натурального каучука (НК) и синтетических каучуков: СКИ (полиизопренового), СКД (полибутадиенового) и СКБ (натрийбутадиенового). Исследование структуры проводили на электронном микроскопе методом одноступенчатых угольных реплик, оценку механических свойств осуществляли путем разрыва лопаток толщиной в 1 мм на разрывной машине.

Прочность исследованных вулканизатов уменьшается в порядке: НК → СКИ → СКД → СКБ. Электронномикроскопическое изучение реплик с поверхности раскола этих вулканизатов показало, что эта последовательность сохраняется и в отношении структурной упорядоченности образцов: вулканизат на основе натурального каучука имеет наиболее совершенную структуру — это отчетливо выраженные ленточные образования (рис. 1, а). На рис. 1, б и в представлены реплики с поверхности скола вулканизатов СКИ и СКД. Здесь также видны ленточные образования, но характер их несколько иной, чем в случае НК, они менее резко выражены. Для образца СКД реплику снимали с поверхности разрыва шайбы, поэтому ленточные структуры ориентированы. В случае СКБ (рис. 1, г) ленточных структур почти не наблюдается. Таким образом, ухудшение структурной упорядоченности вулканизата сопровождается снижением его механических свойств.

Следует отметить, что для каждого вида вулканизата получается характерная электронномикроскопическая картина, хотя типичной картиной

для всех аморфных каучуков и резин являются ленточные образования [5].

При физико-механических испытаниях вулканизатов иногда встречаются резкие разбросы в механических свойствах образцов одного и того же вулканизата. Были выбраны два образца полиизопропенового вулканизата с резко отличными значениями сопротивления разрыву (24,7 и 64,6 кГ/см<sup>2</sup>) и относительного удлинения (580 и 750% соответственно). С этих двух образцов были сняты реплики, непосредственно с поверхности

**Физико-механические свойства вулканизатов НК, СКИ, СКБ при температуре смешения 25 и 70°**

Вулканизат	Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %
НК, 25°	119	720
НК, 70°	134	660
СКИ, 25°	87	740
СКИ, 70°	63	600
СКБ, 25°	14	540
СКБ, 70°	12	500

разрыва листок после механических испытаний. Как видно из рис. 2, а, б, различие в механических свойствах сопровождается структурным различием этих образцов. У образца с большей прочностью наблюдаются хорошо выраженные ленточные образования, равномерно распределенные по всей поверхности. Образец же с меньшей прочностью содержит довольно крупные образования, которые, очевидно, создавая неоднородность структуры, являются ме-

стами локализации механических напряжений, что в результате приводит к ускоренному разрыву.

В таблице и на рис. 3, а, б приведены результаты исследования влияния температуры смешения на физико-механические свойства и структуру вулканизатов. Смешение проводили на вальцах при двух различных температурах: 25 и 70°. Как видно из таблицы, в этом интервале температур не заметно существенных изменений в механических свойствах.

Электронномикроскопическая картина, полученная с образцов горячего и холодного смешения, также не меняется (рис. 3, а и б).

Сопоставление результатов электронномикроскопического исследования структуры вулканизатов с их механическими свойствами позволяет сделать вывод о существовании связи между надмолекулярной структурой и механическими свойствами резин.

Образцы вулканизатов с одинаковыми механическими свойствами дают одинаковые электронномикроскопические картины, резины с более высокими прочностными характеристиками имеют и более совершенную надмолекулярную структуру.

Дальнейшие исследования в этом направлении открывают возможность получения резин с необходимым комплексом механических свойств путем регулирования их надмолекулярной структуры.

Изделия из резин в процессе эксплуатации подвергаются различным видам деформации. Поэтому интересно было проследить изменение структуры вулканизатов в процессе деформации растяжения.

Полоску резины на основе СКИ толщиной 4 мм, шириной 3 см, длиной 20 см подвергали деформации растяжения на 300% в течение 24 час. После растяжения было проведено электронномикроскопическое исследование угольных реплик с поверхности скола. Скол осуществляли в двух взаимно-перпендикулярных направлениях: вдоль и поперек направления растягивающей силы. Каждый из образцов (продольный и поперечный) оттеняли палладием также в двух взаимно-перпендикулярных направлениях (методика приготовления реплик изложена в работе [6]). Таким образом, для продольного образца направление оттенения было в одном случае параллельно действию растягивающей силы, в другом — перпендикулярно этому направлению. Для поперечного образца оттенение в обоих случаях перпендикулярно направлению растяжения. Такое двойное оттенение дает возможность лучше оценить расположение элементов структуры. Изобразим схематически блок вулканизата, с которого снимали

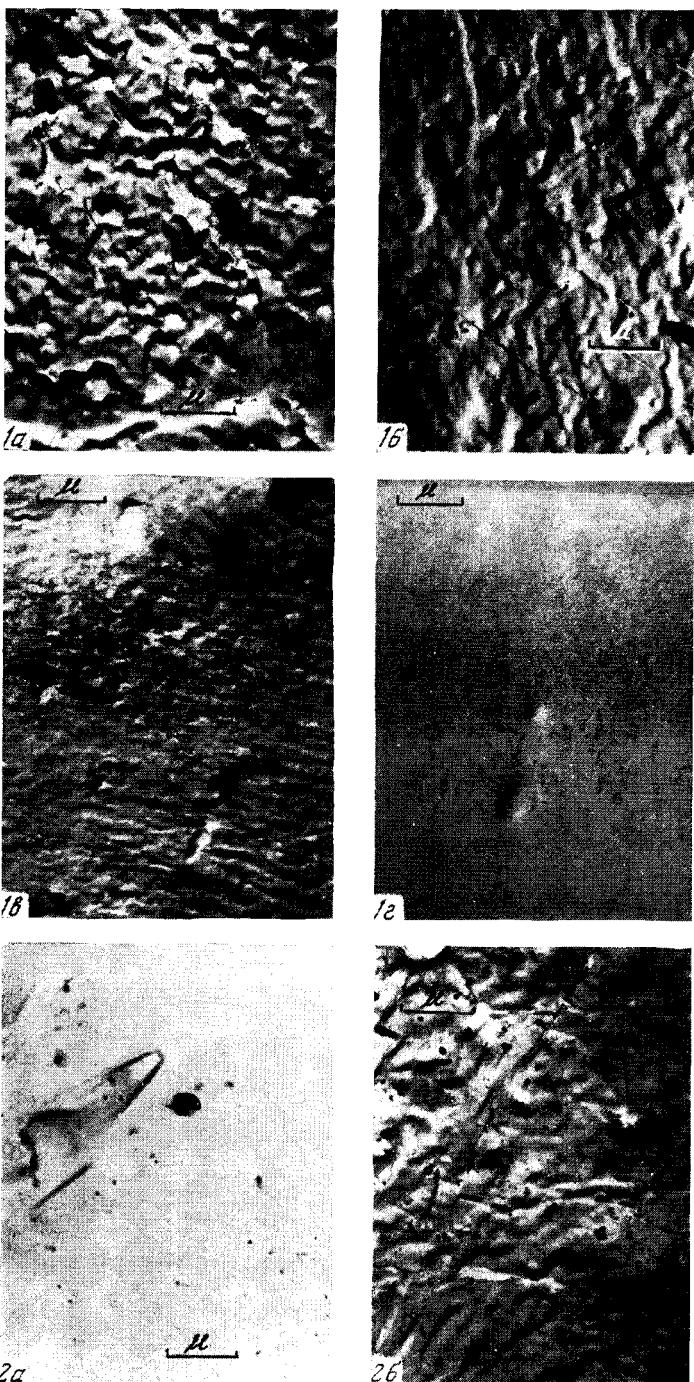


Рис. 1. Реплики с поверхностью скола вулканизатов НК (а), СКИ (б), СКД (в), СКБ (г), СКС (д).

Скол по направлению вальцевания

Рис. 2. Реплики с поверхности разрыва вулканизата СКИ, имеющего прочность 24,7 (а) и 64,6 кГ/см<sup>2</sup> (в)

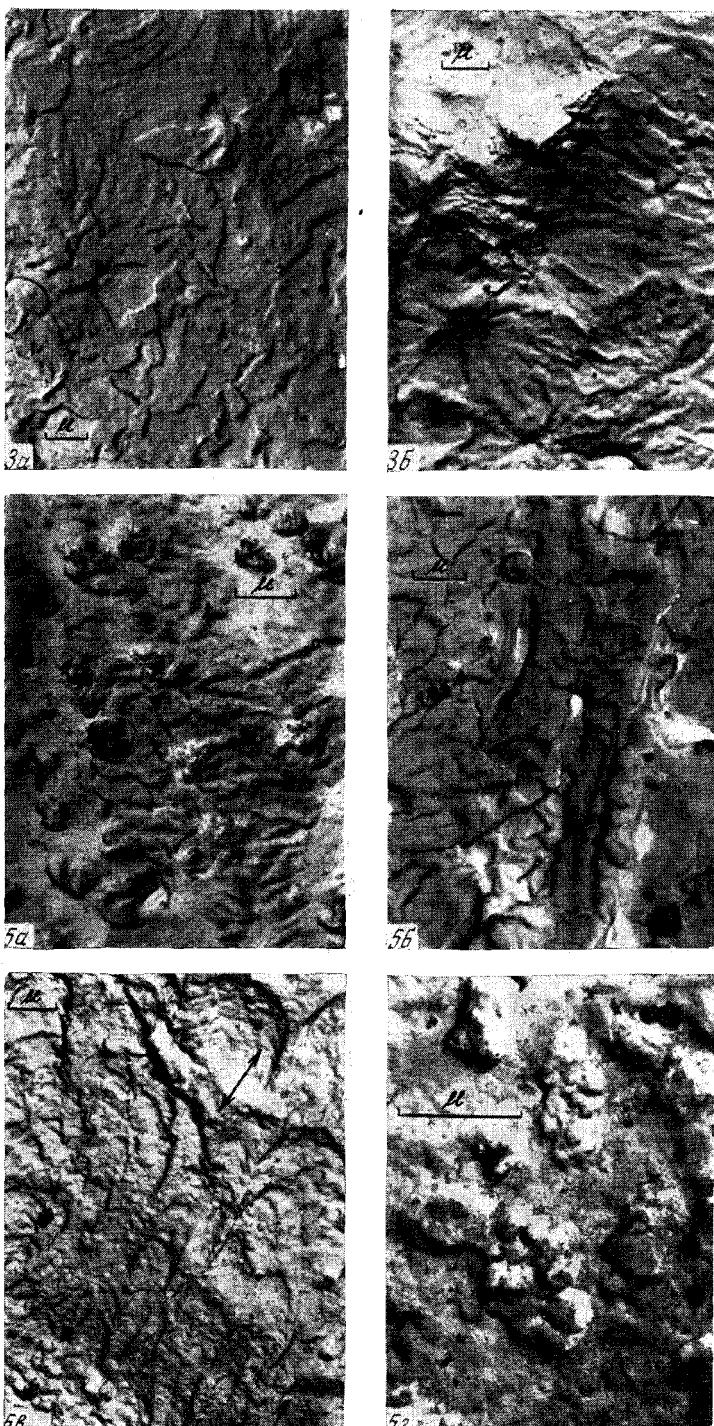


Рис. 3. Температура смешения 25 (а) и 70° (б)

Рис. 5. а, б — Реплики с поперечного скола вулканизата СКИ:  
а — оттенение со стороны ребра  $AB$ , б — оттенение со стороны  
ребра  $AD$

Рис. 5. в, г — Реплика с продольного скола вулканизата СКИ:  
в — оттенение параллельно растягивающей силе, г — оттенение  
перпендикулярно растягивающей силе

реплики (рис. 4).  $F$  — направление растягивающей силы; грань  $ABCD$  — поверхность скола образца, перпендикулярная растягивающей силе, грань  $DCEF$  — поверхность скола, параллельная растягивающей силе.

Реплики с поперечного скола представлены на рис. 5, а, б. Оттенение этих образцов проводили в одном случае со стороны ребра  $AB$  (рис. 5, а), в другом — со стороны ребра  $AD$  (рис. 5, б). Направление оттенения указано стрелкой на электронномикроскопических снимках. В обоих случаях видны ленточные образования, ориентированные в различных направлениях, но всегда лежащие в плоскости, перпендикулярной действующей силе.

На рис. 5, в представлены реплики с продольного скола с оттенением параллельно растягивающей силе. По направлению тени можно определить, что направление растяжения совпадает с диагональю снимка, проходящей из левого нижнего угла в правый верхний угол. Как видно из рисунка, ленточные структуры расположены перпендикулярно направлению действия силы, т. е. параллельно ребру  $DC$ . Можно предположить, что при таком направлении оттенения мы просто не видим структур, ориентированных по направлению силы, т. е. параллельно ребру  $CE$ .

Но, как видно из рис. 5, г, при оттенении, перпендикулярном направлению растягивающей силы структур, ориентированных вдоль оси действия силы, также не наблюдаются.

Следовательно, при растяжении вулканизатов ленточные структуры располагаются в плоскости, перпендикулярной растягивающей силе, как это было показано для каучуков [7]. Чтобы убедиться в отсутствии влияния релаксационных процессов на характер возникающих при растяжении структур, растянутые образцы вулканизатов подвергали длительному прогреву в воде и на воздухе. Далее с этих образцов снимали реплики и исследовали в электронном микроскопе. Оказалось, что структура образцов, имевшая место до прогрева, полностью сохранялась, а иногда степень упорядоченности структурных элементов улучшалась после прогрева.

Таким образом, при деформации резин сохраняются исходные ленточные структуры, причем они ориентированы перпендикулярно направлению приложенной силы.

## Выводы

1. Методом одноступенчатых реплик исследована структура тиурамных вулканизатов на основе НК, СКИ, СКД, СКБ с одновременным исследованием их механических свойств. Вулканизаты, имеющие более упорядоченную структуру, обладают и лучшими механическими свойствами. Изменение температуры смешения в диапазоне от 25 до 70° не влияет существенно на структуру и свойства исследованных резин.

2. Было проведено исследование процессов структурообразования в тиурамных вулканизатах на основе СКИ, подвергавшихся растяжению. Выяснено, что лентообразные структуры при растяжении располагаются перпендикулярно приложенному усилию. При прогреве образцов исходные лентообразные структуры сохраняются, что свидетельствует об отсутствии влияния релаксационных процессов на характер упорядочения при растяжении вулканизатов.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
5 II 1965

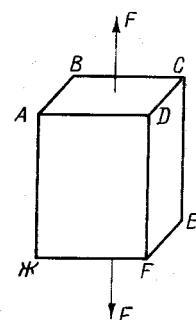


Рис. 4. Схематическое изображение блока вулканизата

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Талипов, Докл. АН СССР, **142**, 844, 1962.
2. Г. П. Андранинова, Диссертация, М., 1963.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, **156**, 5, 1964.
4. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, **122**, 97, 1958.
5. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, **144**, 1089, 1962.
6. В. А. Каргин, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, Е. В. Резцова, Докл. АН СССР, **158**, 3, 1964.
7. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 506, 1964.

## THE INFLUENCE OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF RUBBERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES

*Z. F. Zharikova, E. V. Reztsova, Z. Ya. Berestneva,  
V. A. Kargin*

### Summary

It was studied the dependance of the mechanical properties on structure for thiuram vulcanizates based on natural rubber and synthetic: SKI, SKD, SKB. The vulcanizates with more ordered structure possess better mechanical properties. The change in mixing temperature in the range of 25—70°C does not considerably effect the structure and the properties of the studied rubbers. By means of electron-microscopic technique it was followed the structure formation in the thiuram vulcanizates based on SKI at stretching. It was found that the ribbon-like structures are arranged in perpendicular direction to the applied force at stretching.