

УДК 678.01:53

**АДГЕЗИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ К ПОРОШКООБРАЗНЫМ
НАПОЛНИТЕЛЯМ И УСИЛЕНИЕ НАПОЛНЕННЫХ СИСТЕМ ***

В. Г. Раевский, С. М. Ягнятинская, С. С. Вороцкий

Ранее была установлена корреляция между адгезией и усилением резиновых смесей при изменении условий взаимодействия каучука с наполнителем [1], при увеличении степени структурирования полимера [2] и при химическом модифицировании поверхности наполнителя [3]. В настоящем сообщении приводятся данные о влиянии на усиление введения в смесь веществ, повышающих или понижающих адгезию эластомера к наполнителю (адгезивов или абгезивов). Кроме того, в этой работе рассматривается влияние молекулярного веса полимера на усиление наполненных систем.

**Влияние на усиление введения веществ,
изменяющих адгезию каучука к наполнителю**

Введение в резиновые смеси некоторых органических веществ используют для повышения эффекта усиления. Эти вещества вводят и в ненаполненные системы, но гораздо чаще их применяют совместно с минеральными наполнителями. Существенно, что при совместном применении этих добавок с наполнителями эффект усиления оказывается более высоким, чем при использовании их в отдельности [4]. До сих пор этому явлению не было дано объяснения. Можно, однако, предположить, что положительная роль таких добавок сводится к повышению адгезии полимера к частичкам наполнителя.

В этом исследовании в качестве объектов были взяты вулканизаты бутadiенакрилонитрильного эластомера СКН-40 либо ненаполненные, либо содержащие 20 объемных частей мела (на 100 объемных частей каучука). В смеси, из которых готовили вулканизаты, вводили по 5 объемных частей, одного из следующих веществ: стеариновой кислоты, рубракса, канифоли, инден-кумароновой смолы или смеси канифоли с инден-кумароновой смолой в соотношении 1 : 1. Температура вулканизации составляла 143°, продолжительность — от 45 до 60 мин. в зависимости от типа добавленного вещества.

Физико-механические характеристики наполненных и ненаполненных смесей с добавками и без них и вулканизованных в оптимуме представлены в таблице.

Как следует из данных таблицы, прочность ненаполненных вулканизатов, содержащих добавки, всегда ниже прочности вулканизатов, не содержащих этих добавок. В отличие от этого, прочность наполненных вулка-

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

низатов повышается с введением в систему адгезивов и снижается при введении абгезивов (стеариновой кислоты). Положительное влияние адгезивов на прочность наполненных вулканизатов, наряду с их отрицательным действием на прочность ненаполненных, указывает на то, что наблюдалось повышение прочности может быть обусловлено только увеличением адгезии эластомера к наполнителю. Если это предположение

Влияние введения адгезивов и абгезивов на физико-механические характеристики вулканизатов СКН-40

| Добавка | Сопротивле- ние разрыву, нГ/см ² | Относитель- ное удлине- ние, % | Остаточное удлинение, % | Сопротивле- ние раздиру, нГ/см |
|--|---|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Ненаполненные вулканизаты | | | | |
| Без добавки | 140 | 780 | 12 | 13,0 |
| Стеариновая кислота | 120 | 770 | 16 | 12,8 |
| Рубракс | 112 | 700 | 15 | 13,1 |
| Канифоль | 112 | 780 | 22 | 13,1 |
| Индэн-кумароновая смола — канифоль (1:1) | 105 | 750 | 18 | 13,1 |
| Индэн-кумароновая смола | 110 | 740 | 16 | 13,2 |
| Наполненные вулканизаты | | | | |
| Без добавок | 95 | 800 | 24 | 17,0 |
| Стеариновая кислота | 85 | 700 | 22 | 17,0 |
| Рубракс | 95 | 700 | 24 | 17,7 |
| Канифоль | 113 | 790 | 30 | 20,5 |
| Индэн-кумароновая смола — канифоль (1 : 1) | 130 | 790 | 26 | 23,0 |
| Индэн-кумароновая смола | 140 | 750 | 20 | 26,0 |

справедливо, то степень повышения прочности наполненных вулканизатов, обусловленная наличием адгезионных добавок, должна быть тем выше, чем в большей мере данное вещество повышает адгезию эластомера к наполнителю. Другими словами, должна наблюдаться корреляция между эффективностью действия веществ, способствующих усилению, и их способностью повышать адгезию полимера к наполнителю. Для подтверждения правильности такого предположения были поставлены специальные опыты по определению сопротивления отслаиванию ненаполненных вулканизатов (содержащих или не содержащих добавки) от субстратов из мела по разработанной и описанной ранее методике [5]. Условия формирования адгезионных соединений при этом были полностью аналогичны условиям получения образцов для проведения физико-механических испытаний.

Корреляция между величинами адгезии вулканизатов, содержащих добавки, к наполнителю (мелу) и абсолютными значениями сопротивления разрыву и раздиру этих вулканизатов, как можно видеть из рис. 1, действительно наблюдается. Более того, указанная корреляционная зависимость достаточно хорошо описывается прямыми, независимо от вида испытания (разрыва или раздира).

Помимо корреляции между адгезией и абсолютными значениями сопротивления разрыву и раздиру, интересно было найти корреляцию между адгезией и относительным усилением. Эту корреляцию иллюстрирует рис. 2. При этом прямая 2, связывающая адгезию и усиление по раздиру, характеризуется несколько меньшим разбросом точек и большим углом наклона, чем прямая 1, связывающая адгезию с усилением по разрыву.

Учитывая, что введение адгезивов и абгезивов изменяет прочность ненаполненных вулканизатов, представляло интерес исключить это влияние на корреляционную зависимость. Последнее может быть достигнуто,

если в формулу для вычисления относительного усиления, вместо разрушающего напряжения вулканизата, не содержащего ни наполнителя, ни добавок, подставлять значение разрушающих напряжений ненаполненных вулканизатов, содержащих адгезивы или абгезивы. Корреляционная зависимость, построенная таким образом, представлена на рис. 2 прямой $1'$. Наклон этой прямой несколько больше наклона прямой 1 и практически

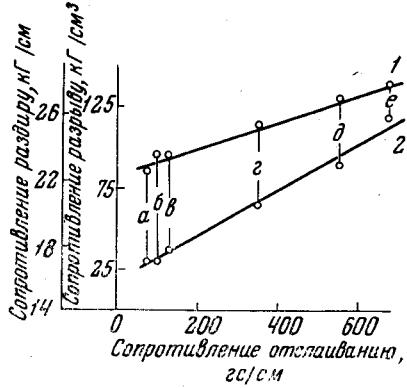


Рис. 1

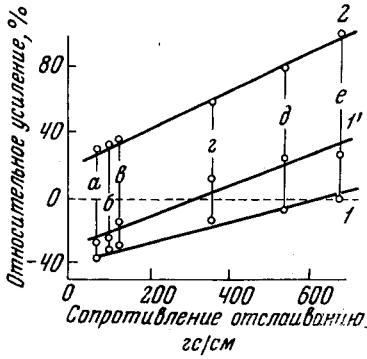


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость сопротивления разрыву (1) и раздиру (2) наполненных мелом вулканизатов СКН-40 от их адгезии к наполнителю
Примененные добавки: а — стеариновая кислота, б — без добавок, в — рубракс, г — канифоль, д — канифоль + инден-кумароновая смола, е — инден-кумароновая смола

Рис. 2. Зависимость усиления вулканизатов СКН-40 мелом по разрыву (1, 1') и раздиру (2) от адгезии их к этому наполнителю:

1 — без учета влияния добавок на прочность ненаполненного вулканизата; 1' — с учетом этого влияния. Обозначения те же, что на рис. 1

не отличается от наклона прямой 2 , связывающей адгезию с относительным усилием по сопротивлению раздиру. Аналогичная прямая, относящаяся к раздиру, накладывается на прямую 2 , поскольку добавки практически не влияют на сопротивление раздиру ненаполненных вулканизатов.

Таким образом, введение адгезионных добавок способствует повышению прочности наполненных резин. При этом эффект усиления зависит от природы введенной добавки. По-видимому, только то вещество повышает прочность наполненной системы, которое обладает определенной совместимостью с полимером и создает между полимером и наполнителем связь более прочную, чем существующая в его отсутствие.

На примере примененных в данной работе веществ можно проследить, как выполняются эти требования. Мерой совместимости может служить близость параметров растворимости каучука ($\delta_{\text{СКН-40}} = 9,83 \text{ [ккал/см}^3]^{\frac{1}{2}}$) и указанных выше добавок. Параметры растворимости стеариновой кислоты, рубракса, канифоли и инден-кумароновой смолы можно найти по параметрам растворимостей тех растворителей, в которых перечисленные вещества хорошо растворяются [6]. Из проведенного нами сравнения параметров растворимости СКН-40 и взятых добавок оказалось, что наиболее совместима с каучуком должна быть инден-кумароновая смола. Этот факт вполне согласуется с положительным влиянием смолы на адгезию каучука к мелу и на прочность наполненных резин. Стеариновая кислота, как это следовало из сравнения ее параметра растворимости с параметром растворимости СКН-40, из всех добавок наименее совместима с каучуком. Вероятно, что избыток жирной кислоты накапливается у поверхности раздела каучук — наполнитель. Так как количество введенной кислоты достаточно для образования полимолекулярного слоя на поверхности частиц наполнителя, то создание такого промежуточного слоя

должно отрицательно влиять на прочность связи полимер — наполнитель, а следовательно, и на прочность наполненной системы. Это и наблюдалось в настоящей работе и хорошо согласуется с данными ряда исследователей, показавших, что стеариновая кислота не является активатором наполнителей [7, 8].

Эффективность действия добавок как активаторов наполнителей, конечно, зависит не только от природы добавки, но и от типа наполнителя, его содержания в полимере, а также от природы полимера. A priori можно полагать, что эффективность адгезионных добавок будет тем выше, чем ниже прочность связи полимера с наполнителем в исходной системе.

Влияние на усиление каучуковых смесей молекулярного веса полимера

В ряде работ была изучена зависимость прочности наполненных систем от молекулярного веса полимера [9—11]. К сожалению, в цитированных работах не проводилось сопоставления кривых, выражавших зависимость прочности от молекулярного веса наполненных смесей, с соответствующими кривыми для ненаполненных систем. В настоящем разделе работы восполнен этот пробел и, кроме того, сделана попытка установить связь между молекулярным весом полимера и его адгезией к наполнителю.

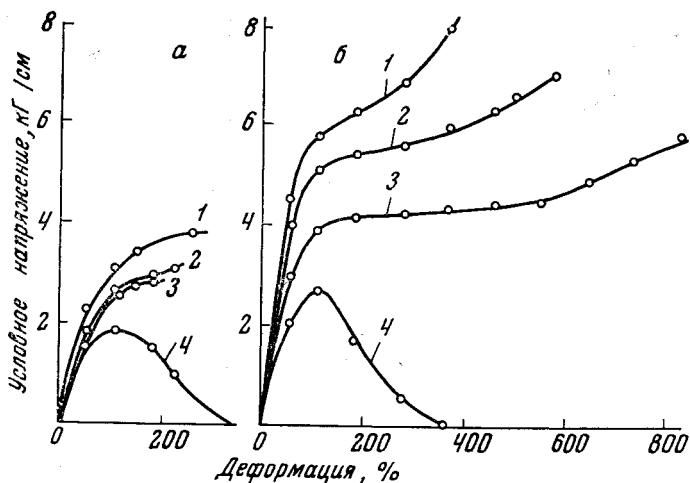


Рис. 3. Зависимость напряжение — деформация полимеров (a) и их смесей с сажей ДГ-100 (б):

1 — П-200, 2 — П-118, 3 — П-85, 4 — бутилкаучук

Объектами исследования служили линейные неполярные полимеры — полизобутилены П-85, П-118 и П-200 с молекулярным весом порядка 85, 118 и 200 тысяч и бутилкаучук с молекулярным весом 36 тысяч и непрерывностью 0,99 %, а также их невулканизованные смеси с сажей ДГ-100, взятой в количестве 20 объемных частей на 100 объемных частей полимера.

У пластинок, полученных из исходных каучуков и их сажевых смесей, определяли сопротивление раздирю по ГОСТ'у 262-53, так как эта характеристика должна наилучшим образом отвечать адгезионной способности эластомеров, найденной методом отслаивания. При испытании образцов на раздир регистрировали значения напряжения и деформации в процессе растяжения вплоть до момента разрушения образца. Зависимость условного напряжения от удлинения полимеров и их смесей с сажей представлена на рис. 3. При рассмотрении рис. 3, а обращает на себя внимание

отличие характера кривой напряжение — деформация для бутилкаучука от характера соответствующих кривых для полизобутиленов. Вид кривых, а также самих образцов после разрушения, позволяет заключить, что образцы низкомолекулярного бутилкаучука разрушаются в результате вязкого течения, тогда как для образцов из полизобутиленов наблюдалось в основном эластическое разрушение. По уменьшению разрушающего напряжения и относительного удлинения, как и можно было ожидать, полизобутилены располагаются в следующий ряд: П-200 > П-118 > > П-85.

Введение сажи в бутилкаучук не изменяет характера кривой, описывающей зависимость напряжение — деформация, хотя максимальное напряжение (предел текучести) при этом несколько увеличивается (рис 3, б). Кривые напряжение — деформация смесей полизобутилена с сажей приобретают хорошо выраженную S-образную форму. Это свидетельствует о том, что перед разрушением образцов происходит их упрочнение. Как известно, упрочнение характерно и для процесса разрушения вулканизатов. Расположение кривых по значениям разрушающего напряжения аналогично расположению кривых для ненаполненных систем. Относительные удлинения при раздире наполненных систем на основе полизобутиленов, как можно видеть из рис. 4, значительно пре-

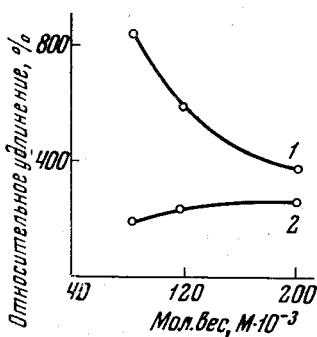


Рис. 4

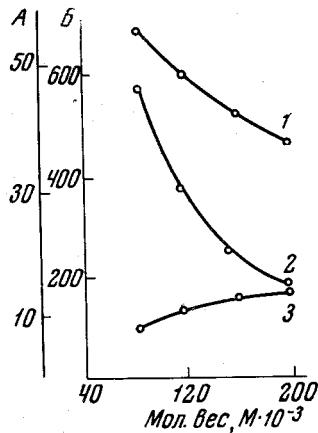


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при раздире от молекулярного веса эластомера:

1 — сажевые смеси, 2 — ненаполненные эластомеры

Рис. 5. Зависимость истинного разрушающего напряжения (1, 2) и относительного усиления (3) сажей ДГ-100 от молекулярного веса полимера:

1 — смеси с сажей, 2 — ненаполненные эластомеры, 3 — относительное усиление (по раздиру). По осям ординат: А — сопротивление раздиру, кГ/см; Б — относительное усиление по раздиру, %

вышают соответствующие удлинения чистых полимеров и возрастают с уменьшением молекулярного веса. Различие в величинах относительного удлинения при раздире наполненных и ненаполненных систем может служить указанием на образование в наполненной системе пространственной сетки, узлами которой являются частицы сажи. Эта сетка, судя по величине удлинения, наиболее способна к деформации в смеси на полизобутилене П-85.

В случае бутилкаучука сплошная сетка, по-видимому, не образуется, так как короткие молекулы этого эластомера не в состоянии образовать связь между соседними частицами сажи. Поэтому удлинения при раздире бутилкаучука и его сажевой смеси практически одинаковы, хотя,

возможно, при большом содержании активного наполнителя эффект связывания его частиц и будет наблюдаться.

Системы на основе полимеров разных молекулярных весов резко отличаются по способности к деформированию, что осложняет их сопоставление по механическим свойствам. Особенно велико различие саженаполненных систем: удлинение смеси из П-85 в 2,3 раза превосходит удлинение из П-200. Поэтому механические свойства исследуемых систем необходимо характеризовать не условным, а истинным напряжением, величина которого учитывает изменение площади сечения образцов вследствие деформации.

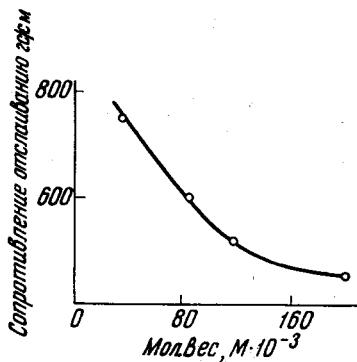


Рис. 6

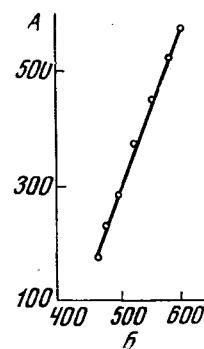


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость сопротивления отслаиванию от молекулярного веса эластомеров

Рис. 7. Зависимость относительного усиления от адгезии эластомеров к саже ДГ-100

А — относительное усиление, %; Б — сопротивление отслаиванию, гс/м

На рис. 5 приведена зависимость истинного разрушающего напряжения наполненных и ненаполненных систем, а также относительного усиления по раздиру от молекулярного веса полимера. Значения истинного сопротивления раздиру ненаполненных полизобутиленов монотонно увеличиваются с ростом молекулярного веса. В отличие от этого, истинное сопротивление раздиру наполненных систем на основе полизобутиленов неуклонно снижается при увеличении молекулярного веса. Относительное усиление с увеличением молекулярного веса падает еще более круто. Спад сопротивления раздиру и усиления связан, по всей вероятности, с уменьшением адгезии полизобутиленов к частицам сажи по мере увеличения молекулярного веса. Для подтверждения этого предположения были поставлены опыты по выяснению влияния молекулярного веса полизобутиленов на их адгезию к саже ДГ-100. Адгезивом служили те же полимеры, которые были взяты для определения сопротивления раздиру. Полимеры наносили на армирующую ткань из раствора. Методика изготовления субстрата из наполнителя и определения адгезии не отличалась от описанной ранее [5]. Адгезионные соединения формировали в условиях, аналогичных получению образцов для испытания на раздиры. Продолжительность контакта варьировали от 5 до 240 мин.

Зависимость адгезии эластомеров к саже ДГ-100 от молекулярного веса представлена на рис. 6. Как и можно было предполагать, повышение молекулярного веса полимера приводит к заметному понижению его адгезии к саже. Падение адгезии обусловлено, по всей вероятности, уменьшением числа концов молекул, способных диффундировать из объема полимера к межфазной поверхности и по поверхности субстрата. Кривая рис. 6 спрямляется в логарифмических координатах, что позво-

ляет найти аналитическую связь между адгезией и молекулярным весом каучука:

$$Ad = B \cdot M^{-k},$$

где B и k — константы эмпирического уравнения ($k = 0,57$).

Одинаковый характер влияния молекулярного веса на эффект усиления и адгезии полимера к наполнителю указывает на наличие связи между этими характеристиками. С целью выяснения корреляции между эффектом усиления и адгезией эластомера к наполнителю при изменении его молекулярного веса, была построена зависимость относительное усиление — адгезия, представленная на рис. 7.

Как видно из рис. 7, зависимость относительного усиления от адгезии описывается прямой. Следовательно, между усилением и адгезией существует линейная зависимость в интервале молекулярных весов 85—200 тысяч.

Полимер с малым молекулярным весом — бутилкаучук, выпадает из найденной корреляционной зависимости, что, конечно, обусловлено особым характером разрушения — течением полимера под действием внешнего напряжения. Так как течение в данной системе, вероятно, осуществляется в полимерной фазе, адгезионная связь полимер — наполнитель не нарушается и не оказывает влияния на величину сопротивления разрушению. Поэтому, несмотря на высокие значения адгезии к саже, способность к усилению этого полимера при исследованной степени наполнения невысокая.

Выводы

1. Исследовано влияние на прочность наполненных мелом вулканизатов СКН-40 введения в резиновые смеси различных добавок, изменяющих адгезию этого полимера к мелу. Установлено, что между адгезией к мелу и усилением вулканизатов (по разрыву и раздир) существует корреляционная зависимость, графически описываемая прямой.

2. Изучено влияние величины молекулярного веса эластомера на раздир образцов полизобутилена и бутилкаучука и их смесей с сажей ДГ-100. Показано наличие хорошей корреляции между усилением и адгезией к саже полизобутиленов различного молекулярного веса.

3. Установленные в данной работе зависимости полностью подтверждают правильность представлений о том, что адгезия эластомеров к поверхности частиц наполнителя определяет эффект усиления каучуков.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
5 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Раевский, С. М. Ягнятинская, С. Н. Еписеева, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., 7, 1504, 1965.
2. С. М. Ягнятинская, В. Г. Раевский, Л. С. Фрумкин, С. С. Воюцкий, Высокомол. соед., 7, 1510, 1965.
3. С. С. Воюцкий, В. Г. Раевский, С. М. Ягнятинская, Каучук и резина, 1964, № 7, 16.
4. Г. С. Уитби, К. К. Дэвис, Р. Ф. Данбрюк, Синтетический каучук, гл. XV, Госхимиздат, Л., 1957.
5. С. С. Воюцкий, С. М. Ягнятинская, Л. С. Фрумкин, С. Н. Еписеева, В. Г. Раевский. Заводск. лаб., 1222, № 10, 1964.
6. А. Тобольский. Свойства и структура полимеров, Изд. Химия, М., 1964.
7. А. Б. Таубман, С. Н. Толстая, В. Н. Бородина, С. С. Михайлов, Докл. АН ССРР, 142, 407, 1962.
8. J. J. Bikerman, D. W. Marshall, J. App. Polymer Sci., 7, 1031, 1963; Химия и технол. полимеров, 1964, № 5, 141.

9. J. A. Janke, *J. Polymer Sci.*, **3**, 576, 1948.
 10. A. S. Novikov, M. E. Chaykina, T. V. Dorozhina, M. I. Arhangelskaya, *Kolloidn. zh.*, **15**, 51, 1953.
 11. E. Warrick, P. Lauterbur, *Industr. and Engng Chem.*, **47**, 486, 1955.
-

ELASTOMERS ADHESION TO POWDER FILLERS AND REINFORCEMENT OF FILLED SYSTEMS

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

Summary

It was studied the effect of different additives changing the adhesion of SCN-40 vulcanizates to choke on the strength of the polymer. It was found linear correlation between adhesion and vulcanizates reinforcement (to rapture and tear). It was studied the effect of molecular weight of elastomer on tear of the polyisobutene and BK samples and of their mixtures with carbonblack DG-100. The good correlation between reinforcement and the adhesion of polyisobutenes of different molecular weight to carbonblack was found. The discovered dependences corroborate the ideas that rubber reinforcement is determined by the elastomers adhesion to the surface of the fillers particles.