

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ ЭЛАСТОМЕРА НА ЕГО АДГЕЗИЮ
К НАПОЛНИТЕЛЮ И НА СПОСОБНОСТЬ К УСИЛЕНИЮ ***

**С. М. Ягнятинская, В. Г. Раевский, С. С. Вогонский,
Л. А. Амельхина**

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 его молекулярного веса [3], а также при изменении природы поверхности наполнителя [3, 4].

В этом сообщении приводятся данные о влиянии полярности эластомера на адгезию и усиление. Как известно, активные наполнители усиливают и полярные, и неполярные каучуки. Однако, за исключением работы [5], сведения о влиянии полярности эластомеров на степень усиливающего действия наполнителей практически отсутствуют. В работе [5] указывается, что углеродная сажа — сравнительно гидрофобный наполнитель — более эффективна в неполярных каучуках, чем в полярных. Хотя данных об адгезии каучуков различной полярности к сажам в этой работе не содержится, все же можно считать, что степень усиливающего действия наполнителя непосредственно связана с величиной адгезии. Установление связи между усилением и адгезией каучуков различной полярности к наполнителю и было целью нашей работы.

Объектами исследования служили системы на основе нитрильных каучуков с различным содержанием полярных нитрилакриловых групп (СКН-18, СКН-26 и СКН-40), ненаполненные и содержащие 20 об. ч. канальной сажи (ДГ-100). Взятые каучуки не отличаются существенно друг от друга ни по молекулярному весу, ни по регулярности структуры. Содержание связей 1—2 в этих каучуках примерно одинаково [6]. Поэтому сравнение их по характеристикам прочности [7] и усиления вполне возможно. Кроме этих каучуков был взят также бутадиеновый каучук СКБМ, не содержащий полярных групп. Так как этот каучук отличается от нитрильных еще и соотношением связей 1—2 и 1—4 [8], сопоставление его с нитрильными каучуками несколько условно.

Для оценки влияния содержания полярных групп на эффект усиления испытаниям подвергали как смеси каучуков с сажей, так и саженаполненные вулканизаты. При этом степень опреречного сшивания вулканизаторов, определенная методом набухания в бензоле, была одинакова.

Зависимость напряжения (при раздире) от деформации каучуков и их смесей с сажей ДГ-100 представлена на рис. 1. Как следует из характера кривых, а также из вида разрушенных образцов, каучуки и их смеси с сажей разрушаются по типу пластического разрыва.

По уменьшению значения предела текучести и деформации при разрушении исследуемые каучуки располагаются в ряд: СКН-40 > СКН-26 > > СКН-18 > СКБМ (рис. 1, а). Расположение кривых для саженаполненных смесей (рис. 1, б) аналогично расположению кривых для ненаполненных каучуков.

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

В отличие от невулканизованных систем, вулканизаты, ненаполненные и содержащие сажу, претерпевают высокоэластический разрыв. Порядок расположения кривых зависимости напряжение — деформация ненаполненных вулканизатов (рис. 2, а) нитрильных каучуков по значениям разрушающего напряжения и деформации совпадает с расположением соответствующих кривых для этих же каучуков (рис. 1, а). Введение сажи способствует значительному увеличению сопротивления раздиру, но порядок расположения кривых сохраняется (рис. 2, б).

Саженаполненные вулканизаты характеризуются несколько большими удлинениями, чем ненаполненные. В этом легче всего убедиться при рассмотрении рис. 3, иллюстрирующего изменение значений разрушающих деформаций с увеличением содержания полярных групп в каучуке. Невулканизованные системы разрушаются, как уже отмечалось, по типу пластическо-ко разрыва. Поэтому в этом случае основную часть общей

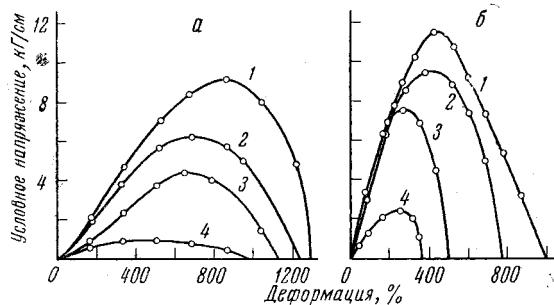


Рис. 1. Зависимость напряжение — деформация каучуков (а) и их смесей (б) с сажей ДГ-100

Каучуки: 1 — СКН-40; 2 — СКН-26; 3 — СКН-18;
4 — СКБМ

разрушающей деформации составляет пластическая деформация. Наполнитель значительно снижает долю пластической деформации, что приводит к увеличению доли эластической составляющей.

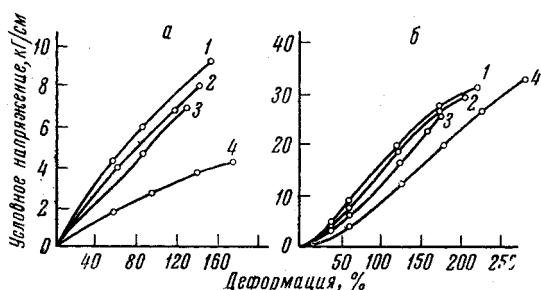


Рис. 2. Зависимость напряжение — деформация ненаполненных (а) и наполненных (б) сажей ДГ-100 вулканизатов на основе:

1 — СКН-40; 2 — СКН-26; 3 — СКН-18; 4 — СКБМ

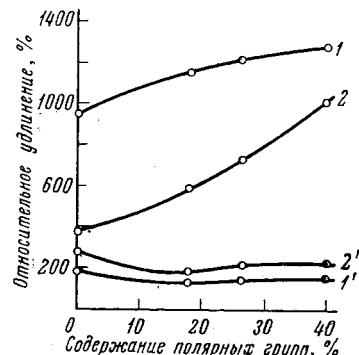


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения от содержания полярных групп в каучуке:

1 — каучуки; 1' — вулканизаты;
2 — смеси; 2' — вулканизаты, наполненные сажей ДГ-100

В связи с этим понятно наблюдающееся увеличение деформации наполненных вулканизатов. Степень повышения эластической деформации под влиянием наполнителя может служить мерой его активности [9]. А так как пластическая деформация меньше у неполярного каучука, то из этого следует, что одна и та же сажа — ДГ-100 — более активно взаимодействует с каучуком меньшей полярности.

Действительно, из рис. 4—5 видно, что различие в прочностных свойствах наполненных и ненаполненных систем уменьшается по мере роста количества полярных групп в каучуке, хотя абсолютные значения сопротивления раздиру наполненных и ненаполненных систем при этом увеличиваются. Подобный характер изменения сопротивления раздиру не

является неожиданным; данные этой работы хорошо согласуются с известными из литературы [10–12] результатами исследований прочности и долговечности резин из нитрильных каучуков. Что же касается бутадиенового каучука СКБМ, то сопротивление раздирю саженаполненного вулканизата на его основе выше, чем у остальных наполненных вулканизатов. Внешний вид образцов СКБМ после разрушения свидетельствует о том, что для них характерен узловатый раздир. Так как при этом раздир замедляется вследствие отклонения пути трещины от направления, пер-

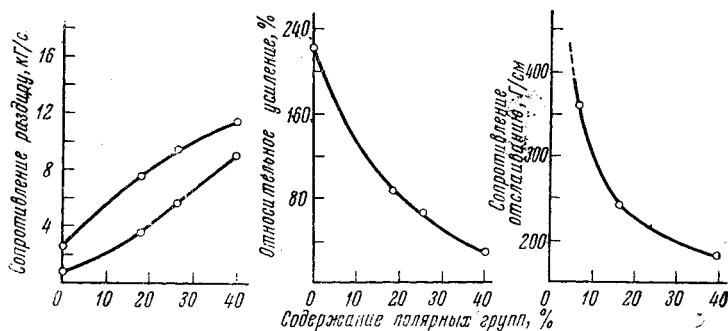


Рис. 4. Влияние содержания полярных групп в каучуке на сопротивление раздирю наполненных сажей ДГ-100 (1) и ненаполненных (2) каучуков, а также на относительное усиление и сопротивление отслаиванию от сажи ДГ-100

пендикулярного направлению действия растягивающего усилия, разрушающие удлинение и напряжение оказываются максимальными.

С ростом содержания полярных групп в эластомере относительное усиление резко падает как для невулканизированных, так и для вулканизированных систем. Спад относительного усиления связан, по всей вероятности,

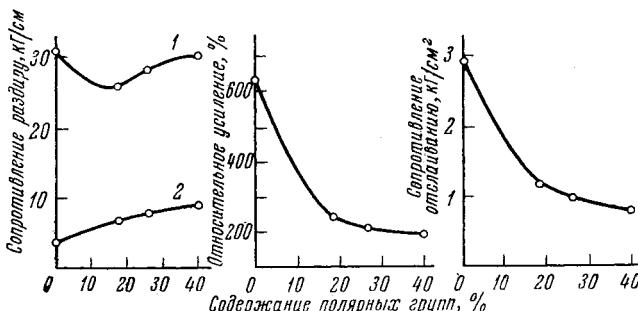


Рис. 5. Влияние содержания полярных групп в каучуке на сопротивление раздирю наполненных сажей ДГ-100 (1) и ненаполненных (2) вулканизатов, а также на относительное усиление и сопротивление отслаиванию от сажи ДГ-100

с уменьшением адгезии эластомеров к саже ДГ-100 по мере увеличения содержания полярных групп в эластомере.

Для подтверждения этого положения были поставлены опыты по определению адгезии к саже ДГ-100 различных эластомеров в невулканизированном и вулканизованном состояниях. Адгезивом служили те же полимеры, которые были взяты для определения сопротивления раздирю. Адгезионные соединения формировали в условиях, аналогичных получению образцов для испытания на раздир. Изготовление субстратов из сажи ДГ-100 и оценку величины адгезии проводили в соответствии с разработанной ранее методикой [13]. Величину адгезии СКБМ в невулканизи-

ванном состоянии к саже ДГ-100 определить не удалось ввиду когезионного разрушения каучука в этом случае. Зависимость адгезии эластомеров к саже ДГ-100 от содержания полярных групп для невулканизированных и вулканизированных систем представлена на рис. 4 и 5. По мере увеличения содержания полярных групп в эластомере адгезия эластомеров к саже ДГ-100 в невулканизированных и вулканизированных системах резко падает.

Падение адгезии обусловлено, по всей вероятности, уменьшением числа концов макромолекул, способных

диффундировать по поверхности субстрата. Кроме того, с увеличением числа полярных групп увеличивается внутренняя вязкость, и поэтому скорость установления адсорбционного равновесия уменьшается.

Адгезия нитрильных каучуков и их вулканизатов к саже является функцией содержания в них полярных нитрильных групп. Связь между этими величинами выражается эмпирической формулой $Ad = K[\text{CN}]^{-n}$, где Ad — адгезия, характеризуемая величиной сопротивления отслаиванию, K и n — константы. Существенно, что зависимость истинного усиления от содержания полярных групп в каучуке описывается подобной формулой. Более того, численные значения коэффициента n в выражениях для адгезии и усиления в

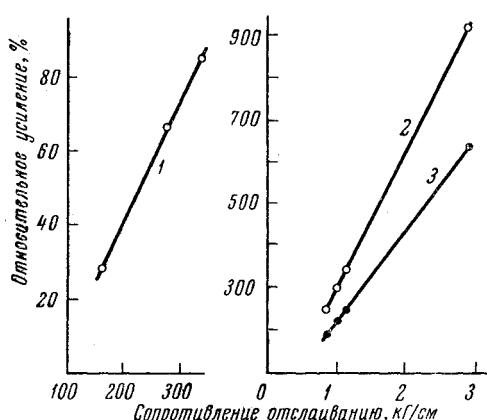


Рис. 6. Зависимость усиления каучуков различной полярности (1) и вулканизатов каучуков различной полярности (2, 3) сажей ДГ-100 от адгезии каучуков к саже. Усиление рассчитано: 2 — по истинному напряжению; 3 — по условному напряжению

вулканизированных системах совпадают (0,45), что служит дополнительным доказательством влияния адгезии каучука к наполнителю на усиление.

Одинаковый характер влияния содержания полярных групп на эффект усиления и адгезию полимера к наполнителю для невулканизированных и вулканизированных систем указывает на наличие связи между этими характеристиками.

С целью выяснения наличия корреляции между эффектом усиления и адгезией эластомеров различной полярности к наполнителю в невулканизированных и вулканизированных системах были построены графики, выражающие зависимость усиления — адгезия. Они представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 6, зависимость относительного усиления от адгезии описывается прямой. Следовательно, наибольшей способностью к усилиению обладают системы, имеющие наибольшую величину адгезии полимера к наполнителю.

Найденная корреляция подтверждается результатами электронномикроскопического исследования характера разрушения наполненных систем (14). Было установлено, что прорастание трещины при разрушении наполненных сажей ДГ-100 систем на основе полярного и неполярного каучуков происходит по межфазной границе эластомер — наполнитель. Это позволяет считать, что адгезия эластомеров к поверхности частиц наполнителя является весьма важным фактором при усилинии.

Выводы

1. Исследовано влияние содержания полярных групп в каучуках на механические свойства ненаполненных и наполненных сажей ДГ-100 систем в невулканизированном и вулканизированном состоянии. Показано, что способность каучуков (СКБМ, СНК-18, СНК-26, СНК-40) к усилинию

данным наполнителем падает по мере увеличения содержания полярных групп.

2. Исследована адгезия к саже ДГ-100 каучуков в невулканизированном и вулканизированном состоянии в зависимости от содержания полярных групп. Показано, что с увеличением полярности каучуков адгезия их к саже уменьшается.

3. Установлена прямая зависимость усиления от адгезии каучуков различной полярности к наполнителю для вулканизированных и невулканизированных систем.

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

Поступила в редакцию
27 IX 1966

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, Высокомолек. соед., 7, 1510, 1965.
3. В. Г. Раевский, С. М. Ягнятинская, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., 8, 1493, 1966.
4. С. С. Воюцкий, В. Г. Раевский, С. М. Ягнятинская, Каучук и резина, 1964, № 7, 16.
5. E. M. Dappenberg, Rubber Age, 85, 431, 1959.
6. А. И. Якубчик, А. И. Спасскова, Ж. общ. химии, 30, 2172, 1960.
7. В. Е. Гуль, Н. Я. Сиднева, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 13, 422, 1951.
8. В. Н. Рейх, В. В. Самолетова, Г. П. Баранова, Л. С. Иванова, Каучук и резина, 1960, № 10, 6.
9. А. С. Новиков, Ф. С. Толстухина, Коллоидн. ж., 20, 361, 1958.
10. В. Е. Гуль, И. И. Фарберова, Коллоидн. ж., 18, 660, 1956.
11. В. Е. Гуль, Изв. Вузов, Химия и химич. технолог., 1959, 109.
12. Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, Ж. техн. физики, 28, 287, 1958.
13. С. С. Воюцкий, С. М. Ягнятинская, Л. С. Фрумкин, С. Н. Епесеева, В. Г. Раевский, Заводск. лаб., 30, 1222, 1964.
14. А. Н. Каменский, С. М. Ягнятинская, Н. А. Перегудова, В. Г. Раевский, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Механика полимеров, 1967, № 2, 201.

EFFECT OF POLARITY OF ELASTOMER ON ITS ADHESION TO FILLER AND REINTORCING ABILITY

*S. M. Yagnyatinskaya, V. G. Raevskii, S. S. Voyutskii,
L. A. Amel'khina*

Summary

Effect of polar groups in rubbers SKBM, SKN-18, SKN-26, SKN-40 on mechanical behaviour of the unfilled and filled with carbon black DG-100 systems in vulcanized and unvulcanized state and the rubbers adhesion to the filler has been studied. The strengthening effect of carbon black and adhesion are decreased with polar groups content. The direct dependence of strengthening on adhesion of rubbers of different polarity to the filler for vulcanized and raw systems has been found.