

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ РЕЗИН ИЗ БУТИЛКАУЧУКА

Н. А. Краснощекова, А. Л. Зайдес

Важным фактором, влияющим на процесс кристаллизации резин, наряду с регулярностью строения каучука, является густота вулканизационной сетки. Понижение сопротивления разрыву ненаполненных резин после прохождения через максимум обычно связывают с уменьшением способности к ориентации и кристаллизации при увеличении густоты вулканизационной сетки [1–3]. В связи с этим представляет интерес исследование влияния активного наполнителя на способность к кристаллизации резин с различной густотой сетки.

Данное исследование проводили на резинах из бутилкаучука марки полисар-бутил-301 (непредельность 1,6 мол. %, средневязкостный молекулярный вес 450 000). Рецептура резины (вес. ч.): каучук — 100, сера 2, тиурам — 1, окись цинка — 5, стеариновая кислота — 2, сажа газовая канальная — 0 — 100. Резины вулканизовали при 143° в течение 30 и 200 мин.

Способность резин к кристаллизации при растяжении оценивали методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы снимали на Си K_{α} -излучении в камере с плоской кассетой, расстояние от образца до пленки ~ 40 мм. Все рентгенограммы получены при растяжении на 100–150% ниже разрывного удлинения. Густоту вулканизационной сетки определяли по методике, описанной в работе [4].

Зависимость сопротивления разрыву ненаполненной резины из бутилкаучука от густоты сетки описывается кривой с максимумом. Исследовали ненаполненные резины при оптимальной и высокой густоте сетки ($5,2 \cdot 10^{-5}$ и $8,1 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) с сопротивлением разрыву 195 и 50 кГ/см² соответственно. Для резин с оптимальной густотой сетки получена четкая рентгенограмма с большим количеством рефлексов, характерная для растянутого полизобутилена [5] (рис. 1, а, см. вклейку к стр. 327). Для резины с густотой сетки $8,1 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ получена аморфная рентгенограмма (рис. 1, б).

Характер зависимости сопротивления разрыву и относительного удлинения от содержания сажи определяется степенью вулканизации резины (рис. 2).

С увеличением содержания сажи число рефлексов уменьшается и они приобретают форму полудуг (рис. 3, а–в). Если при содержании сажи до 30 вес. ч. еще выявляются слоевые линии, то при дальнейшем увеличении содержания сажи обнаруживаются только рефлексы (020) и (113) [5]. Степень ориентации кристаллитов рассчитывали по рефлексу (113) из уравнения $H = \frac{90 - h}{90} \cdot 100\%$, где h — угол полуширины интерференцион-

ного пятна [6]. Ориентация постепенно падает от 91% для ненаполненной резины до 83% для резины с 70 вес. ч. сажи. Ранее подобное расширение рефлексов наблюдали на рентгенограммах наполненных резин с очень низкой степенью вулканизации [7]. Уменьшение степени ориентации кристаллитов, наряду с другими факторами, может быть причиной понижения сопротивления разрыву при повышении содержания сажи выше оптимального (рис. 2).

Обращает на себя внимание факт, что в то время, как ненаполненные резины с высокой густотой сетки (время вулканизации 200 мин.) не кристаллизуются при растяжении (рис. 1, б), соответствующие наполненные резины кристаллизуются уже при содержании сажи 10 вес. ч. При содержании сажи выше 30 вес. ч. рентгенограммы резины с высокой степенью вулканизации одинаковы с рентгенограммами резин с оптимальной степенью вулканизации (время вулканизации 30 мин.) (рис. 3, г). Можно

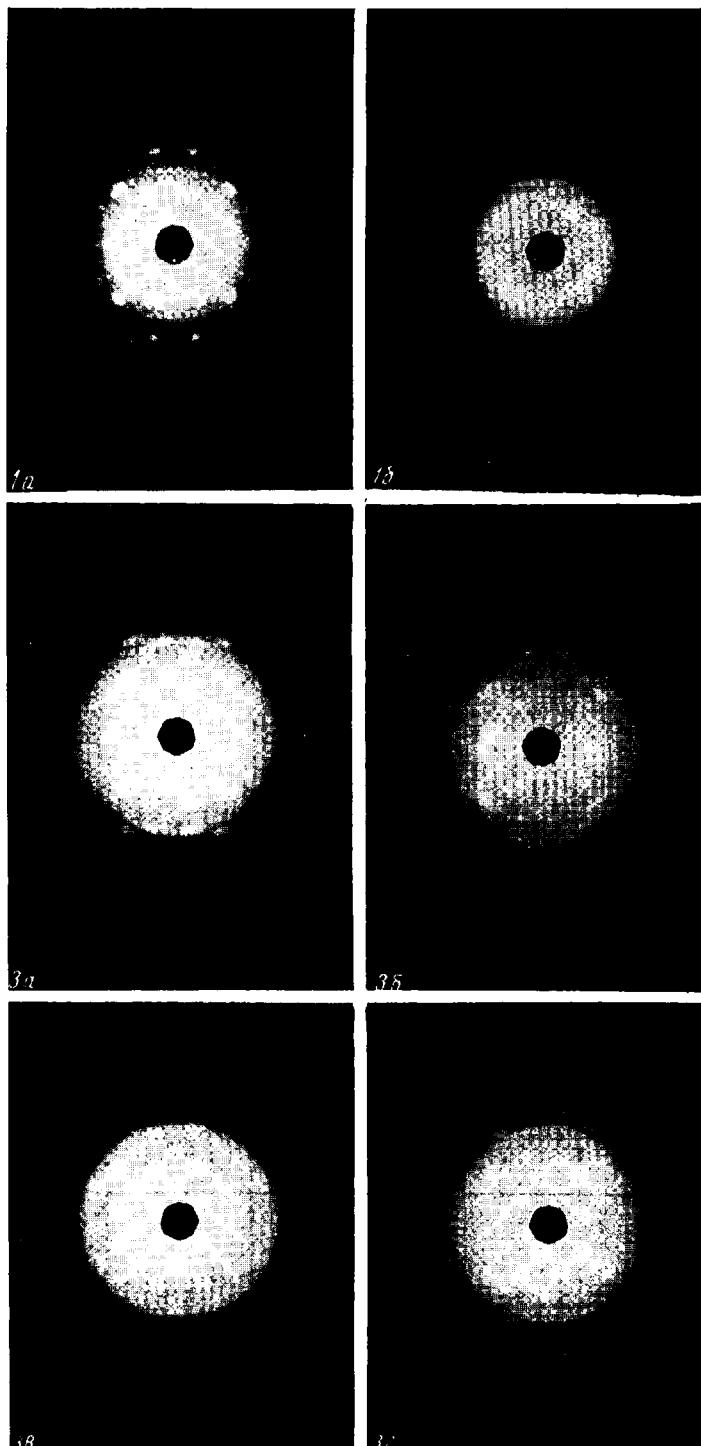


Рис. 1. Рентгенограммы ненаполненных резин с густотой сетки $5,2 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (а) и $8,4 \cdot 10^{-5}$ моль/см (б)

Рис. 3. Рентгенограммы наполненных резин: время вулканизации 30 (а — е) и 200 мин. (з); содержание сажи — 30 (а, з); 50 (б) и 100 вес. ч. (г); растяжение — 750 (а, б); 450 (г) и 550% (з)

предположить, что появление кристаллических рефлексов на рентгенограммах резин с высокой степенью вулканизации связано с тем, что частицы сажи, являясь дополнительными центрами для образования зародышей кристаллизации [8], способствуют образованию кристаллитов на ранних стадиях растяжения. Таким образом, создаются условия для дальней-

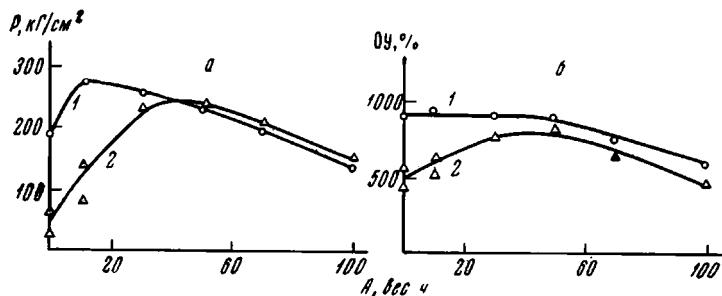


Рис. 2. Зависимость сопротивления разрыву (а) и относительного удлинения (б) от содержания газовой канальной сажи (А). Время вулканизации 30 (1) и 200 мин. (2)

шего растяжения и развития кристаллизации [2]. Повышение способности к растяжению резин с высокой степенью вулканизации при увеличении содержания сажи подтверждается ростом относительного удлинения при увеличении содержания сажи до оптимального (рис. 2).

Выводы

1. Методом рентгеноструктурного анализа исследовали кристаллизацию при растяжении резин из бутилкаучука.
2. В отличие от ненаполненных резин, на рентгенограммах наполненных резин с высокой степенью вулканизации наблюдаются кристаллические рефлексы.
3. При увеличении содержания газовой канальной сажи степень ориентации кристаллитов вдоль оси растяжения уменьшается.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
4 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. P. I. Flory, N. Robjohn, M. C. Shaffer, J. Polymer Sci., 4, 435, 1949.
2. P. I. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University press ithaca, N. Y., in IX, 1953.
3. Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин, Коллоидн. ж., 9, 348, 1947.
4. Н. А. Краснощекова, А. Л. Зайдес, Коллоидн. ж., 30, 533, 1968.
5. C. S. Fuller, C. I. Frosch, N. R. Pare. J. Amer. Chem. Soc., 62, 1905, 1940.
6. А. Л. Зайдес, Коллоидн. ж., 16, 267, 1954.
7. Б. В. Лукин, Сб. Рентгеновские методы исследования в химической промышленности, Госхимиздат, 1953, стр. 43.
8. Б. М. Горелик, А. И. Марей, М. Ф. Бухина, Г. Е. Новикова, Б. М. Помирчая, Каучук и резина, 1964, № 11, 13.