

УДК 541.64:678.4

ОБ УСИЛЕНИИ НЕНАПЛНЕННЫХ И САЖЕНАПЛНЕННЫХ
РЕЗИН ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, А. В. Никифорова

В последнее время значительное внимание уделяется исследованию свойств различных композиций полимеров, в том числе системе каучук — полипропилен благодаря способности кристаллического полипропилена (ПП) обеспечивать усиление резин на основе неполярных каучуков [1, 3]. Эффективность ПП в этом отношении в 2—3 раза превышает эффективность других твердых аморфных и кристаллических полимеров и связана, по-видимому, с армирующей ролью его кристаллической фазы, для которой характерна высокая температура плавления [2, 3]. Так как систематические исследования данной композиции отсутствуют, нами была проведена работа по изучению усиливающей роли ПП в резинах на основе неполярного каучука СКИ-3.

Изучали влияние изменения содержания ПП в смеси на процессы релаксации напряжения и деформационные свойства ненаполненных и наполненных резин, содержащих переменное количество различных сажевых наполнителей. При этом в качестве наполнителей были использованы следующие типы саж: печная ТМ-100, канальная ДГ-100 и термическая ТЕГ-10. Смешение каучука с ПП производили на лабораторных вальцах при температуре 180°. Следует отметить, что получающиеся механические смеси являлись микрогетерогенными (не истинно однородными) системами. Введение в смесь сажи и остальных ингредиентов стандартной рецептуры (ускоритель вулканизации — сантокор) осуществляли при более низкой температуре. Смеси вулканизовали в прессе при 143° в течение 60 мин. Для вулканизатов во всех случаях определяли показатели стандартных механических испытаний. Степень усиления резин оценивали по величине условного равновесного модуля E_{∞}' , определяемого на приборе Поляни по методу Бартенева и Вишницкой [4, 5]. Условно-равновесный модуль E_{∞}' складывается из величины E_{∞} , характеризующей концентрацию первичных узлов вулканизата, и величины E' , связанной с неразрушившимися физическими узлами. Этот вклад очень мал для ненаполненных резин и возрастает с увеличением степени активности и количества наполнителя в резине. Поэтому для резин, в составе которых не содержатся активные сажи, $E_{\infty}' \approx E_{\infty}$, а при наличии последних $E_{\infty}' > E_{\infty}$.

Результаты исследования изменяемости E_{∞} ненаполненных и наполненных резин представлены на рис. 1 и 2. Из данных, приведенных на рис. 1, а, следует, что модуль упругости E_{∞} ненаполненных резин с увеличением количества ПП в смеси возрастает, достигая 76 кГ/см² при содержании 20 вес. ч. твердого полимера в ее составе. С увеличением содержания в смеси твердого полимера число эффективных связей увеличивается, что соответствует возрастанию условного равновесного модуля. Изменение модуля упругости наполненных резин в зависимости от содержания ПП при одном и том же количестве данного наполнителя имеет такой же характер. Однако из рис. 1, а, где представлены данные для ненаполненной системы и для резин, содержащих 70 вес. ч. того или иного наполнителя, следует, что скорость возрастания E_{∞} во всех случаях различна.

Наиболее резко условный равновесный модуль упругости E_{∞}' возрастает при увеличении содержания ПП в резине в отсутствие наполнителя. Введение сажи по-разному влияет на усиление резины в зависимости от количества ПП в ее составе. Величины E_{∞}' наполненных резин с 3 вес. ч. ПП значительно больше, чем величины E_{∞}' ненаполненной резины на основе той же композиции полимеров. Введение 10 вес. ч. ПП приводит к существенному уменьшению этого различия, а при наличии 20 вес. ч. ПП в составе исследуемых материалов даже для резины с наиболее актив-

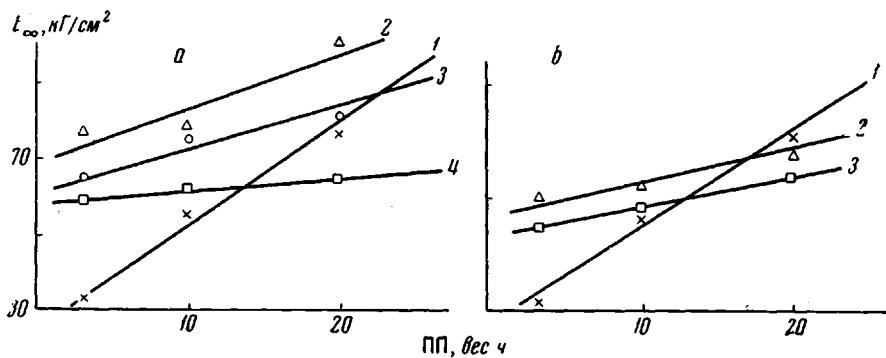


Рис. 1. Зависимости E_{∞}' от содержания ПП в резинах на основе каучука СКИ-3 и ИПИ для резин с 70 (а) и 50 вес. ч. наполнителя (б)
1 — без наполнителя; 2 — с печной; 3 — с канальной; 4 — с термической сажей

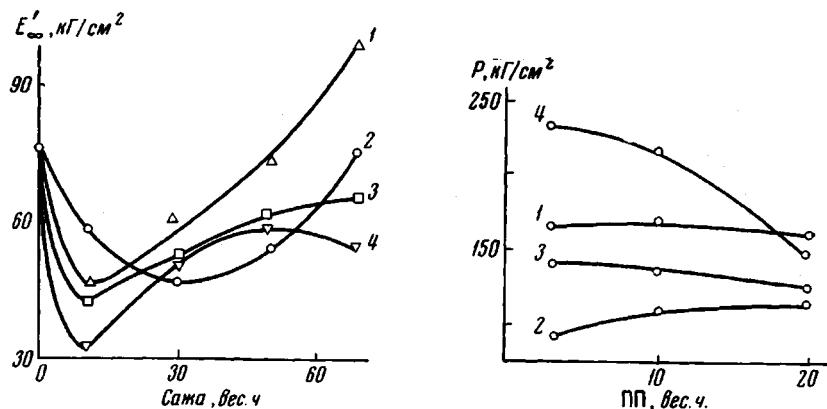


Рис. 2. Зависимости E_{∞}' от содержания наполнителей в резинах на основе каучука СКИ-3 и 20 вес. ч. ИПИ для резин:
1 — с печной; 2 — канальной; 3 — термической; 4 — белой сажей

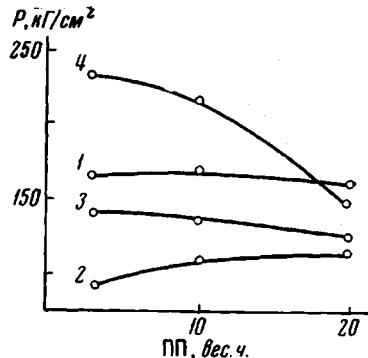


Рис. 3. Зависимости сопротивления разрыву P от содержания ПП при наличии в резине 70 вес. ч. наполнителя для резин:
1 — с печной; 2 — канальной; 3 — термической сажей; 4 — без наполнителя

ным наполнителем (сажей ТМ-100) разница значений E_{∞}' оказывается меньше, чем при наличии 3 вес. ч. данного твердого полимера. В отношении неактивной термической сажи, а также минерального наполнителя (белая сажа марки А) следует отметить отрицательное влияние их введения на модуль упругости (E_{∞}' у наполненной системы с 20 вес. ч. ПП меньше, чем у аналогичной ненаполненной). Подобная картина наблюдается и при меньших дозах наполнителя. На рис. 1, б показано, что при 50 вес. ч. наполнителя в смеси отрицательный эффект проявляется даже в случае печной сажи. На всех рисунках приводятся значения величины E_{∞}' для образцов, направление растяжения которых совпадает с направ-

лением ориентации при вальцевании. Для образцов, направление растяжения которых перпендикулярно направлению ориентации, значения E_{∞}' соответственно на 8—15% меньше вследствие наличия ориентационного эффекта. Сложность характера совместного влияния твердого полимера и наполнителя на условный равновесный модуль упругости резины наблюдается и при рассмотрении зависимостей E_{∞}' от содержания наполнителя при неизменном содержании ПП. Наиболее отчетливо это выражено для композиции на основе каучука и 20 вес. ч. ПП (рис. 2). При

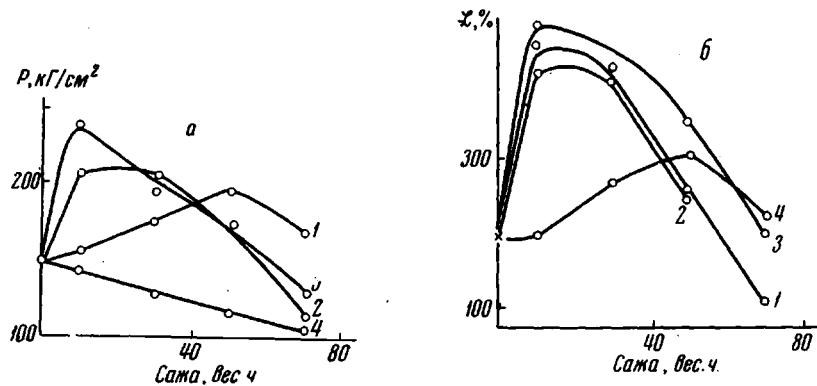


Рис. 4. Зависимости сопротивления разрыву P (а) и относительного удлинения L (б) от содержания наполнителя для резин с 20 вес. ч. ПП:
1 — с печной; 2 — канальной; 3 — термической сажей; 4 — без наполнителя

этом прежде всего следует отметить уменьшение величины E_{∞}' при введении в ненаполненную систему небольших количеств (10—30 вес. ч.) наполнителя.

С увеличением дозировок различных саж численные значения E_{∞}' снова возрастают, и при 70 вес. ч. наиболее жесткой оказывается система на основе изопренового каучука, ПП и печной сажи, а наименее жесткими — резины на основе той же композиции, наполненные термической или белой сажей. С величинами условного равновесного модуля согласуются данные стандартных механических испытаний исследуемых образцов. При этом наблюдается обратная связь между величинами модуля упругости и прочности исследованных материалов на разрыв. Например, это видно из сопоставления зависимостей E_{∞}' и P для ненаполненной системы (рис. 2 и 3 — E_{∞}' возрастает с ростом содержания ПП, а P уменьшается). Следует отметить, что при использовании полимерных композиций каучука и твердого полимера прочность первого повышается за счет образования пространственной структуры, а ударная вязкость второго — за счет влияния эластомера, уменьшающего хрупкость материала (так называемый эффект взаимоцепления).

Для наполненных систем характерна тенденция к уменьшению прочности при возрастании количества ПП (рис. 3), причем она начинает четко проявляться лишь после введения в резину не менее, чем 10 вес. ч. этого твердого полимера. При этом кривые зависимости сопротивления разрыву от содержания твердого полимера располагаются тем выше, чем меньше сажи содержит исследуемый материал. Если же проследить влияние наполнителя (сажи) на сопротивление разрыву при наличии определенного количества ПП (рис. 4, а), то здесь во всех случаях (при 3, 10 20 вес. ч. ПП) наблюдается одна и та же картина: некоторое возрастание прочности при введении небольших количеств сажи в ненаполненные композиции на основе СКИ-3 и ПП и затем ее уменьшение. Подобный характер имеют и изменения относительного удлинения (рис. 4, б), что

может быть объяснено с единой точки зрения как и в случае других механических характеристик. И полипропилен, и сажи играют при введении в каучук роль усилителей, хотя механизм усиления при этом, по-видимому, совершенно различен. Сажа обеспечивает усиление за счет наличия высокоактивных центров адсорбции на своей поверхности, образуя большое количество связей (преимущественно физического характера) с цепями каучука, при этом чем больше поверхность сажи и ее способность

к образованию цепочечных структур (активность), тем большее усиление [6]. Усиливающая же способность ПП связана с армирующей ролью его кристаллитов, которые частично воспринимают нагрузку при деформации, а частично передают ее ориентирующимся вокруг них молекулам каучука. При этом набор связей в системе каучук — полипропилен, по-видимому, беднее, чем в системе каучук — сажа.

Введение небольших количеств сажи в систему на основе каучука и ПП, судя по всему, нарушает ориентационный эффект, создаваемый ПП, и модуль упругости E_{∞}' падает; однако прочность при этом возрастает за счет образования сажекаучуковых структур. При дальнейшем же увеличении количества сажи в смеси конкурирующее действие обоих наполнителей усиливается, эф-

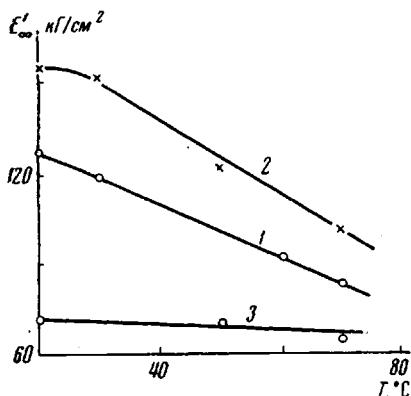


Рис. 5. Зависимости модуля упругости E_{∞}' от температуры для резин на основе каучука СКИ-3 с 20 вес. ч.

ПП и 70 вес. ч. наполнителей:

1 — без наполнителя; 2 — с печной;

3 — с термической сажей

фект влияния ПП пропадает, о чем свидетельствует характер температурных зависимостей E_{∞}' для некоторых из исследованных резин (рис. 5). Эффект влияния сажевой структуры в какой-то мере нарушается присутствием кристаллических образований ПП.

Выходы

1. Полипропилен (ПП) может играть роль наполнителя резин на основе неполярных каучуков в случае необходимости создания достаточно жестких полимерных материалов.

2. ПП и сажевый наполнитель, будучи введенными в одну и ту же композицию, играют конкурирующую роль и в ряде случаев, в частности при наличии в смеси 20 вес. ч. ПП и 10—30 вес. ч. сажи на 100 вес. ч. каучука, их совместное влияние приводит к снижению модуля упругости резины.

3. Возможны сочетания одного наполнителя с другим с целью улучшения какого-то определенного свойства, при этом наиболее благоприятным оказывается небольшое добавление одного наполнителя при преобладающем количестве другого.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
24 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Тюрина, А. Г. Шварц, Производство шин, резино-технических и асбестотехнических изделий, ЦНИИНефтехим, 1965, № 3 (7), 28.
2. Ю. В. Зеленев, А. Б. Айзазов, А. Ф. Вязанкин, В. С. Тюрина, А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1967, № 9, 29.
3. Ю. В. Зеленев, А. В. Никифорова, Высокомолек. соед., Б11, 138, 1969.

4. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 84, 689, 1952.
 5. Л. А. Вишницкая, Диссертация, 1956.
 6. Н. Н. Лежнев, Б. Я. Ямпольский, Н. М. Лялина, В. П. Древинг, Л. И. Короткова, Докл. АН СССР, 160, 861, 1956.
-

**REINFORCEMENT WITH POLYPROPYLENE
OF RUBBERS UNFILLED AND FILLED WITH BLACK CARBON**

G. M. Bartenev, Yu. V. Zelenev, A. V. Nikiforova

Summary

Effects of polypropylene on conditional-equilibrium elasticity modulus and mechanical characteristics of unfilled rubbers and the ones filled with different types of black carbon have been studied. The combined action of the solid polymer and black carbon has complicated character.
