

УДК 678.762.2:548.517+678.046

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ
ЦИС-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА И ВУЛКАНИЗАТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

A. И. Марей, С. Е. Курлянд, Г. Е. Новикова

В настоящее время вопрос о влиянии наполнителей на кристаллизацию каучуков и вулканизатор изучен недостаточно полно. Имеющиеся в литературе сведения, как правило, относятся к натуральному каучуку [1] и его вулканизатам [2]. Известны отдельные работы по кристаллизации наполненных полиуретанов [3] и вулканизаторов на основе цис-1,4-полибутадиена [4].

Ранее нами сообщались результаты изучения влияния некоторых наполнителей на кристаллизацию цис-1,4-бутадиеновых каучуков и вулканизаторов [5], а также их низкомолекулярных аналогов [6].

Данная работа посвящена систематическому изучению влияния наполнителей на кристаллизацию высокомолекулярного (СКД, мол. вес 250 000) и низкомолекулярного (СКДН, мол. вес 40 000) цис-1,4-бутадиеновых каучуков и их вулканизаторов.

В качестве активных наполнителей были использованы газовая канальная и печная сажа типа НАФ, в качестве инертных — хлористый калий и мел.

Кристаллизацию каучуков исследовали дилатометрическим методом, а вулканизаторов — методом измерения модуля эластичности [7].

Дилатометрические кривые кристаллизации каучука СКД с сажей НАФ представлены на рис. 1, из которого видно, что введение сажи приводит к ускорению процесса кристаллизации СКД главным образом за счет уменьшения индукционного периода при одинаковой максимальной скорости процесса. Исследование влияния сажи на кристаллизацию каучука СКД показало (рис. 2, а, кривая 1), что полупериод кристаллизации уменьшается с увеличением содержания наполнителя, причем наибольшее ускорение наблюдается в области малых (от 1 до 10 вес. ч.) и сравнительно больших (свыше 40 вес. ч.) количеств наполнителя. Мел (рис. 2, а, кривая 2) и хлористый калий (рис. 2, б, кривая 1) ускоряют кристаллизацию в меньшей мере. Зависимость полупериода кристаллизации СКД от содержания KCl имеет линейный характер.

Для низкомолекулярного каучука СКДН ускорение кристаллизации наблюдается только при содержании сажи более 50 вес. ч.

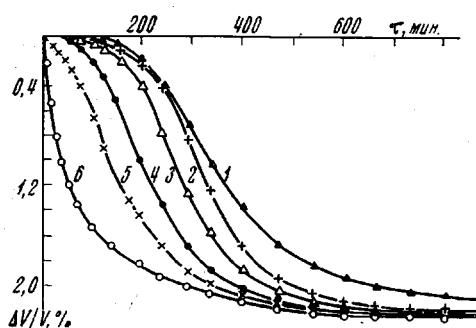


Рис. 1. Изотермы кристаллизации каучука СКД с различным содержанием сажи НАФ при -25°C :

1 — ненаполненный каучук; 2 — 1, 3 — 10,
4 — 30, 5 — 50 и 6 — 100 вес. ч. сажи

(рис. 2, а, кривая 3). В области малых наполнений скорость кристаллизации практически не зависит от количества наполнителя. Несколько иная зависимость наблюдается при наполнении каучука СКДН хлористым калием. Содержание смеси KCl до 300 вес. ч. не влияет на кинетику кристаллизации, при дальнейшем его увеличении скорость кристаллизации несколько уменьшается (рис. 2, б, кривая 2).

В настоящее время показано [8–10], что в силовом поле частиц наполнителя происходит ориентация макромолекул, облегчающая процесс зародышеобразования. Степень ориентации, а следовательно, и ускорение

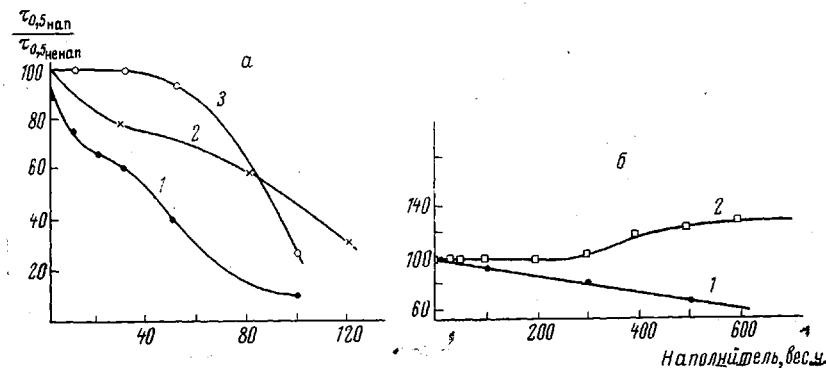


Рис. 2. Зависимость полуperiода кристаллизации каучука СКД и СКДН от типа и количества наполнителя:

а: 1 — СКД + сажа НАФ; 2 — СКД + мел; 3 — СКДН + сажа НАФ; б: 1 — СКД + + KCl; 2 — СКДН + KCl

процесса кристаллизации зависит от соотношения энергий силового поля частицы и кинетической энергии макромолекулы. Наибольшим силовым полем обладают сажевые частицы, что и приводит к большему по сравнению с другими исследованными наполнителями ускорению кристаллизации саженаполненных каучуков. Действие наполнителя должно зависеть также и от подвижности самих макромолекул каучука как целого. По всей вероятности, наличие в объеме большого количества свободных концов макромолекул в случае СКДН препятствует их ориентации, которая становится возможной только при больших наполнениях, когда подвижность макромолекул значительно уменьшается из-за пространственных затруднений. В случае высокого наполнения СКДН хлористым калием (более 400 вес. ч.) ориентирующее влияние частиц наполнителя по-видимому, не реализуется из-за возрастания вязкости в системе, что в сочетании со слабым силовым полем частицы KCl приводит к замедлению кристаллизации.

Взаимодействие молекул каучука и частиц наполнителя должно приводить к изменению механизма кристаллизации полимера. Это подтверждается данными расчета изотерм кристаллизации различных партий каучука СКД по уравнению Аврами (рис. 3). Из рисунка видно, что наклон кривых к оси абсцисс уменьшается с увеличением количества наполнителей. Для ненаполненной смеси показатель n , определенный из наклона кривых, равен четырем; это свидетельствует о гомогенном зародышеобразовании и трехмерном росте кристаллов [11]. При введении наполнителя механизм зародышеобразования меняется от гомогенного к гетерогенному, что приводит к резкому возрастанию скорости кристаллизации в области малых наполнений (рис. 2, а, кривая 1); кроме того, происходит переход от роста сферолитоподобных кристаллических образований ($n = 3$) через двумерные ($n = 2$) к одномерным ($n = 1$).

Зависимость показателя n от содержания наполнителя в каучуке аналогична его зависимости от степени деформации [12]. Таким образом, вве-

дение наполнителя по своему действию на механизм и кинетику кристаллизации сходно с действием напряжения.

Обращает на себя внимание тот факт, что прямые для каучука СКД с разным количеством наполнителя сходятся в одну точку — полюс. Наличие этих полюсов показано как для активного (рис. 3, а), так и неактивного (рис. 3, б) наполнителей. Положение полюса на временной шкале представляет собой время, отвечающее моменту окончания основного процесса кристаллизации образца с наименьшей скоростью кристаллизации.

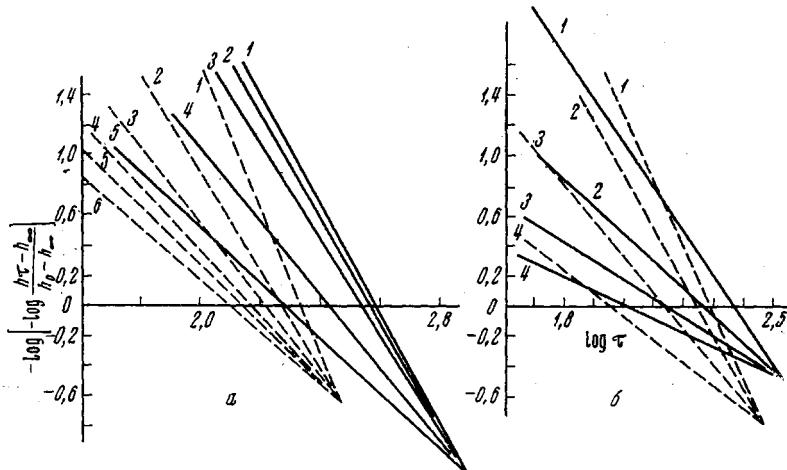


Рис. 3. Изотермы кристаллизации каучука СКД с активным (а) и неактивным (б) наполнителями:

а — сплошные линии — СКД с сажей НАФ: 1 — ненаполненный каучук; 2 — 1, 3 — 10, 4 — 30 и 5 — 50 вес. ч. сажи; штриховые линии — СКД с газовой канальной сажей: 1 — ненаполненный, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40 и 6 — 60 вес. ч. сажи; б — сплошные линии — СКД с КСl: 1 — ненаполненный каучук, 2 — 100, 3 — 300 и 4 — 500 вес. ч. КСl; штриховые линии — СКД с мелом: 1 — ненаполненный каучук, 2 — 27, 3 — 80 и 4 — 120 вес. ч. мела

Существование полюсов значительно облегчает задачу определения параметров уравнения Аврами для каучуков с различным количеством наполнителя, так как для этого необходимо знать только одно значение относительного изменения объема во времени. Показание может быть взято в начале процесса кристаллизации, и таким образом значительно сокращается время эксперимента. Кроме того, знание полюса позволяет описать процесс, идущий с очень большой скоростью, когда кристаллизация происходит уже во время охлаждения образца.

Кристаллизацию вулканизатов СКД и СКДН* с разным наполнением сажей и КСl изучали методом измерения модуля эластичности при степенях сжатия от 0 до 50 %. Результаты представлены на рис. 4, а, б.

Из рис. 4, а видно, что зависимость полуциркула кристаллизации вулканизатов СКД от количества сажи НАФ проходит через максимум, положение которого определяется величиной деформации образца. С увеличением деформации максимум смещается в сторону меньших наполнений. Наличие максимума свидетельствует о том, что роль сажи при кристаллизации вулканизатов СКД меняется в зависимости от количества наполнителя. Замедление кристаллизации в недеформированных образцах с небольшим наполнением сажей (до 30 вес. ч.) связано, по всей вероятности, с тем, что частицы активной сажи являются физическими узлами, препятствующими образованию упорядоченных структур в условиях существования химической сетки. Ускорение кристаллизации наблюдается при таких величинах наполнения, когда возможно образование сетчатых са-

* Вулканизаты были получены по стандартным рецептам при оптимальном времени вулканизации.

жевых структур [13], при этом происходит ориентация макромолекул каучука вдоль этих структур [14].

Приложение внешнего напряжения облегчает ориентацию, и ускорение кристаллизации наблюдается в образцах с меньшим содержанием наполнителя. Область замедления кристаллизации при этом сужается. Возможно также, что в условиях приложения внешнего напряжения облегчается структурообразование сажи.

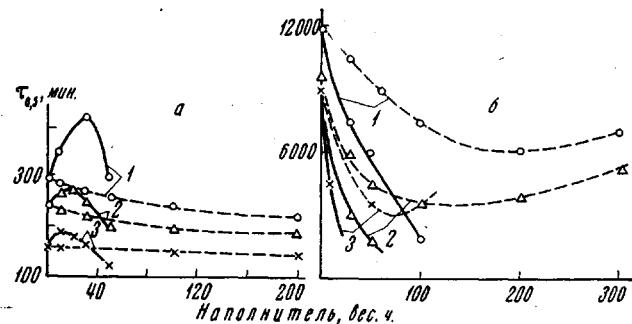


Рис. 4. Зависимость полуperiода кристаллизации СКД (а) и СКДН (б) от содержания сажи НАФ (сплошные линии) и хлористого калия (пунктир)

Степень сжатия а: 1 — 0, 2 — 30 и 3 — 40%; б: 1 — 0, 2 — 40 и 3 — 50%

Введение неактивного наполнителя приводит к монотонному ускорению кристаллизации вулканизатов СКД в ненапряженном состоянии. Увеличение степени деформации образца приводит к уменьшению влияния наполнителя. Из рис. 4, б видно, что при степени сжатия 40% ненаполненный образец кристаллизуется с такой же скоростью, как и содержащий 200 вес. ч. KCl. Вероятно, ориентирующее влияние деформации играет в данном случае доминирующую роль.

Для вулканизатов СКДН развитие пространственной сетки, по-видимому, в большей степени уменьшает молекулярную подвижность; это приводит к ускорению кристаллизации образца при введении даже небольших количеств активного наполнителя (рис. 4, б).

Хлористый калий в количестве до 200 вес. ч. ускоряет кристаллизацию вулканизатов СКДН. Подобный эффект в сырьих смесях вообще не наблюдается. При дальнейшем увеличении содержания KCl скорость кристаллизации вулканизатов уменьшается, как это было отмечено и для сырьих смесей. Наличие вулканизационной сетки в каучуках СКДН, по-видимому, облегчает ориентацию макромолекул в силовом поле частиц, что и приводит к ускорению кристаллизации образцов даже с малым количеством наполнителя. С другой стороны, в результате вулканизации снижается подвижность макромолекул и поэтому кристаллизация замедляется при меньших наполнениях KCl, чем в случае сырьих смесей? С увеличением степени деформации замедление кристаллизации наступает при меньших наполнениях. Так, при степени сжатия 50% уже 75 вес. ч. KCl заметно замедляют кристаллизацию.

При больших наполнениях увеличение степени деформации вулканизатов СКДН приводит к замедлению скорости кристаллизации. Так, при

Относительное изменение модуля эластичности β -вулканизатов СКДН после термостатирования образцов в течение 125 час. при -50°

Содержание KCl, вес. ч.	Степень сжатия, %	$\beta = E_{125}/E_0$
100	0	1,00
	20	1,06
200	0	1,13
	20	1,25
300	0	1,50
	20	1,20
400	0	1,77
	20	1,15

наполнении выше 100 вес. ч. KCl, образец, сжатый на 50%, кристаллизуется медленнее образца, сжатого на 40% (рис. 4, б). Замедление кристаллизации сильно наполненных образцов под действием деформации иллюстрируется также данными таблицы.

Замедление кристаллизации в этом случае связано, вероятно, с невозможностью кристаллизации в тонких пленках полимера между частицами наполнителя под действием напряжения [15].

Выводы

1. Изучено влияние наполнителей разной активности на кристаллизацию каучуков на основе *цис*-1,4-полибутадиена и их вулканизатов с молекулярными весами 250 000 (СКД) и 40 000 (СКДН). Показано, что кристаллизация каучука СКД ускоряется при введении как активного (сажи), так и инертного (мел и KCl) наполнителей. Скорость кристаллизации СКДН не изменяется при введении небольших количеств наполнителя; увеличение содержания сажи приводит к возрастанию скорости, хлористого калия — к ее уменьшению.

2. Кривая изменения $t_{0,5}$ вулканизатов СКД от содержания сажи проходит через максимум; кристаллизация вулканизатов монотонно ускоряется с увеличением содержания KCl. Скорость кристаллизации вулканизатов СКДН возрастает с увеличением введенной сажи, а зависимость $t_{0,5}$ от содержания KCl проходит через минимум.

3. Приложение внешнего напряжения к вулканизатам СКД усиливает действие активного и ослабляет действие неактивного наполнителей. В случае вулканизатов СКДН напряжение усиливает действие как активного, так и инертного наполнителей.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
17 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kell, B. Bennett, Доклад на Лондонской конференции, май, 1962.
2. A. N. Gent, Rubber Chem. and Technol., 36, 697, 1963.
3. Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Высокомолек. соед., 7, 1117, 1965.
4. Б. М. Горелик, А. И. Марей, М. Ф. Бухина, Г. Е. Новикова, В. А. Помирчая, Каучук и резина, 1964, № 11, 13.
5. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Тезисы доклада на конференции по замене натурального каучука на синтетический, Ярославль, 1964.
6. А. И. Марей, Г. П. Петрова, Г. Е. Новикова, С. К. Курлянд, И. К. Григорьянц, Высокомолек. соед., А11, 2377, 1969.
7. А. И. Марей, С. К. Курлянд, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1969, № 5, 31.
8. S. Gehman, J. Field, Industr. and Engng Chem., 32, 1401, 1940.
9. Б. В. Лукин, Ж. техн. физики, 21, 663, 1951.
10. Е. Д. Яхин, А. Б. Тубман, Докл. АН СССР, 152, 382, 1963.
11. Л. Мандельберн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
12. М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., 4, 1394, 1962.
13. Б. А. Догадкин, К. А. Печковская, Труды Третьей Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Москва, 1956, стр. 371.
14. Б. А. Догадкин, А. И. Лукомская, Там же, стр. 363.
15. И. В. Эпельбаум, Диссертация, 1968.

THE EFFECT OF FILLER LOADING ON THE CRYSTALLIZATION
OF *cis*-1,4-POLYBUTADIENE AND ITS VULCANIZATES

A. I. Maret, S. K. Kurlyand, G. E. Novikova

S u m m a r y

The effect of active (HAF and gas channel blacks) and inactive (KCl and whiting) fillers on the crystallization of high-molecular and low-molecular *cis*-1,4-butadiene rubbers and their vulcanizates has been studied. The crystallization of the rubbers and their vulcanizates has been investigated by the dilatometric technique and the method of the elastic modulus measurement, respectively. The effect of the filler loading on the crystallization process has been shown to be determined both by the energy of interaction between the filler particles and the polymer and by the mobility of the macromolecules themselves. The combined effect of the filler loading and stress on the vulcanizate crystallization process has been examined.