

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
2. В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., 8, 1139, 1966.
3. В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1966, № 11, 46.
4. J. H. Saunders, Rubber Chem. and Technol., 33, 1293, 1960.
5. В. П. Кузнецов, К. В. Запущная, С. И. Омельченко, Л. А. Бакало, А. П. Соболева, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1976, вып. 18, стр. 3.
6. К. В. Запущная, В. П. Кузнецов, Э. А. Трушина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1976, вып. 19, стр. 38.
7. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1971, вып. 8, стр. 68.
8. A. Negishi, Kobunshi Ronbunshu, 32, 27, 1975, РЖХим, 1975, 14C189.
9. Н. Н. Волкова, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, Л. П. Смирнов, Высокомолек. соед., А20, 199, 1978.
10. О. В. Нестеров, Кандидатская диссертация, Москва, 1966.

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ КАУЧУКА ДССК

Служкин А. Д., Служкин С. А.

Усиление каучуков техническим углеродом имеет большое значение для производства резиновых изделий. Введение углерода в каучук коренным образом изменяет свойства вулканизатов—резко возрастают разрушающее напряжение, сопротивление раздиру, износостойкость и другие показатели. Характеристика технического углерода и существующие представления об усилении им каучуков освещены в работах [1, 2]. Однако до настоящего времени единой теории усиления каучуков углеродом нет.

В данной статье сообщаются результаты исследования влияния технического углерода марок ПМ-50 и ПМ-100 на разрушающее напряжение σ_p вулканизатов бутадиен-стирольного каучука (ДССК).

Объектом исследования взят бутадиен-стирольный каучук ДССК-22, полученный методом анионной полимеризации в растворе в присутствии литийорганического инициатора. Каучук содержит 22% связавшего стирола и имеет строго линейное строение цепей и узкое молекулярно-массовое распределение. По данным ИК-спектроскопии он содержит по 45% звеньев бутадиена *цикло-1,4-* и *транс-1,4*-конфигурации и 10% звеньев 1,2-присоединения. Молекулярная масса, определенная осмометрически, равна 190 000.

Для изучения взятые серийные типы технического углерода ПМ-50 и ПМ-100 с удельной геометрической поверхностью ~ 50 и $100 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Смеси приготавливали на лабораторных вальцах размером $160 \times 320 \text{ мм}$ при температуре $60 \pm 5^\circ$ в течение 30–35 мин. по рецепту (в вес. ч.): каучук – 100; сера – 2; сантокюр – 0,7; окись цинка – 5; неозон Д – 1; технический углерод – 0, 20, 40, 50, 70.

Резиновые смеси вулканизовали в виде пленок толщиной 0,10–0,15 мм при температуре $143 \pm 1^\circ$ в течение 30 мин.

Прочностные характеристики линейных и спицовых полимеров наиболее полно могут быть обоснованы теоретическими представлениями, развитыми в [3, 4]. Зависимость σ_p вулканизатов от скорости растяжения v и температуры T описывается уравнением для спицовых полимеров [3]

$$\sigma_p = Kv^n e^{U/RT}, \quad (1)$$

где σ_p – разрушающее напряжение, kГ/см^2 ; R – универсальная газовая постоянная, $\text{кал}/\text{г·град}$; T – абсолютная температура, $^\circ\text{К}$; K , n , U – параметры уравнения, имеющие определенный физический смысл; v – скорость растяжения образца, $\text{мм}/\text{мин}$.

В пологарифмических координатах зависимость σ_p от обратной температуры имеет линейный характер

$$\ln \sigma_p = \ln (Kv^n) + \frac{U}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

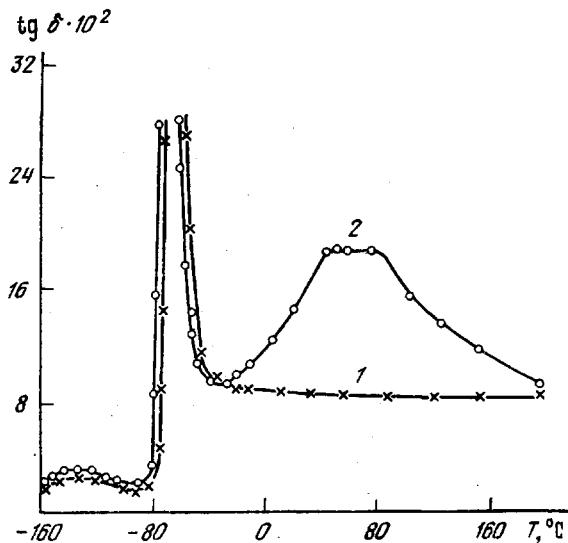


Рис. 1. Зависимость механических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры для ненаполненного (1) и наполненного (2) вулканизатов каучука ДССК-22

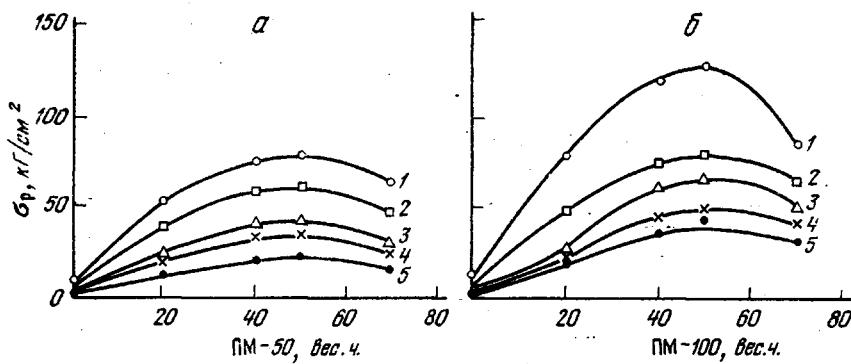


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения σ_p вулканизатов ДССК-22 от содержания углерода и температуры:

а — технический углерод ПМ-50; б — ПМ-100; температура испытания: 1 — 20, 2 — 50, 3 — 75, 4 — 100, 5 — 125°

Испытания проводили на разрывной машине РМИ-5, оборудованной тепловой камерой. Скорость растяжения образцов принимали 5; 50; 250 и 500 $\text{мм}/\text{мин}$, температура испытания 20; 50; 75; 100 и 125°.

Переходы в ненаполненном и наполненных техническим углеродом вулканизатах каучука изучали на крутильном маятнике с электронной схемой регистрации колебаний при名义альной частоте 1 Гц в интервале температур от -180 до +200°.

На рис. 1 представлена зависимость механических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры для ненаполненного ДССК-22 и в качестве примера для наполненного углеродом ПМ-100 в количестве 50 вес. ч.

На рис. 2 показана зависимость разрушающего напряжения σ_p вулканизатов ДССК-22 от содержания технического углерода при скорости растяжения 250 $\text{мм}/\text{мин}$ и различных температурах. Из рисунка следует, что оптимальное наполнение составляет для ПМ-50 — 60, а для ПМ-100 — 50 вес. ч., хотя площади поверхностей введенных типов углерода разли-

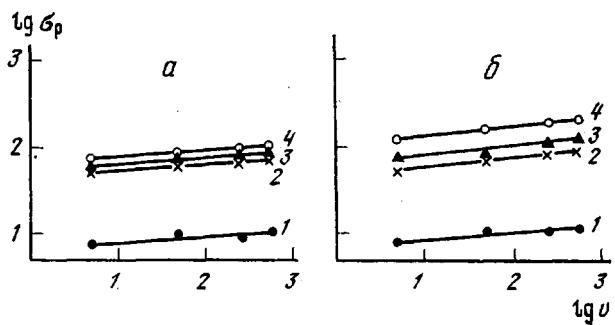


Рис. 3. Влияние скорости растяжения на разрушающее напряжение наполненных вулканизатов при 20° :
 а — технический ПМ-50; б — ПМ-100; содержание углерода: 1 — 20, 2 — 40, 3 — 50, 4 — 70 вес. ч.

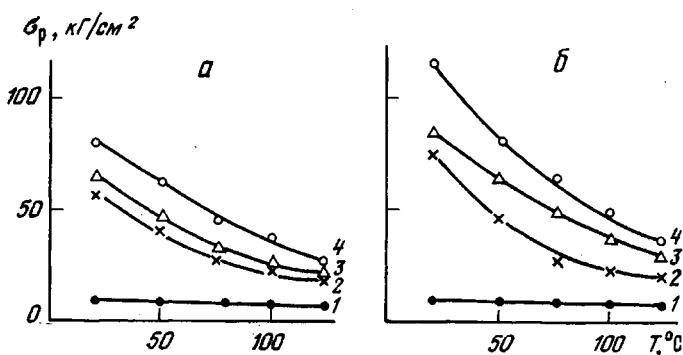


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения наполненных вулканизатов ДССК-22 от температуры:
 а — технический углерод ПМ-50; б — ПМ-100; содержание углерода: 1 — 0, 2 — 40, 3 — 50, 4 — 70 вес. ч.

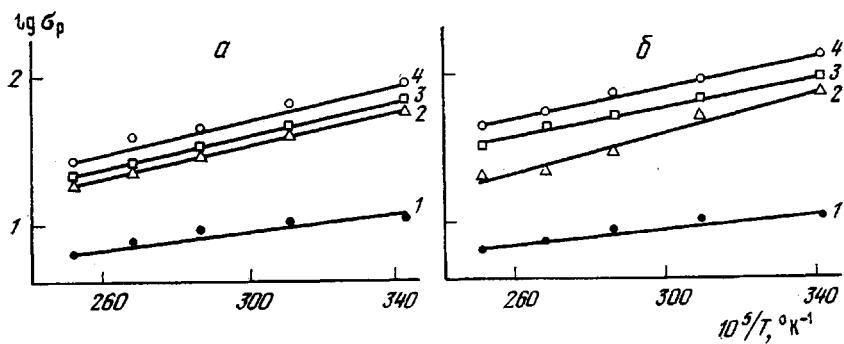


Рис. 5. Зависимость $\lg \sigma_p$ от обратной температуры. Обозначения см. рис. 3.

чаются в 2 раза. Аналогичные закономерности наблюдаются и при других скоростях растяжения.

Для примера на рис. 3 в логарифмических координатах представлена зависимость σ_p от скорости растяжения при 20° для вулканизатов, содержащих различные количества углерода. Аналогичные зависимости имеют место и при других температурах испытания, но с той характерной особенностью, что с повышением T абсолютные значения σ_p уменьшаются.

На рис. 4 приведена зависимость разрушающего напряжения σ_p вулканизатов от температуры при скорости растяжения 250 $\text{мм}/\text{мин}$. Из этих

данных видно, что σ_p ненаполненного вулканизата с повышением T уменьшается крайне мало, а σ_p наполненных вулканизатов — более сильно и при всех изученных количествах углерода стремится к одному и тому же близкому значению. Зависимость σ_p от T при других изученных скоростях растяжения имеет подобную закономерность.

На рис. 5 показана зависимость $\lg \sigma_p$ от обратной температуры, определенная по уравнению (2) для данных, приведенных на рис. 4, из которого видно, что зависимость $\lg \sigma_p$ от обратной температуры имеет линейный характер.

Анализ результатов испытания на крутильном маятнике (рис. 1) показывает, что введение углерода в каучук вызывает образование плато механических потерь в интервале температур от 50 до 90° со снижением правой ветви кривой до 160°.

Согласно нашим представлениям [5], возникновение плато потерь объясняется затратами энергии на разрушение адсорбционных связей участков сегментов, образующих надсегментальные структуры, с соответствующими участками поверхности частиц углерода. Образование плато указывает на то, что существует набор таких участков, различающихся своей величиной и энергией взаимодействия. Очевидно, что для разрушения адсорбционных связей малых по размеру участков сегментов с поверхностью углерода требуется меньшая энергия, т. е. меньшая температура (50°). Для разрушения связей наибольших по размеру участков сегментов с поверхностью частиц углерода требуется большая энергия, т. е. более высокая температура (90° и выше). Это подтверждается тем, что с увеличением содержания углерода правая ветвь плато потерь сдвигается в область более высокой температуры.

Из рассмотрения данных, приведенных на рис. 2, следует, что σ_p в зависимости от содержания углерода изменяется по кривой с максимумом. Из рисунка видно, что с повышением температуры σ_p понижается, и чем выше температура испытания, тем меньше разница в значениях σ_p . Этот вывод вытекает также из данных рис. 4. Разрушающее напряжение ненаполненного вулканизата практически не изменяется при повышении температуры от 20 до 125°.

Полученные результаты указывают на то, что усиление каучуков углеродом обусловливается преимущественно адсорбционным взаимодействием участков сегментов с поверхностью частиц углерода. Повышение температуры вызывает ослабление энергии взаимодействия и понижение σ_p наполненных вулканизатов.

Линейный характер зависимости логарифма скорости растяжения при разных температурах как для ненаполненного, так и для наполненных углеродом вулканизатов (рис. 3) указывает на то, что установленная закономерность подчиняется уравнению (1) независимо от типа и содержания углерода в смеси.

Линейный характер зависимости σ_p от обратной температуры (рис. 5) показывает, что она подчиняется уравнению (2) и обусловлена межмолекулярным взаимодействием и взаимодействием участков сегментов с поверхностью частиц технического углерода.

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
28 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Печковская, Сажа как усилитель каучука, «Химия», 1968.
2. Сб. Усиление эластомеров, под ред. Дж. Крауса, «Химия», 1968.
3. В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1968, 474.
4. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971.
5. А. Д. Слукин, В сб. Мономеры и высокомолекулярные соединения, Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1973, стр. 3.