

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 6

1979

541.64:539.3

УСИЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Зуев Ю. С.

Обзор

Усиление полимеров дисперсными наполнителями рассмотрено под углом зрения связи его со степенью молекулярной ориентации при разрушении, зависящей от величины развивающейся при этом деформации и вида напряженного состояния. Благодаря такой зависимости влияние наполнителей на прочностные свойства может резко изменяться для разных режимов разрушения. В условиях, когда наполнитель способствует проявлению ориентационных процессов (разрыв при растяжении аморфных эластомеров, некоторые случаи раздира), его усиливающее действие велико; разрушение при малых деформациях или в сложнонапряженном состоянии, затрудняющем ориентацию (хрупкий разрыв, разрыв эластомеров при трехмерном растяжении, разрушение при проколе, разрезании, износ в потоке абразива), сопровождается потерей упрочняющего действия наполнителя. Изменение характера надмолекулярной структуры полимера в присутствии наполнителя также может сопровождаться улучшением его прочностных свойств, однако несравненно меньшим, чем при развитии в присутствии наполнителя молекулярной ориентации.

Под усилением полимеров понимают увеличение их сопротивляемости деформации и разрушению, причем одним из распространенных приемов усиления является использование высокодисперсных наполнителей. Наиболее резко этот эффект проявляется в эластомерах. Ввиду большого технического значения усиления механизм действия активных дисперсных наполнителей в эластомерах и жестких полимерах в последние годы подробно освещался в ряде монографий [1–10] и обзоров [11–16]. Обилие этих работ связано и с недостаточной ясностью механизма усиления. В частности, нет четкого ответа на такие практически важные его аспекты, как причины уменьшения или исчезновения эффекта усиления в эластомерах, испытывающихся в условиях действия малых напряжений [17], а также при сложнонапряженном состоянии [3, 18–20], и малый эффект усиления в жестких полимерах [4]. Для более четкого понимания механизма различного действия наполнителей целесообразно акцентировать внимание на обстоятельстве, которому, видимо, не придавалось должного значения применительно к усилению — на его связи с развитием молекулярной ориентации в полимере. Под этим углом зрения и будет проанализировано влияние дисперсных наполнителей на разрывную прочность полимеров, их сопротивляемость разрушению в условиях концентрации напряжений (раздир, прокол, резание), при утомлении и износе. В основном ввиду большой значимости эффекта такой анализ будет проведен на эластомерах.

Предварительно необходимо кратко остановиться на трех вопросах, важных для понимания явления усиления. Это — взаимодействие полимер — наполнитель, роль релаксационных процессов при разрушении и изменение структуры полимеров при деформировании.

Взаимодействие полимер — наполнитель [2, 14, 21]

В отсутствие взаимодействия частицы наполнителя при деформировании полимера будут от него отделяться с возникновением полостей, играя роль концентраторов напряжения. Очевидно, что для активного влияния на свойства полимера такое взаимодействие (адгезия) необходимо [1, 15]. Оно осуществляется благодаря большой поверхностной энергии твердых тел, большой удельной поверхности дисперсных наполнителей, наличию на них активных центров и подтверждается методами адсорбции [22], термохимии [23], ЯМР [24–27] и др. [21]. При введении частиц наполнителя в полимер он сорбируется или хемосорбируется на них с образованием межфазного (граничного) слоя [28]. Хемосорбции способствует образование при смешении свежих разломов поверхности наполнителя, а также свободных полимерных радикалов. Химическая связь частиц наполнителя с полимерной матрицей возникает также при их синтезе в резинах из различных олигомеров [29, 30]. Толщина граничных слоев полимера с измененными свойствами колеблется от 0,01–1 мкм (ПС, ПММА, ПВХ, бутадиен-стирольный каучук — БСК) до 0,6–0,7 (полиуретан — ПУ, НК) [31], 2,9 мкм (ПС, полизопрен, гутта) [24]. Для граничных слоев характерны [21]:

- 1) пониженная подвижность молекул за счет обеднения конформационного набора и взаимодействия полимер — наполнитель;
- 2) изменение плотности упаковки; снижение ее в системах ПВА— TiO_2 ; ПС, ПММА — кварц; ПП — стекло. Увеличение плотности в высокоэластичном состоянии в системах НК — сажа; СКМС-30 — ПС, асбест;
- 3) сложное изменение релаксационных свойств, зависящих от подвижности и плотности упаковки. Наблюдается рост температуры стеклования T_c (поликарбонат, ПУ — стекло; ПС, ПММА — каолин); понижение T_c (ПММА — мел, стекло; полибутидан — сажа); неизменность T_c (сажа в СКС, СКН-40 до 30, в СКФ-26 — до 15, в НК — до 18 об. %);
- 4) ориентация полимера на частицах наполнителя, которая может даже приводить к ориентированной кристаллизации. Однако рыхлость упаковки и уменьшение подвижности, затрудняя образование зародышей, тормозят кристаллизацию. В зависимости от условий и состава системы может преобладать либо один, либо другой фактор.

Результатом взаимодействия полимер — наполнитель является образование нерастворимого геля, включающего оба компонента. Его содержание достигает 20–40% (сажа — БСК, бутилкаучук (БК), СКД [12, 32]); при соосаждении CaSiO_3 с БСК из латекса — 80% [33], а гидроокиси алюминия с СКН-18 и СКН-26 из латекса — 90% [34–36]. Прививка на наполнителе имеет место и у жестких полимеров. Связи наполнитель — полимер образуют широкий спектр от вандерваальсовых до химических разного типа. Оптимальное соотношение связей различной прочности для получения максимального сопротивления разрушению, по-видимому, будет различным в зависимости от внешних условий разрушения.

Роль релаксационных свойств

Этот вопрос особенно существен для эластомеров, в которых развитие вязкоупругости определяет и процесс разрушения, поскольку в обоих случаях преодоление межмолекулярных взаимодействий является главным [6, 37]. В связи с этим энергия разрушения в основном тратится на механические потери, на несколько порядков превышающие свободную энергию образующихся новых поверхностей. Сопротивление при большинстве видов разрушения тем больше, чем больше потери [9], и, следовательно, введение наполнителя, увеличивая вязкость и потери, создавая дополнительные лабильные связи, казалось бы, должно увеличивать и стойкость к разрушению. На самом деле это не всегда так, в особенности для сравнительно

малых деформаций, так как по многочисленным данным [10, 38] доля гистерезисных потерь от энергии деформации падает с уменьшением деформации. При этом можно ожидать и падения активности наполнителя, а при таких видах разрушения, как усталость и усталостный износ, потери (из-за тепловыделения) вообще должны играть вредную роль.

Изменение физической структуры полимеров при деформировании

Оно наиболее характерно для сильно деформированных высокоэластических материалов и важно в рассматриваемом аспекте потому, что большинство резиновых изделий работает в режиме сравнительно небольших номинальных деформаций (до 30–40%), а некоторые механические характеристики определяются при деформации 100–300% (например модуль 300) или при предельно возможной деформации (сопротивление разрыву, раздирну), т. е. относятся к материалу с измененной структурой и свойствами. Основных факторов, приводящих к изменению структуры при деформировании, два: размягчение (уменьшение модуля упругости, твердости) и молекулярная ориентация.

Размягчение может происходить по двум причинам: из-за разрушения нестойких связей полимер — наполнитель [1, 17, 39], что проявляется в уменьшении модуля упругости [39] и твердости системы с ростом деформации [40, 41], и из-за того, что полимер не успевает прийти к равновесию после снятия деформации, так что при повторной деформации он оказывает меньшее сопротивления. Второй эффект, как считают, не зависит от присутствия наполнителя [42–44].

Молекулярная ориентация сильно развивается при растяжении параллельно с размягчением и может облегчаться им [45]. Она сопровождается кристаллизацией ряда каучуков, перестройкой сферолитных структур в фибрillярные [46], что приводит к росту прочности полимера. В присутствии активного наполнителя процесс облегчается [1, 15, 47, 48], при наличии сложнонапряженного состояния — обычно затрудняется.

Следствием перестройки структуры эластомера при растяжении является неоднократное изменение механизма и закономерностей разрушения при переходе от малых деформаций к большим [49] и в соответствии с этим изменение роли наполнителей в разных условиях разрушения [50].

Модуль упругости [1, 10–12, 16, 51]

Рассмотрим качественное влияние наполнителя на упругие свойства, поскольку они связаны с сопротивлением разрушению.

В жестких полимерах наполнители могут вызывать увеличение модуля упругости, влияя на структурную упорядоченность полимеров [52] (например, силикатные наполнители в ПС, ПММА [35], бентонит в поликацроамиде (ПКА) [53]), в частности, играя роль зародышей кристаллизации (аэросил в ПКА [35], дисперсный муллит в полиформальдегиде (ПФА) [36]), а также образуя собственную пространственную структуру при больших концентрациях. Однако не редки случаи уменьшения модуля упругости (стекловолокно в ПС [54], призматический муллит в ПФА [36]) из-за образования вокруг частиц наполнителя дефектной структурной зоны с рыхлой упаковкой полимера. В идеальном твердом теле прочность пропорциональна модулю упругости [55], однако судить о связи модуля упругости с прочностью при наполнении жестких полимеров нельзя, так как введение наполнителей влечет за собой увеличение (иногда резкое) степени неоднородности и дефектности системы, снижающее прочность. В эластомерах дисперсный наполнитель приводит к возрастанию модуля упругости за счет того, что увеличивается количество узлов пространственной сетки, образованных частицами наполнителя, связанными с полимером; изменяется вязкое сопротивление системы при введении в нее твердых

частич; проявляется упругость цепочечных структур, образованных частицами наполнителя при достаточном их количестве; часть полимера, связанная с наполнителем, в меньшей степени подвержена деформации, чем полимер в объеме.

Как должно влиять увеличение модуля упругости при введении наполнителя на прочностные свойства резины? Прочность ненаполненных резин, определенная при всестороннем растяжении [56] в интервале деформаций 0–100%, а также при псевдохрупком разрушении, при разрезании [18, 41], т. е. в условиях затрудненности процессов ориентации, пропорциональна в исследованном диапазоне (2–25 кГ/см²) их модулю упругости [56].

При разрыве в результате одноосного растяжения увеличение модуля упругости резины приводит после небольшого увеличения к последующему уменьшению прочности, так как трехмерная сетка уже мешает развитию молекулярной ориентации. Введение наполнителя с точки зрения его влияния на модуль упругости должно было бы снижать прочность, однако это не так, ибо одновременно наполнитель привносит еще ряд факторов, приводящих к ее резкому возрастанию.

Прочность при разрыве

Этот показатель является основной характеристикой сопротивляемости полимера разрушению, он необходим и для понимания более сложных видов разрушения — раздира, утомления, износа. Как влияют на прочность определяющие ее факторы [3, 6, 55]: неоднородности (в частности трещины, включения), характер физической структуры полимера и его молекулярная ориентация, и как воздействует на них наполнитель?

Н е о д н о р о д н о с т и. Для выяснения роли наполнителей в прочности полимеров представляют интерес три момента: а) неоднородности резко, в десятки, сотни раз снижают прочность материалов сравнительно с ее теоретическими значениями [55]; б) коэффициент концентрации напряжения β сильно зависит от подвижности молекул. В очень жестком материале β может достигать 1000, в полимерных стеклах β несколько меньше, в эластомерах — снижается до нескольких единиц; в) наиболее опасны трещины, расположенные перпендикулярно оси растяжения. При растяжении и ориентации полимера происходит и ориентация трещин так, что их неблагоприятное влияние на прочность уменьшается.

И з м е н е н и е н а д м о л е к у л я р н о й с т р у к т у р ы п о л и м е р о в (исключая молекулярную ориентацию), а именно: переход от аморфной к кристаллической [46, 57, 58], изменение степени кристалличности [46], модифицирование ее с помощью добавок [56, 59–63], упорядочение монокристаллов в сферолите [64, 65], изменение размеров сферолитов [46, 66] и их распределение [4] и, наконец, изменение теплового режима получения полимера [67] и упорядочение аморфных полимеров со временем [68, 69] — все это влияет на их механические свойства [57, 61], в частности на прочность. Из табл. 1 и 2, где приведена часть данных по хрупкой прочности, при определении которой разрушение происходит при малых деформациях материала, и его структура вплоть до разрыва практически не изменяется, видно, что во всех этих случаях прочность меняется мало, обычно на 10–50%.

М о л е к у л я р н а я о р i e n t a ц i я п o l i m e r o v [55, 71, 72] в отличие от слабого упрочнения при изменении их структуры в органических полимерах (за редким исключением [73]) приводит к упрочнению в 3–28 раз, а в неорганических (стекло) — в 25–35 раз (табл. 3).

Дисперсный наполнитель, взаимодействуя с полимером, будет влиять на все три основные факторы, определяющие прочность материала. В застеклованном полимере при хрупком разрушении деформации малы, ориентации перед разрывом не происходит, исключается и влияние наполнителя на этот фактор. Положительная роль частиц наполнителя проявляется

Таблица 1

Влияние физической структуры на хрупкую прочность полимеров *

Полимер	Структура или обработка	Характеристика	$P, \text{ кГ/см}^2$	$\Delta P, \%$	Литература
Полихлоропрен	Аморфная	15% 21%	316	—	[46]
	Кристаллическая		340	10	[46]
	»		480	50	[46]
Полиарилат	Глобулярная		640	—	[70]
	Фибрillярная		740	15	[70]
Полипропилен	Закалка		275	—	[67]
	Прессование		300	10	[67]
	Отжиг		300	10	[67]
Пентон	Сферолитная	60 мкм	320	—	[66]
	»	25 »	360	13	[66]
	»	2–3 »	350	12	[66]
Полиуретан	»	40–60 »	431	—	[46]
	»	1–3 »	527	20	[46]

* Здесь и далее P — прочность при разрыве, ΔP — упрочнение.

Таблица 2

Влияние зародышей структурообразования на прочность полимеров *

Полимер	Добавка	Количество, %	$P, \text{ кГ/см}^2$	$L, \%$	$\Delta P, \%$	Литература
Поликарбонат	TiO ₂	1	660 682	50 50	— 3	[59] [59]
Полипропилен	Соли органических кислот	0,5	328 338	5–12 5–12	— 8–15	[62] [62]
	Индиго, ализарин	0,5	300 370	5–12 5–12	— 20	[57] [57]

* Здесь и далее L — удлинение при разрыве.

в создании стерических препятствий развитию трещин и в том, что, выступая в качестве зародышебразователей, они могут вызвать уменьшение размеров сферолитов в кристаллических полимерах. Частицы наполнителя могут уменьшать прочность, так как они являются дефектами, причем из-за больших значений β это влияние значительно сильнее, чем в эластомерах; при температуре эксплуатации, отличной от температуры формирования материала, как это обычно имеет место, эти частицы вызывают возникновение термоупругих напряжений; они могут уменьшить плотность упаковки полимера. Из экспериментальных данных (табл. 4) видно, что при температурах ниже T_c или температуры хрупкости T_{sp} введение наполнителей как в жесткие, так и в эластичные полимеры вызывает разупрочнение в 1,5–5 раз или незначительное упрочнение на 20–30%.

Таким образом, в застеклованных полимерах в большинстве случаев преобладает разупрочняющее действие наполнителей или они вызывают слабое упрочнение, поскольку в этих условиях практически не может реализоваться их влияние на два фактора, кардинально изменяющих прочность: уменьшение роли дефектов и развитие молекулярной ориентации.

В полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии при обычных условиях разрыва, т. е. при больших деформациях, наполнители вызывают упрочнение в 10 и более раз (резины), в 2–10 раз (пластики при $T > T_c$) (табл. 5).

Таблица 3

Влияние ориентации на прочность полимеров

Полимер	$P, \text{ кГ/мм}^2$	$\Delta P, \%$	Литература
Найлон неориентированный	8	—	[74]
» ориентированный	100	1200	[74]
Стекло неориентированное	4–8	—	[74]
Стекловолокно	100–300	2500–3500	[74]
ПС неориентированный	2,6	—	[55]
» ориентированный	9,6	400	[55]
Резина из НК*	10	—	[55]
» неориентированная	70	700	[55]
ПП изотропный	9,5	—	[58]
» растянут на 600%	48	500	[58]
ПЭНП** изотропный	20	—	[75]
» растянут на 2000%	280	1400	[75]

* При 250° . ** При 120° .

Таблица 4

Влияние наполнителей на прочность * полимеров ниже T_{xp}

Полимер	Наполнитель	Количество	P_H	P_0	$K = P_H/P_0$	Литература
			кГ/см^2	кГ/см^2		
ПС	Стекловолокно	20%	200	300	0,66	[76, 54]
ПММА	»	20%	250	500	0,5	[68]
Капрон	Бентонит	1%	160	470	0,3	[53]
СФД	Стекловолокно	30%	760	620	1,2	[77]
ПФА	Муллит, иглы	3%	730	600	1,2	[78]
	Муллит, призмы	3%	300	600	0,5	[78]
СКС-30	Сажа капельная	20 вес.ч. **	920	900	1,0	[79]
СКН-40	То же	»	1050	1170	1,0	[79]
СКЭП	Сажа газовая	30 вес.ч.	945	1050	0,9	[19]
ПУ***	То же	»	1200	1280	1,0	—
СКБ ***	»	40 вес.ч.	680	750	0,9	—

* Здесь и далее P_H и P_0 — прочность наполненного и ненаполненного полимера соответственно; $K = P_H/P_0$.

** Вес.ч. — весовые части на 100 вес.ч. каучука.

*** Данные автора совместно с А. П. Комоликовой.

Таблица 5

Влияние наполнителей на прочность полимеров выше T_c

Полимер	Наполнитель	Количество	P_H	P_0	$K = P_H/P_0$	Литература
			кГ/см^2	кГ/см^2		
СКС-30	Сажа капельная	20 вес.ч.	244	26	~10	—
СКН-40	То же	20 вес.ч.	300	80	3,7	—
СКЭП	Сажа газовая	30 вес.ч.	125	15	~8	—
СКБ	То же	40 вес.ч.	70	15	~5	—
ПС	Стекловолокно	20%	60	30	2	[68]
ПММА	»	20%	150	50	3	[68]
ПЭ	»	10%	250	20	~12	[54]
»	Аэросил	1%	—	—	1,5	[4]

Уже само по себе сопоставление количественных эффектов при упрочнении в отсутствие наполнителей за счет изменения структуры без ориентации и при ориентации с действием активных наполнителей на полимер в застеклованном и высокоеэластическом состоянии заставляет предположить, что активность наполнителей в полимерах ниже T_c связана прежде всего с их влиянием на надмолекулярную структуру, а активность наполнителей в полимерах выше T_c , когда свободно осуществляется молекулярная ориентация, связана с их влиянием на этот процесс.

Рассмотрим более подробно механизм усиления эластомеров.

1. При наложении растягивающих напряжений на аморфный полимер в отсутствие наполнителя в нем на неоднородностях происходит концентрация напряжений. Аморфные полимеры при вытяжке ориентируются плохо [71] (рис. 1) из-за большой неупорядоченности, процесс упрочнения,

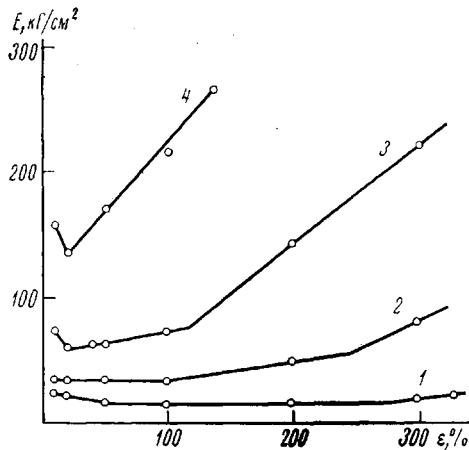


Рис. 1

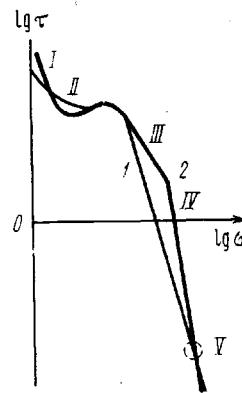


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость мгновенного истинного модуля упругости E резин из СКМС-30АРКМ-15 от деформации ε при различном содержании сажи ДГ-100:
1 — без сажи; 2 — 30 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука; 3 — 70; 4 — 100 вес. ч. (Данные М. Н. Хотимского)

Рис. 2. Схема зависимости долговечности τ от напряжения σ для ненаполненной (1) и наполненной резин (2): I—V — см. в тексте

несмотря на значительные удлинения, не успевает развиться. Это приводит к быстрому разрастанию трещин и разрушению.

2. В присутствии активного наполнителя: а) часть каучука, связываясь с ним, образует дополнительные узлы трехмерной сетки. Последнее приводит к тому, что при наложении растягивающих напряжений имеет место более равномерное распределение напряжений между цепями полимера [80]; б) наличие цепочечных структур наполнителя способствует образованию на них упорядоченных фрагментов эластомера [47, 48], что облегчает ориентацию каучуковой фазы при растяжении; в) наличие в спектре связей наполнитель — полимер лабильных связей приводит к тому, что возникающие перенапряжения легко рассасываются путем последовательного разрыва и восстановления этих связей, сопровождающимся скольжением цепей полимера по наполнителю [81] и большим рассеянием энергии. Вследствие этого полимер получает возможность к ориентации, что и обеспечивает сильное возрастание его прочности.

Следует подчеркнуть, что важным для проявления усиливающего действия наполнителя является не само по себе образование цепочечных структур и ориентация на них молекул эластомеров, а то, что эти структуры способствуют образованию ориентированного полимера при растяжении и разрыве. В противном случае они должны были бы оказаться эффектив-

ными при малых деформациях и в сложнонапряженном состоянии, чего в действительности нет. Более быстрое развитие ориентации при растяжении в присутствии активного наполнителя помимо известных данных [6, 47] наглядно видно из рис. 1 по возрастанию модуля упругости резины, начинающемуся при значительно меньших деформациях, чем в ненаполненном образце; г) частицы наполнителя могут являться стерическими препятствиями, увеличивающими путь трещины [47].

Таким образом, один из путей усиления, дающий основной эффект, в конечном счете заключается в том, что присутствие активного наполнителя создает условия для развития ориентации полимера. Этот путь усиления может проявиться только при больших деформациях, когда реализуется молекулярная ориентация. При малых деформациях усиливающее действие

Таблица 6

Разрывная прочность резин при неограниченном P
и ограниченном удлинении P_{oy} [20]

Полимер	$P, \text{кг}/\text{см}^2 *$	K	$L, \%$	$P_{oy}^*, \text{кг}/\text{см}^2$	K_{oy}^{**}	$L, \%$
СКН-18	36		390	35,3		50
СКН-18 наполненный	139	3,86	564	55,7	1,57	95
СКН-26	20		543	29,9		48
СКН-26 наполненный	113	5,65	697	64,4	2,15	82
СКС-30	20		335	19,9		50
СКС-30 наполненный	84	4,2	304	55,2	2,77	40
Наирит	186		947	38,7		100
Наирит наполненный	89	0,49	562	61,1	1,58	70
НК	300		750	33,4		78
НК наполненный	200	0,67	538	55,6	1,67	64

* Скорость растяжения 1000%/мин.

** K_{oy} — коэффициент упрочнения при ограниченном удлинении.

наполнителя должно уменьшаться, что и происходит, когда полимер находится в хрупком состоянии. Очевидно, при определении прочности полимеров в эластическом состоянии, но в условиях затруднения ориентации (малые деформации, сложнонапряженное состояние), усиливающее действие активного наполнителя, связанное с этим эффектом, также должно уменьшаться или пропадать. Это действительно имеет место, что крайне важно для практики эксплуатации резино-технических изделий, работающих, как правило, при сравнительно малых деформациях, в отличие от условий стандартного определения разрывной прочности резин.

В табл. 6 приведены данные по разрыву резин в сложнонапряженном состоянии [20], когда вместо обычных 400—900 % имеют место удлинения при разрыве 50—100 %. При этом коэффициент усиления уменьшается примерно в 2 раза, а на резинах из НК и наирита, которые при больших деформациях разупрочняются наполнителем, при меньших деформациях имеет место упрочнение, так же как в аморфных каучуках.

В аналогичных опытах при одноосном растяжении тонкого диска, приклеенного по торцам [56] (при этом осуществляется практически трехосное растяжение), из-за отсутствия ориентации и кристаллизации наблюдалось резкое падение прочности наполненной резины из БСК и резины из НК до 20 $\text{кг}/\text{см}^2$.

Практически такие условия реализуются, например, при сбросе давления с резин, насыщенных газом, при отслоении резины от металла в большом массиве.

Еще меньшие деформации и напряжения ($10 \text{ кг}/\text{см}^2$) при определении длительной прочности приводят к тому, что может проявиться разупрочняющее действие наполнителя [17], причем конкуренция процессов размягчения и ориентационного упрочнения в этой области приводит к экстрем-

мальной зависимости долговечности резины от деформации (напряжения). Схематично изменение «активности» наполнителя в резине в зависимости от условий определения сопротивления разрушению при растяжении хорошо видно из рис. 2 [50]. Две кривые с участками I—V — это зависимости долговечности для ненаполненной и наполненной резин при растяжении. При малых напряжениях (участок I), недостаточных для разрушения связей полимер — наполнитель, наполнитель может усиливать эластомер как за счет создания стерических препятствий при разрастании дефектов, так и за счет изменения структуры граничного слоя; на участке II имеет место разупрочнение эластомера за счет его размягчения, более интенсивного в наполненной резине. На участке III с уменьшением време-

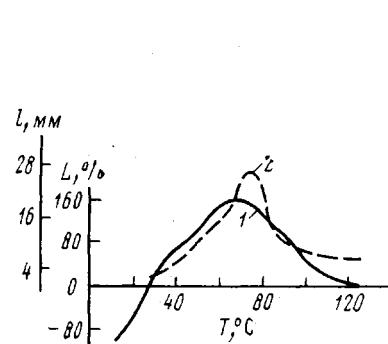


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость относительного усиливающего действия L сажи в СКС-85 (1) и максимальной деформации l образца при раздире (2) от температуры

Рис. 4. Влияние наполнителей на зависимость долговечности резин τ при разрезании от нагрузки P :

1, 2 — СКЭП, 3, 4 — СКС-30, 5, 6 — СКН-18, 7, 8 — СКН-26; 1, 3, 5 — 0; 2, 4, 6 — 30 вес. ч. сажи; 7 — 0; 8 — 30 вес. ч. олигоафиракрилата

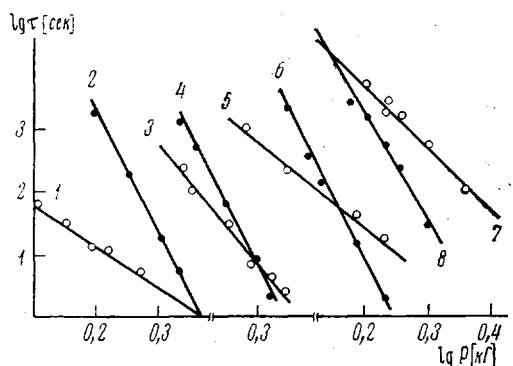


Рис. 4

ни разрыва растет усиливающее действие наполнителя, связанное с его благоприятным влиянием на ориентацию и на распределение напряжений, а также с большей долей релаксационной составляющей прочности в наполненной резине. На участке IV начинает все большее значение приобретать разрыв химических связей, и усиливающее действие уменьшается и, наконец, на участке V разрыв приобретает хрупкий характер из-за своей кратковременности и усиление сходит на нет.

Помимо рассмотренного пути усиления эластомёров в них может иметь место и другой, менее эффективный путь, не связанный с развитием больших деформаций. Это влияние наполнителя на структуру материала (исключая молекулярную ориентацию). При образовании граничного слоя повышенной плотности, что может реализоваться в эластомерах из-за большой гибкости их молекул, должно наблюдаться упрочнение аморфных эластомеров. Существование такого «псевдозастеклованного» слоя, обнаруживаемого по отсутствию аддитивности коэффициентов линейного расширения в системе полимер — наполнитель, предполагается на ПС и асбесте в СКМС-30 [82]. С этим коррелирует наблюдаемое при разрезании упрочнение резин. На резинах, содержащих углеродные сажи, как известно, такая аддитивность наблюдается [83]; введение сажи не оказывает влияния на T_c резин [21], что позволяет предположить отсутствие заметного изменения механических свойств приграничных слоев полимера в этих случаях, с чем коррелирует отсутствие активности ряда углеродных саж в резинах при малых деформациях и в сложнонапряженном состоянии [18, 19, 79]. В кристаллизующихся эластомерах наполнители, промотируя

кристаллизацию при малых деформациях, также могут вызывать упрочнение в этих условиях.

Таким образом, отсутствие упрочняющего действия ряда «активных» наполнителей в эластомерах при малых деформациях или даже разупрочнение должно иметь место не во всех случаях. Как увидим далее, особенности прочностного поведения наполненных резин при малых деформациях и в сложнопрояженном состоянии находят свое отражение в их сопротивлении раздиру, усталости и износу.

Разрушение в условиях концентрации напряжений

Раздир. Основные отличия этого процесса от разрыва [84]: наличие концентратора напряжения, приводящее к сложнопрояженному состоянию, существенно меньшие средние деформации и напряжения, меньшая роль дефектов из-за того, что место разрушения задается. Следствием этих отличий является несопоставимость результатов по сопротивлению разрыву и раздиру. При раздире ориентация проходит в сложных, часто затрудненных условиях, чем это имеет место при разрыве, что доказывается более легким разрушением при растяжении полоски резины, надрезанной перед деформацией, чем надрезанной в деформированном состоянии [1, 85], а также в сильном влиянии анизотропии резины на ее раздири [1]. Исходя из этого, можно ожидать уменьшения упрочняющего действия наполнителей в аморфных эластомерах по сравнению с разрывом. Действительно, в ряде случаев это имеет место (табл. 7) [84, 85]. В условиях, способствующих

Таблица 7

Влияние наполнителей на сопротивление резин раздиру (P_z) и разрыву (P)

Каучук	Наполнитель	P , кГ/см ²	K	P_z , кГ/см	$K' *$	Литература
СКС-30	—	18	—	8,5	—	[84]
	Канальная сажа	211	11,5	72,6	9	[84]
СКБ	Термическая сажа	133	8	22,7	2,5	[84]
	—	14	—	7,2	—	[84]
СКЭП	Канальная сажа	144	10	67	9	[84]
	Термическая сажа	71	5	28,3	3,5	[84]
СКН-18	—	11,5	—	5	—	**
	Канальная сажа	93	8	24	5	**
	—	24	—	15	—	**
	Канальная сажа	175	5,2	68	4,5	**

* K' — коэффициент усиления при раздире, равный P_{zh}/P_{zo} , где P_{zh} и P_{zo} — прочность при раздире наполненной и ненаполненной резины соответственно.

** Данные автора совместно с А. П. Комоликовой.

щих развитию молекулярной ориентации в вершине надреза (малые скорости растяжения, средние температуры [84, 86], наличие наполнителя), сопровождающихся появлением так называемого узловатого раздира, наблюдается и значительное упрочняющее действие наполнителя. Однако, если удается путем изменения условий испытаний и конструкции образца получить на наполненных резинах гладкий раздири, то усиление сходит на нет (табл. 8). Активность наполнителя при раздире, так же как при разрыве, с уменьшением температуры ниже T_c пропадает. Это показано на СКС-85 [87], наполненном сажей, причем уменьшение активности коррелируется с уменьшением полной деформации образца (рис. 3), т. е. и при этом виде разрушения активность наполнителя проявляется тем больше, чем больше возможность ориентации полимера.

Разрезание [18, 19, 50]. Напряженное состояние при разрезании значительно более стабильно, чем при раздире. Это проявляется в более четких закономерностях разрушения, влияния наполнителя и т. п. Разре-

зание осуществляется ножом, давящим под постоянным грузом на резиновый образец, находящийся на жесткой подложке. В отличие от прокола образец тонкий (0,3 mm), под ножом перед разрушением образуется зона всестороннего сжатия, резина переходит в псевдозастеклованное состояние. При кратковременном разрезании (десятки секунд, минуты) ориентационные процессы не успевают развиться. Этому препятствует и сложнонапряженное состояние полимера. В соответствии с этим упрочняющее действие активных наполнителей резко уменьшается. При временах, меньших точки

Таблица 8

**Влияние наполнителя на энергию раздира W_z
при гладком и узловатом раздире резин из БСК**

Резина	Скорость растяжения, м/сек	Раздир	W_z , кГ/см	Литература
Ненаполненная	10^{-6}	Гладкий	4	[13]
Наполненная		Узловатый	~100	[13]
Ненаполненная	1	Гладкий	~10	[13]
Наполненная		»	~10	[13]
Ненаполненная	$2 \cdot 10^{-4} *$	»	~3	[88]
Наполненная		»	~6	[88]
Наполненная		Узловатый	~60	[88]

* Температура 75°.

Таблица 9

**Влияние наполнителя на разрывную прочность и
напряжение при проколе ***

Каучук	Количество сажи, вес.ч.	P , кГ/см ²	K	Напряжение при статическом проколе, кГ/см ²	K_c **	Напряжение при ударном проколе, кГ/см ²	K_y **
СКБ-50ср	0	15	—	45	—	44	—
»	20	53	3,5	86	2	75	1,7
СКМС-30	0	13	—	113	—	114	—
АРКМ-15	20	165	13	130	1,1	117	1
	60	230	17	250	2,2	184	1,4

* Данные М. М. Резниковского, М. С. Дозорцева, В. М. Липскерова.

** K_c и K_y — коэффициент усиления при статическом и ударном проколе соответственно.

инверсии τ_u , оно переходит в разупрочняющее, при временах, больших τ_u , когда ориентация все больше и больше успевает развиваться, растет и усиливающее действие наполнителей (рис. 4) *.

Прокол [89–92] осуществляется цилиндрическим индентором, внедряющимся в толстый образец. При этом в резине создается сложнонапряженное состояние. Молекулярная ориентация затруднена в большей степени, чем при раздире, так как осуществляется многоосная деформация. Корреляция с разрывной прочностью отсутствует, а упрочняющее действие активного наполнителя, как и следовало ожидать, значительно уменьшается (табл. 9).

Усталость

Для оценки действия наполнителя на прочностные свойства резин в условиях динамической усталости недостаточно систематических данных. Сложность механизма, использование повышенных (100–120°) температур для форсирования испытаний не позволяют в чистом виде выделить усиливающее действие наполнителей и количественно сравнить результат их

* Данные автора совместно с А. П. Комоликовой.

влияния на динамическую усталость и разрывную прочность. Большинство исследований проведено при постоянной амплитуде деформации $\varepsilon = -20\text{--}30\%$ [93–95] и $100\text{--}175\%$ [9, 93], т. е. в этих условиях нельзя ожидать сильного влияния наполнителей на прочность. Действительно, при испытаниях в условиях $\varepsilon = \text{const}$ наблюдается уменьшение долговечности резин [94, 96] из СКБ, СКС-30, НК, а при постоянной амплитуде усилия ($f = \text{const}$) — небольшое увеличение долговечности резины из СКБ. Оценка усиливающего действия наполнителя при одинаковом уровне подводимой энергии заставила Джента [9] сделать вывод, что в этом случае упрочняющее действие наполнителя практически не проявляется, так как долговечности ненаполненной и наполненной резин близки. Более четко оценить роль молекулярной ориентации в условии резин при многократных деформациях можно при переходе от одноосной к двумерной, чередующейся в обоих направлениях деформации. В результате этого из-за уменьшения молекулярной ориентации наблюдается падение долговечности наполненного БСК в 3–9 раз при $\varepsilon = 60\text{--}100\%$ [94].

Износ

Сопротивляемость износу определяется не только прочностными свойствами, но и модулем упругости и сопротивлением усталости, причем для разных видов износа — абразивного, усталостного, скатыванием, в потоке абразива — эти функциональные связи различны [97–99].

Несмотря на различие механизмов износа, очевидно, что во всех случаях он протекает при наличии сложнонапряженного состояния, т. е. можно ожидать, что вклад прочности в сопротивляемость резины износу должен быть меньше, чем это следует из данных по разрывной прочности. В случае усталостного износа для такой оценки экспериментальных данных мало, хотя в целом наполнитель иногда существенно улучшает износостойкость. Так, введение в резину из СКН-26 50 вес. ч. канальной сажи улучшает износостойкость по сетке в ~ 100 раз при нагрузке 1–10 кГ (это немного, если учесть, что диапазон изменений сопротивляемости усталостному износу составляет $\sim 10^6$ раз [100]), а при введении SiO_2 и ламповой сажи она увеличивается в 1,5–2 раза [101].

А б р а з и в ы й износ резин. В настоящее время нет общепризнанных зависимостей износа резин от их механических свойств [97, 98, 102–104]. Если руководствоваться зависимостью $I = n\mu N/PE$, где I — износ, μ — коэффициент трения, N — нормальная нагрузка, P — разрывная прочность, n — постоянная, то коэффициент увеличения сопротивляемости износу при введении наполнителя, очевидно, должен определяться произведением соответствующих коэффициентов для прочности, модуля упругости и коэффициента трения, т. е. быть значительно больше коэффициента увеличения разрывной прочности. Это не подтверждается рядом данных (табл. 10), хотя известны случаи и значительного роста износостойкости для резин из НК в 6–8 раз, резин из БСК — в 25–39 раз [98]. В неоднозначности используемых зависимостей, а также в противоречивом характере экспериментальных данных, видимо, не последнюю роль играет использование разрывной прочности, определяемой в условиях, далеких от режима износа. Это подтверждается также тем, что при использовании формулы аналогичного вида $I = \mu C/W$, где W — энергия разрыва, применимость которой проверена на многих системах, при переходе от ненаполненной к наполненной резине (на БСК, БНК, БК, НК, СКД), константа C в этой формуле увеличивается на порядок [98], т. е. изнашиваемость наполненной резины выше, чем ненаполненной, за счет меньшего ее упрочнения в условиях износа, чем следовало бы, исходя из активности наполнителя по разрывной прочности. Джент [9] характеризует это как «удивительное» явление, хотя оно закономерно для сложнонапряженного состояния.

Таблица 10

Упрочнение резин под влиянием наполнителя [105]
при износе и разрыве

Сажа ХАФ, вес.ч.	СКД				СКВ			
	$I \cdot 10^3$, см ³ /мин	K_u^*	$P_c/\text{см}^2$	K	$I \cdot 10^3$, см ³ /мин	K_u	$P_c/\text{см}^2$	K
0	7,5	—	10	—	18,2	—	8	—
50	2,8	3	140	14	4,2	4,5	140	17

* K_u — коэффициент упрочнения при износе.

Таблица 11

Влияние наполнителей на износ жестких полимеров по шкурке

Полимер	Наполнитель	Количество, %	$I, \text{мм}^3/\text{м}\cdot\text{см}^2$	Литература
Смола 54/6	—	—	33,0	[106]
	Порошок Fe	—	45,0	[106]
Смола ЭД-5	—	—	48,0	[106]
	Графит	—	70,0	[106]
Полиамид-68	Порошок Fe	—	25,0	[106]
	Тальк	10	0,6	[106]
	—	—	0,7	[106]
Капрон	MoS ₂	5	0,9	[106]
	MoS ₂	—	1,0	[106]
	BaSO ₄	10	0,6	[106]
Фторопласт-4	—	—	0,9	[106]
	Графит	5	0,8	[106]
ПП	—	—	4,5	[107]
	Сажа	10	4,0	[107]
	»	30	6,3	[108]
	Тальк	10	5,6	[108]
ПВХ	TiO ₂	10	8,4	[108]
	—	—	6,0	[108]
	Асбест	5	5,0	[108]
	»	10	2,6	[106]
ПВХ	Тальк	5	1,5	[106]
	Кварц	5	2,2	[106]
	—	—	1,2	[106]
	—	—	1,5	[106]

Аbrasивный износ жестких полимеров. Введение наполнителя обычно не сопровождается изменением механизма износа жестких полимеров по шкурке; модуль упругости изменяется слабо, иногда даже уменьшается; прочность, определяемая при деформациях, более близких к условиям износа, чем в случае эластомеров, меняется сравнительно слабо, часто уменьшается. Поэтому можно, видимо, ожидать небольшого, в том числе отрицательного, влияния наполнителей на стойкость пластиков к этому виду износа. Как видно из табл. 11, в большинстве исследованных случаев [106–108] имеет место ухудшение износостойкости до 40–50% даже при введении наполнителей, обладающих антифрикционным действием (MoS₂, графит, тальк, BaSO₄). Увеличение износостойкости лежит в пределах 10–15%, иногда при небольших дозировках дисперсного наполнителя (2–5%) достигает 2–3 раз, т. е. максимальный эффект усиления при абразивном износе жестких полимеров меньше, чем максимальный эффект у резин.

Износ в потоке абразива

Для этого вида износа наиболее ярко проявляется неблагоприятная роль наполнителя [109, 110], наблюдается увеличение износа с ростом прочности (табл. 12).

Таблица 12

Влияние наполнителя на износ в потоке абразива
и поглощенную резиной энергию [109]

Каучук	Сажа газовая канальная, вес. ч.	$I \cdot 10^6$, см 3 /сек	K_i	\mathcal{E} , %	W_h/W_o
СКС-30А	0	13	—	70	1,1
	7	25	2	66	1,1
	13	27	2	64	1,2
	18	42	3	54	1,5
СКБ	0	20	—	59	1,0
	7	29	1,5	55	1,1
	18	53	2,6	47	1,3
	26	65	3,2	39	1,5

С чем это связано и в какой степени на износстойкость влияет изменение прочности при введении наполнителя? Энергия, поглощенная резиной при ударе частицы $W' = mv^2/2$ ($1 - \mathcal{E}/100$), где v — скорость частицы, m — ее масса, \mathcal{E} — эластичность резины по отскоку. Резины, испытывающиеся в одинаковых условиях равенства v и m , будут находиться в разных условиях по величине поглощенной энергии. Меньше энергии будет поглощать ненаполненная резина с большей эластичностью, у которой и меньше износ. Если принять, что $I \sim W'$ и обратно пропорционален прочности, то, очевидно, при наличии усиливающего действия наполнителя $K_i = I_h/I_0 < < W_h/W_o$, где индекс « h » относится к наполненному, « o » — к ненаполненному образцу.

Данные, приведенные в табл. 12, показывают, что $K_i > W_h/W_o$ в ~2 раза, т. е. в этих условиях проявляется разупрочняющее действие наполнителя, что неудивительно, так как они приближаются к условиям хрупкого разрушения.

Заключение

Усиливающее действие дисперсных наполнителей может осуществляться по двум механизмам: первый, не связанный с развитием больших деформаций, за счет образования межфазного слоя полимера на поверхности частиц наполнителя и изменения надмолекулярной структуры (например, уменьшения размеров сферолитов); это сравнительно слабый эффект. Второй механизм, ведущий к несравненно большему усилению, проявляется в области больших деформаций, причем наполнитель способствует развитию молекулярной ориентации. Последнее наиболее полно реализуется в высокоэластическом состоянии при одноосном растяжении полимера, сопровождающем определение разрывной прочности. В условиях, исключающих или ограничивающих возможность молекулярной ориентации (малые деформации в хрупком или высокоэластическом состоянии, сложнопрояженное состояние, возникающее, в частности, при раздире, износе, резании, работе резино-металлических элементов конструкций и т. д.), такого рода усиливающее действие уменьшается или пропадает. По ряду видов разрушения данных пока недостаточно, необходим их дальнейший набор, который, несомненно, позволит вскрыть новые детали механизма усиления, однако, то, что в самых разнообразных условиях разрушения, имеющих только одну общую черту — затруднение процесса молекулярной ориентации, активность наполнителей, действующих по этому механизму, умень-

шается, свидетельствует о правомерности приведенного положения. Для увеличения прочности полимеров, работающих в этих условиях, помимо наполнителей, работающих по обоим механизмам, целесообразно использовать увеличение модуля упругости, вызывающее пропорциональное увеличение прочности и предварительную молекулярную ориентацию, в случае эластомеров закрепленную вулканизацией [111], волокнистыми наполнителями [112], кристаллизацией [113].

ЛИТЕРАТУРА

1. Усиление эластомеров, под ред. Д. Крауса, «Химия», 1968, стр. 29.
2. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, изд. «Химия», 1977.
3. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», 1964.
4. В. П. Соломко, Докторская диссертация, Киевский гос. ун-т им. Т. Г. Шевченко, 1971.
5. К. А. Печковская, Сажа как усилитель каучука, «Химия», 1968.
6. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971.
7. Ю. С. Липатов, Сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 75.
8. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Гольда, «Химия», 1974, стр. 74.
9. А. Н. Джент, Сб. Разрушение, т. 7, ред. Либовиц, «Мир», 1976, стр. 96.
10. Ф. Р. Эйрих, Т. Л. Смит, Сб. Разрушение, т. 7, «Мир», 1976, стр. 104.
11. И. Н. Вишняков, Сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 6, ВИНИТИ, 1975, стр. 130.
12. W. M. Hess, V. E. Chirico, Доклад на 1-й Европейской конференции по усиливающему действию наполнителей в эластомерах, Брюссель, 1975.
13. K. M. Davies, B. Cervizic, *ibid*.
14. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A17, 2358, 1975.
15. С. С. Воюцкий, Механика полимеров, 1969, 127.
16. Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 326.
17. Ю. С. Зуев, С. А. Иванова, Б. И. Аронов, Каучук и резина, 1974, № 2, 29.
18. Ю. С. Зуев, Г. Г. Бобылев, Докл. АН СССР, 189, 1215, 1969; Каучук и резина, 1971, № 7, 31.
19. Ю. С. Зуев, А. П. Комоликова, Производство шин, РТИ и АТИ, 1974, № 7, 34.
20. Ю. С. Зуев, Н. А. Голятина, Т. М. Гольцман, Каучук и резина, 1978, № 2, 24.
21. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1511, 1970.
22. Н. Н. Лежнев, М. К. Красильникова, К. А. Якухина, Каучук и резина, 1973, № 8, 31.
23. Н. Н. Лежнев, Б. Я. Ямпольский, Н. М. Лялина, Докл. АН СССР, 160, 861, 1965.
24. А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Высокомолек. соед., 8, 267, 1966; Каучук и резина, 1967, № 4, 5; 1968, № 5, 4.
25. В. И. Кеквилидзе, С. К. Ракова, Н. Н. Лежнев, Производство и свойства углеродных саж, Научн. труды Всес. НИИ сажев. пром-сти, вып. 1, Омск, 1972, стр. 320.
26. З. И. Савельева, С. К. Ракова, В. И. Кеквилидзе, Н. Н. Лежнев, Высокомолек. соед., A14, 746, 1972.
27. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., A10, 1605, 1968.
28. П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, серия химич., 1936, 639; П. А. Ребиндер, В. Б. Маргаритов, Ж. резин. пром-сть, 1936, 991.
29. А. С. Кузьминский, С. М. Кавун, В. П. Кирличев, Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров, «Химия», 1976.
30. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», 1972.
31. П. Н. Царев, Ю. С. Липатов, Механика полимеров, 1972, 195.
32. A. M. Gessler, Proceedings International Rubber Conference, Brighton 1967, p. 249.
33. В. А. Швецов, А. С. Новиков, А. П. Писаренко, Каучук и резина, 1960, № 4, 12.
34. А. П. Писаренко, А. П. Емельянова, П. И. Захарченко, Каучук и резина, 1957, № 2, 6.
35. В. П. Соломко, В. В. Нижник, Механика полимеров, 1968, 1077.
36. И. О. Усков, С. С. Пелищенко, В. П. Соломко, С. М. Боровикова, Высокомолек. соед., 8, 363, 1966.
37. Г. М. Бартенев, Труды международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971.
38. Ю. С. Зуев, С. А. Иванова, Каучук и резина, 1970, № 12, 41.
39. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Коллоидн. ж., 32, 171, 1970.
40. Ю. С. Зуев, А. З. Борщевская, А. М. Блитман, А. Д. Зайончковский, Каучук и резина, 1973, № 11, 26.
41. Ю. С. Зуев, А. З. Борщевская, А. П. Комоликова, Л. Филиппова, Каучук и резина, 1975, № 6, 37.
42. J. A. C. Harwood, L. Mullins, A. R. Payne, Rubber Chem. and Technol., 39, 814, 1966.
43. L. Mullins, N. Tobin, *ibid*, 799.

44. Л. Муллинз, Каучук и резина, 1968, № 7, 10; 1970, № 10, 20; Труды международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 111.
45. Ю. С. Зуев, С. А. Иванова, Н. Л. Новикова, Коллоидн. ж., 35, 261, 1973.
46. Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., Б12, 848, 1969.
47. Б. А. Догадкин, А. И. Лукомская, Труды 3-й конференции по коллоидной химии, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 471; Докл. АН СССР, 88, 1015, 1953; Коллоидн. ж., 15, 183, 259, 1953; 16, 34, 1954; Б. В. Лукин, Сб. Рентгеновские методы исследования в химической промышленности, под ред. Г. С. Жданова, Госхимиздат, 1953.
48. Б. А. Догадкин, К. А. Печковская, Труды 3-й конференции по коллоидной химии, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 371; Коллоидн. ж., 8, 31, 1946; 10, 357, 1948; 14, 250, 346, 1952.
49. Ю. С. Зуев, Сб. Достижения науки и техники в области резины, «Химия», 1969, стр. 83.
50. Ю. С. Зуев, Сб. Повышение качества резин и резино-технических изделий, Труды НИИРП, 1976, стр. 33.
51. F. R. Eirich, Rubbercon 72, Proceedings International Rubber Conference, Brighton, England, 1972.
52. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
53. И. О. Усков, В. П. Соломко, Т. О. Кусницина, С. С. Пелищенко, Докл. АН УССР, 1963, 798.
54. В. П. Соломко, О. Г. Жигоцкий, И. О. Усков, М. Ю. Кучинка, Укр. физич. ж., 10, 211, 549, 1965.
55. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
56. A. N. Gent, P. B. Lindley, Proc. Roy. Soc., A249, 195, 1959.
57. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, 643.
58. Т. И. Соголова, М. И. Демина, Механика полимеров, 1975, 771.
59. М. С. Акутина, Л. Н. Магазинова, Механика полимеров, 1969, 396.
60. Белг. пат. 622919; Chem. Abstrs, 60, 9445h, 1964.
61. Т. И. Соголова, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 232.
62. C. J. Kuhre, M. Wales, M. E. Doyle, Soc. Plast. Engng J., 20, 1113, 1964.
63. H. N. Beck, H. D. Ledbetter, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2131, 1965.
64. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, Г. Е. Новикова, Механика полимеров, 1965, № 3, 15; А. И. Марей, Г. Т. Ткаченко, Г. Е. Новикова, З. Я. Берестнева, Высокомолек. соед., А11, 1900, 1969.
65. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973, стр. 209.
66. А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, Механика полимеров, 1966, 290.
67. В. Е. Гуль, В. В. Корига, А. М. Вассерман, Докл. АН СССР, 146, 656, 1962.
68. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., А10, 400, 1968; Б12, 185, 1970; А14, 133, 1972; Механика полимеров, 1969, 970.
69. Ю. С. Зуев, Ю. А. Синичкина, Каучук и резина, № 5, 33, 1977.
70. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 156, 929, 1964.
71. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976.
72. А. И. Случкер, А. Е. Громов, В. С. Пшежецкий, Физика твердого тела, 6, 456, 1964.
73. И. Н. Перепечко, О. В. Старцев, Высокомолек. соед., Б18, 235, 1976.
74. Л. Трилор, Введение в науку о полимерах, «Мир», 1973, стр. 177.
75. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, И. И. Новак, В. А. Сучков, М. Ш. Тухватуллина, Высокомолек. соед., А14, 2457, 1972.
76. В. П. Соломко, Л. С. Семко, Механика полимеров, 1968, 462.
77. В. П. Соломко, Химич. технол., 1974, № 4, 33.
78. В. П. Гордиенко, В. П. Соломко, Высокомолек. соед., А13, 535, 1971.
79. Г. М. Бартенев, М. В. Воеводская, Каучук и резина, 1964, № 12, 14.
80. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Докл. АН СССР, 45, 308, 1944.
81. E. M. Dannenberg, Trans. and Proc. Inst. Rubber. Ind., 42, 26, 1966.
82. Ю. С. Зуев, М. Ф. Бухина, А. З. Борщевская, Сб. Структура и свойства полимерных материалов, Рига, 1977.
83. Г. М. Бартенев, М. В. Воеводская, Каучук и резина, 1964, № 3, 21; 1966, № 3, 25.
84. А. И. Лукомская, Сб. Физико-механические испытания каучука и резины, Госхимиздат, 1960, стр. 21.
85. H. Hirakawa, M. Kida, International Rubber Technology Conference, Tokyo, 1975, p. 235.
86. М. М. Резниковский, А. И. Лукомская, Е. М. Уполовникова, Механика полимеров, 1965, № 5, 66.
87. М. Н. Толмачева и др. Механика полимеров, 1972, 909.
88. A. N. Gent, A. W. Henry, Proceedings International Rubber Conference, Brighton, 1967, p. 193.
89. М. С. Дозорцев, А. М. Лукомская, В. А. Сапронов, Каучук и резина, 1969, № 3, 46.
90. М. М. Резниковский, М. С. Дозорцев, В. М. Липскеров, Каучук и резина, 1968, № 7, 50.
91. А. И. Лукомская, М. С. Дозорцев, Каучук и резина, 1971, № 8, 23.
92. М. С. Дозорцев, А. И. Лукомская, А. Г. Нечипоренко, Механика полимеров, 1969, 763.

93. М. М. Резниковский, А. И. Лукомская, Механические испытания каучука и резины, «Химия», 1964.
94. К. Н. Лазарева, М. М. Резниковский, Сб. Резина – конструкционный материал современного машиностроения, «Химия», 1967, стр. 236.
95. Г. М. Бартенев, Ф. А. Галил-Оглы, Сб. Старение и утомление каучуков и резин, Госхимиздат, 1955, стр. 119.
96. М. М. Резниковский, Л. С. Присс, М. К. Хромов, Коллоидн. ж., 20, 368, 1958.
97. Г. И. Бродский, В. Ф. Евстратов, Н. Л. Сахновский, Л. Д. Слюдиков, Истирание резин, «Химия», 1975.
98. Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, Трение и износ полимеров, «Химия», 1972.
99. А. И. Лукомская, В. Ф. Евстратов, Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин, «Химия», 1975.
100. С. Б. Ратнер, Сб. Фрикционный износ резин, «Химия», 1964, стр. 31.
101. Г. С. Клитеник, С. Б. Ратнер, Каучук и резина, 1960, № 3, 19.
102. В. Ф. Евстратов, М. М. Резниковский, Л. А. Смирнова, Н. Л. Сахновский, Сб. Фрикционный износ резин, «Химия», 1964, стр. 56.
103. W. Vichman, Kantschuk und Gummi, 10, N 5, 115, 1957.
104. С. Б. Ратнер, М. В. Мельникова, Каучук и резина, 1958, № 8, 14.
105. Ф. Б. Куперман, Б. К. Кармин, Сб. Фрикционный износ резин, «Химия», 1964, стр. 107.
106. И. И. Фарберова, Е. Г. Лурье, И. М. Гутман, Т. А. Игнатова, Л. А. Носова, Пласт. массы, 1962, № 9, 35.
107. И. И. Фарберова, С. Б. Ратнер, Пласт. массы, 1967, № 4, 68.
108. И. И. Фарберова, Р. Б. Шлейфман, Т. М. Сенатская, М. Д. Френкель, А. М. Коган, Пласт. массы, 1964, № 10, 62.
109. А. И. Марей, П. В. Извоячиков, Сб. Фрикционный износ резин, «Химия», 1964, стр. 216.
110. А. В. Картышев, И. С. Пенкин, Л. М. Погодаев, Износстойкость деталей земснарядов, «Машиностроение», 1972.
111. C. E. Kendall, J. O. Wood, Англ. пат. 981877, 1961.
112. Ю. С. Зуев, Т. И. Карпович, М. Ф. Бухина, Каучук и резина, 1978, № 6, 28.
113. М. А. Ревазова, Ю. С. Зуев, М. Ф. Бухина, С. В. Власов, Ф. Т. Гольдфарб, Авт. свид., № 537135, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 44.

THE STRENGTHENING OF POLYMERS BY DISPERSIVE FILLERS

Zuev Yu. S.

Review

Summary

The strengthening of polymers by dispersive fillers is considered from the viewpoint of how it relates to a degree of molecular orientation at fracture that depends on a value of hereby developed strain and a form of stressed state. Owing to such a dependence, the effect of fillers on strength properties can sharply vary for different conditions of fracture. Under the conditions when a filler promotes to the manifestation of orientation processes (break at the extension of amorphous elastomers, some cases of tearing), its strengthening action is great; the fracture at small strains or in a complex stress state that renders orientation more difficult (brittle break, the break of elastomers under three-dimensional extension, the fracture at puncture, cutting, deterioration in a flow of abrasive) is accompanied by loss of filler strengthening action. Variation in the character of supermolecular polymer structure in the presence of filler can also be accompanied by the increase of its strength properties, but far less than at the development in the presence of the filler of molecular orientation.