

УДК 541. 64: 539.3

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАТЕКСНЫХ ПЛЕНОК НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА, ДЕФОРМИРОВАННЫХ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Никонорова Н. И., Кученева Т. В., Козина Т. И., Бакеев Н. Ф.

Изучены структурно-механические свойства НК с различными по природе и дисперсности наполнителями (мел,  $TiO_2$ , ПС) при деформировании на воздухе и в присутствии адсорбционно-активной среды (спирта). Показано, что механизм деформации в спирте зависит от природы наполнителя. Изучена структура микротрещин, образующихся в НК, наполненном ПС, при деформации в спирте. Предварительное циклическое нагружение может уменьшать эффективность действия адсорбционно-активной среды на наполненные каучуки.

Использование различных наполнителей с целью модификации свойств полимерных материалов стало уже традиционным. При этом реализуется сразу две возможности: создание материалов с улучшенными по сравнению с ненаполненными полимерами свойствами и получение более экономичных композиций. При усиливании резин на основе натурального каучука преследуется цель повышения жесткости без снижения прочности. Известно, что эффект усиления зависит от природы наполнителя (модуля упругости наполнителя), его количества и дисперсности по размерам [1]. В основном в качестве наполнителей используют неорганические вещества, такие как сажа, мел, каолин и т. д. Остается открытым вопрос о влиянии химической природы наполнителя на свойства полимеров при деформировании в жидкостях средах, что представляет как теоретический, так и практический интерес, поскольку эксплуатация полимерных материалов происходит в окружении сред различной природы.

В работе изучены структурно-механические свойства пленок НК с различными по природе и дисперсности наполнителями.

В качестве неорганических наполнителей, не склонных к пластической деформации, использовали двуокись титана с размером частиц  $d \sim 1500\text{\AA}$  и мел с  $d \sim 3000\text{\AA}$ . Из органических полимерных наполнителей применяли латекс полистирола с  $d \sim 800\text{\AA}$ . Пленки получали методом ионного отложения из латексных растворов НК и латексной смеси с наполнителями. Содержание наполнителя варьировали от 10 до 50 вес. %. В качестве модельных систем изучали бутадиен-стирольные блок-сополимеры (СБС) с содержанием ПС-фазы 30 и 50 вес. %. Размер ПС-доменов в блок-сополимере составляет  $\sim 100-150$   $\text{\AA}$ . Морфология таких блок-сополимеров определяется составом компонентов. Для сополимера с 30% ПС-фазы непрерывна полибутиддиеноная фаза, в которой диспергированы сферические ПС-домены. При составе сополимера 1:1 обе фазы становятся непрерывными. Механические свойства пленок исходного НК, НК с различными наполнителями и блок-сополимеров изучали с помощью динамометра фирмы «Instron». Динамометрические кривые деформирования были получены на воздухе и в спирте при скорости растяжения 5  $\text{мм}/\text{мин}$ . Предварительно было установлено, что НК практически не набухает в спирте (за 2 сут набухание составило  $\sim 1\%$ ). Структуру деформированных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi-500 S».

На рис. 1 представлены деформационные кривые исходного и наполненного двуокисью титана НК. Обращает на себя внимание, что этот наполнитель оказывает слабое упрочняющее действие на эластомерную матрицу. Характер деформационных кривых при введении неорганических наполнителей, не способных к пластической деформации, меняется незначительно. Наблюдается разница в модуле упругости, причем неболь-

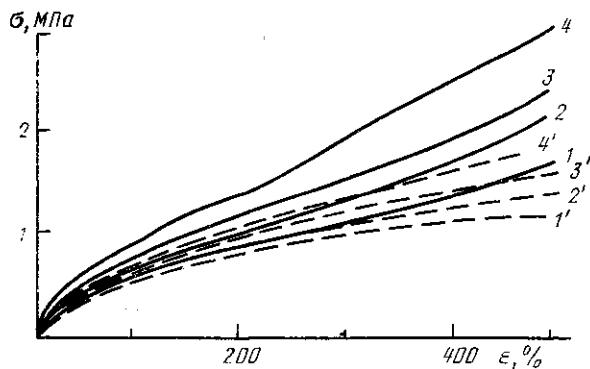


Рис. 1. Кривые деформирования НК и НБК с наполнителями на воздухе и в спирте: НК без наполнителя на воздухе  $\varepsilon_p=3500\%$  (1), в спирте  $\varepsilon_p=1200\%$  (1'); НК с 10%  $TiO_2$  на воздухе  $\varepsilon_p=3300\%$  (2), в спирте  $\varepsilon_p=2900\%$  (2'); НК с 30%  $TiO_2$  на воздухе  $\varepsilon_p=2750\%$  (3), в спирте  $\varepsilon_p=2300\%$  (3'); НК с 50%  $TiO_2$  на воздухе  $\varepsilon_p=2100\%$  (4), в спирте  $\varepsilon_p=1800\%$  (4')

шое возрастание  $E$  происходит при содержании наполнителя более 30% (табл. 1).

Эффективность наполнителя определяется не только его природой, но и дисперсностью: с уменьшением размера частиц наблюдается увеличение  $E$ . При введении в качестве наполнителя НК ПС-латекса (30 вес.%) значение  $E$  резко возрастает по сравнению с пленками НК, содержащими такое же количество неорганических наполнителей. Полученные результаты невозможно объяснить уменьшением размера частиц наполнителя. Показано, что для блок-сополимера СБС-30, где размер доменов ПС-фазы почти на порядок меньше, значение  $E$  составляет 4 МПа, т. е. в 2–3 раза выше, чем для неорганических наполнителей.

Следует заметить, что в блок-сополимерах ПС домены химически связаны с эластомерной матрицей. Изменение морфологии ПС-доменов от дискретных сфер до непрерывных ламелей (СБС-50) приводит к более резкому возрастанию  $E$ , который составляет 89 МПа. Значение  $E$  для НК, наполненного ПС-частицами, ближе по величине к значению  $E$  для СБС-50, что позволяет предположить существование дополнительных факторов, способствующих образованию более прочной сетки НК с ПС-частичками, чем сетки в СБС-30. Поскольку исходные пленки получены смешением латексных растворов НК и ПС, то столь резкое увеличение жесткости композиции, вероятно, можно связать с многоточечным кулоновским взаимодействием между противоположно заряженными группами, стабилизирующими исходные латексы ПС и НК. Это приводит к дополнитель-

Таблица 1  
Деформационно-прочностные свойства НК с наполнителями

Наполнитель	$d, \text{ \AA}$	Содержание, %	$\sigma_p/\sigma_p^0$	$\varepsilon_p/\varepsilon_p^0$	$E, \text{ МПа}$
$TiO_2$	1500	10	1,1	0,94	1,2
		30	1,2	0,80	1,2
		50	1,3	0,60	2,3
$CaCO_3$	3000	10	1,1	0,97	0,7
		30	1,2	0,82	0,9
		50	1,3	0,60	1,3
ПС	800	30	1,4	0,20	5,5
СКИ – ПС	800	30	—	0,39	9

Примечание.  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  относятся к наполненному НК, а  $\sigma_p^0$  и  $\varepsilon_p^0$  — к ненаполненному.

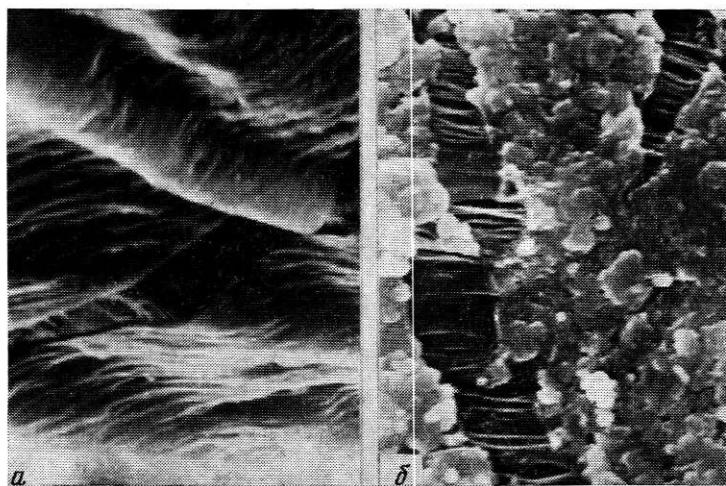


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов наполненного НК, деформированных в спирте: *a* — НК с 50%  $\text{TiO}_2$ , *б* — НК с 30% ПС

ному физическому спшиванию каучуковой матрицы, что ведет к увеличению механической прочности материала. Подтверждением высказанного предположения могут служить данные, полученные для синтетического каучука (СКИ) с таким же содержанием ПС как наполнителя (табл. 1). Поскольку природа ПАВ, стабилизирующего латексы СКИ и ПС, одинакова, то отсутствие дополнительных взаимодействий приводит к меньшему значению  $E$ , чем для системы НК — ПС.

В работе была поставлена задача выяснить роль химической природы наполнителя на деформационно-прочностные свойства наполненных каучуков при деформировании в адсорбционно-активных средах. Растворение исходного НК в присутствии спирта, который является адсорбционно-активной средой, происходит аналогично деформации на воздухе. Сохраняется вид динамометрической кривой,  $\sigma_r$  и  $\varepsilon_p$  изменяются незначительно (табл. 2, рис. 1).

Различие в природе наполнителя наиболее резко проявляется при изучении процесса деформации наполненных каучуков в спирте. Использование в качестве наполнителей двуокиси титана и мела приводит лишь к изменению  $\varepsilon_p$ . При этом установлено, что с введением наполнителя эффективность действия спирта, оцениваемая по соотношению  $\varepsilon_p^{\text{спирт}}/\varepsilon_p^{\text{возд}} = f_\varepsilon$ , уменьшается. Этот факт, вероятно, можно объяснить снижением доли каучуковой фазы, способной к пластической деформации. Увеличение количества наполнителя практически не влияет на величину  $f_\varepsilon$ . Однако, как показал эксперимент, растворение НК, наполненного 50% двуокисью титана, в спиртовом растворе красителя сопровождается образованием

Таблица 2

Эффективность действия спирта на пленки НК с различными наполнителями

Тип наполнителя	Содержание, вес. %	Значение $f_\varepsilon$		$\varepsilon$ , %
		исходная	после размягчения	
НК	—	0,32	—	—
$\text{TiO}_2$	10	0,82	0,88	800
	30	0,84	0,88	800
	50	0,87	0,90	800
ПС	30	0,05	0,30	100
	30	0,05	0,30	200
	30	0,05	0,43	250

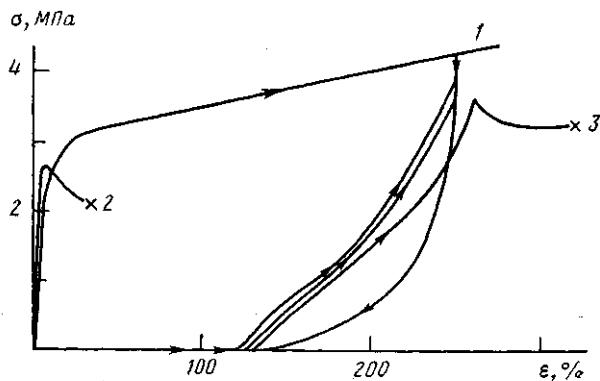


Рис. 3

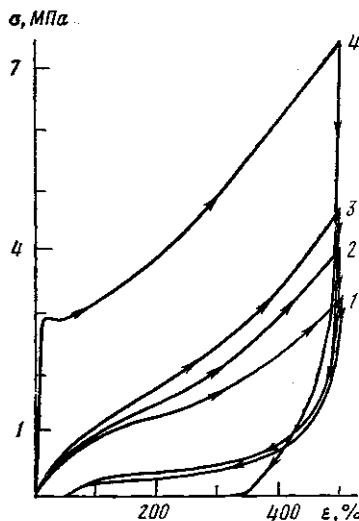


Рис. 4

Рис. 3. Кривые деформирования НК, наполненного 30 вес.% ПС на воздухе,  $\epsilon_p=750\%$  (1); в спирте,  $\epsilon_p=30\%$  (2) и в спирте после предварительного размягчения,  $\epsilon_p=320\%$  (3)

Рис. 4. Кривые гистерезиса НК с наполнителями 30%  $\text{CaCO}_3$  (1), 30%  $\text{TiO}_2$  (2), 50%  $\text{TiO}_2$  (3) и 30% ПС (4)

микротрецчин. Этот вывод подтверждают результаты электронно-микроскопического исследования пленок НК с 50% двуокиси титана, деформированных в спирте (рис. 2, а).

Введение в каучуковую матрицу (30 вес.%) ПС приводит к резкому изменению механизма деформации в присутствии спирта. Деформационная кривая имеет необычный для каучуков вид, появляется локальный пик перенапряжения (рис. 3). Происходит катастрофическое ухудшение деформационно-прочностных характеристик образца:  $\epsilon_p$  уменьшается в 20 раз по сравнению с  $\epsilon_p$  на воздухе. Наблюдаемое резкое увеличение хрупкости образца, вероятно, можно связать с появлением дополнительного числа солевых мостиков в малополярной (спирт) среде. Подобное явление было обнаружено и описано в работах [2, 3] на примере поликомплексов слабых полиэлектролитов в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью.

При растяжении наполненных ПС пленок НК в спиртовом растворе красителя были обнаружены микротреции. Более детально структуру деформированных образцов изучали с помощью электронной микроскопии. Для предотвращения усадки растянутых образцов были сконструированы специальные микродинамометры, позволяющие наблюдать образцы в напряженном состоянии. На рис. 2, б представлена микрография пленки НК, наполненного ПС. Отчетливо видна микротрецина с тонкой фибрillлярной структурой. Подобная структура характерна для микротреций, наблюдавшихся в стеклообразных полимерах.

Таким образом, резкое обеднение набора конформационных состояний цепей НК (за счет достаточного количества инертного наполнителя или в результате специфических взаимодействий между матрицей и наполнителем) может приводить к изменению механизма деформации наполненных каучуков в адсорбционно-активных средах.

Как известно, для наполненных каучуков характерно явление силового размягчения под действием циклических нагрузок [4]. В настоящей работе предпринята попытка установить, какое влияние оказывает предварительное нагружение на последующую деформацию образца в спирте. Как видно из рис. 4, с увеличением степени дисперсности и количества наполнителя гистерезисные потери в наполненных каучуках возрастают. Предварительные циклические нагрузки практически не влияют на эффективность действия спирта в случае НК, наполненного мелом и двукисью титана (табл. 2).

Любопытно отметить, что предварительное нагружение оказывает существенное влияние на деформационно-прочностные характеристики пленок НК, наполненного ПС, при последующей деформации в спирте (рис. 3). В этом случае эффективность действия спирта уменьшается в 6–8 раз. При этом увеличение предварительной деформации приводит к возрастанию  $\varepsilon_p$  в спирте. Подобное явление было обнаружено для блок-сополимеров и их смесей при деформировании в спиртах [5, 6]. Следует, однако, принять во внимание тот факт, что для системы НК – ПС размягчение приводит к уменьшению вероятности образования дополнительного числа солевых мостиков при последующей деформации в спирте. Таким образом, предварительное циклическое нагружение жестких композиций способствует уменьшению эффективности действия адсорбционно-активных сред.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Morton M., Mugrith R. J. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1973. V. 14. № 1. P. 481.
2. Калюжная Р. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975.
3. Калюжная Р. И., Волынский А. Л., Рудман А. Р., Венгерова Н. А., Разводовский Е. Ф., Эльцефон Б. С., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 71.
4. Зуев Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М., 1980. С. 36.
5. Никонорова Н. И., Кученева Т. В., Тимонина Н. Д., Ефимов А. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1083.
6. Ефимов А. В., Никонорова Н. И., Бакеев Н. Ф. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
2.X.1987

#### FILLER NATURE EFFECT ON MECHANICAL PROPERTIES OF LATEX FILMS OF NATURAL RUBBER STRAINED IN LIQUID MEDIA

Nikonorova N. I., Kucheneva T. V., Kozina T. I., Bakeev N. F.

#### Summary

Structural-mechanical properties of NR with fillers of various nature and dispersity (chalk,  $TiO_2$ , PS) under strain in air and in the presence of an adsorption-active medium (alcohol) have been studied. The strain mechanism in alcohol is shown to depend on the filler nature. The structure of crazes formed in NR filled with PS under strain in alcohol has been studied. The preliminary cyclic loading can decrease the efficiency of the action of the adsorption-active medium on filled rubbers.