

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ПРОЧНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ
КАУЧУКА СКД

Изучение взаимодействия каучуков с техуглеродом и прочностных характеристик в широком интервале температур имеет большое теоретическое и практическое значение как для оценки долговечности изделий, так и для прогнозирования их работоспособности в различных температурных режимах эксплуатации.

Известно, что введение техуглерода в каучуки существенно повышает механические показатели вулканизатов. Описание структуры и свойств техуглерода, а также теоретические представления о механизме усиления каучуков техуглеродом изложены в [1, 2]. Несмотря на большую важность проблемы, теория усиления каучука техуглеродом до настоящего времени не создана. В связи с этим работы в этом направлении являются актуальными.

В настоящей статье изложены результаты изучения влияния печных типов техуглерода на разрушающее напряжение (σ_p) вулканизатов бутадиенового каучука СКД.

Для исследования взят серийный цис-1, 4-бутадиеновый каучук СКД, имеющий вязкость по Муни 52 ед. Молекулярная масса, определенная вискозиметрически, равна 220000. По данным ИК-спектроскопии, полученным на спектрофотометре ИКС-14А, каучук содержит 93% звеньев цис-1, 4-конфигурации. В качестве наполнителей использовали серийные типы печного техуглерода ПМ-100, ПМ-50 и ПМ-30. Смеси приготавливали на лабораторных вальцах размером 160x320 мм при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 20 мин по рецепту (в мас.ч): каучук - 100,0; сера - 2,0; сантокур - 0,7; цинковые белила - 5,0; стеарин - 2,0; рубракс - 5,0; техуглерод - 0, 20, 40, 50, 60, 80. Резиновые смеси вулканизировали в прессе с электрообогревом в виде пленок толщиной 0,10 - 0,15 мм при температуре $143 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 40 мин.

Вулканизаты испытывали на разрывной машине РМИ-5, оборудованной тепловой камерой, при 25, 50, 75, 100, 125 и 150°C при скорости растяжения 100 мм/мин.

Температурные переходы в ненаполненном и наполненных техуглеродом вулканизатах изучали на крутильном маятнике с

электронной схемой регистрации колебаний при номинальной частоте 1 гц в интервале температур от -160 до $+200^{\circ}\text{C}$.

На рис. 1 приведена зависимость механических потерь ($\text{tg } \delta$) от температуры для ненаполненного вулканизата СКД и в качестве примера для вулканизата, наполненного техуглеродом ПМ-100 в количестве 60 мас. ч. Результаты эксперимента подтверждают, что ненаполненный вулканизат показывает максимум при -125 , -97 , -32 , 35 , 135 , 180°C .

Анализ полученных данных проводили в соответствии с развиваемыми нами представлениями о структуре полимеров и физической природе переходов в них [3, 4]. Максимум при -125°C обусловлен началом движения свободных участков цепей и представляет собой температуру хрупкости ($T_{\text{хр}}$) СКД. Максимум при -97° обусловлен размягчением надсегментальных структур и представляет собой температуру стеклования ($T_{\text{с}}$) каучука. Максимум при -32° вызван плавлением кристаллических микроассоциатов (МАС), состоящих из участков сегментов, образованных звеньями цис-1, 4-конфигурации, максимум при 35° - размягчением МАС, обладающих мезоморфной структурой, при 135° - плавление кристаллических МАС, состоящих из участков сегментов транс-1, 4-конфигурации, при 180° - термической деструкцией серных связей, обладающих энергией активации 32 ккал/моль. Это соответствует энергии активации деструкции связей сера-сера между сегментами в восьмичленном серном кольце.

Наполненный техуглеродом вулканизат имеет максимумы при -125 и -94 , соответствующих $T_{\text{хр}}$ и $T_{\text{с}}$ каучука СКД. Последнее указывает на то, что введение техуглерода повышает $T_{\text{с}}$ на $3 - 4^{\circ}$. Вулканизат имеет плато потерь в интервале $40 \div 140^{\circ}\text{C}$. Образцы с другими типами техуглерода также показали плато потерь в интервале от $25 - 40$ до $70 - 150^{\circ}\text{C}$ в зависимости от дисперсности техуглерода и его содержания в смеси. Увеличение дисперсности техуглерода и его концентрации повышает температуру плато потерь и расширяет интервал. Многие образцы имеют максимум в области 180° . Наполненные техуглеродом образцы не показывают максимум при $-32, 35$ и 135° . Это, по нашему мнению, связано с тем, что введение техуглерода препятствует ассоциации однородных участков сегментов в упорядоченные структуры - МАС.

Образование плато потерь объясняется нами следующим образом. При смешении каучука с техуглеродом между участками сегментов и поверхностью частиц техуглерода возни-

кают адсорбционные связи различной энергии. Для разрушения этих связей требуется определенное количество тепловой энергии, определенная температура, вследствие чего образуется не один максимум, а широкий набор их, создающий плато потерь.

На рис. 2 показана зависимость разрушающего напряжения наполненных вулканизатов от содержания техуглерода ПМ-100, ПМ-50 и ПМ-30 при температуре 25 и 150°C, т.е. при крайних значениях исследуемого интервала температур. Полученные данные показывают, что с повышением температуры происходит монотонное уменьшение σ_p наполненных вулканизатов при одних и тех же дозировках техуглерода. Эта закономерность относится ко всем изученным типам техуглерода. Значения σ_p от дозировки техуглерода для ПМ-100 и ПМ-50 проходят через максимум, отвечающий оптимуму наполнения.

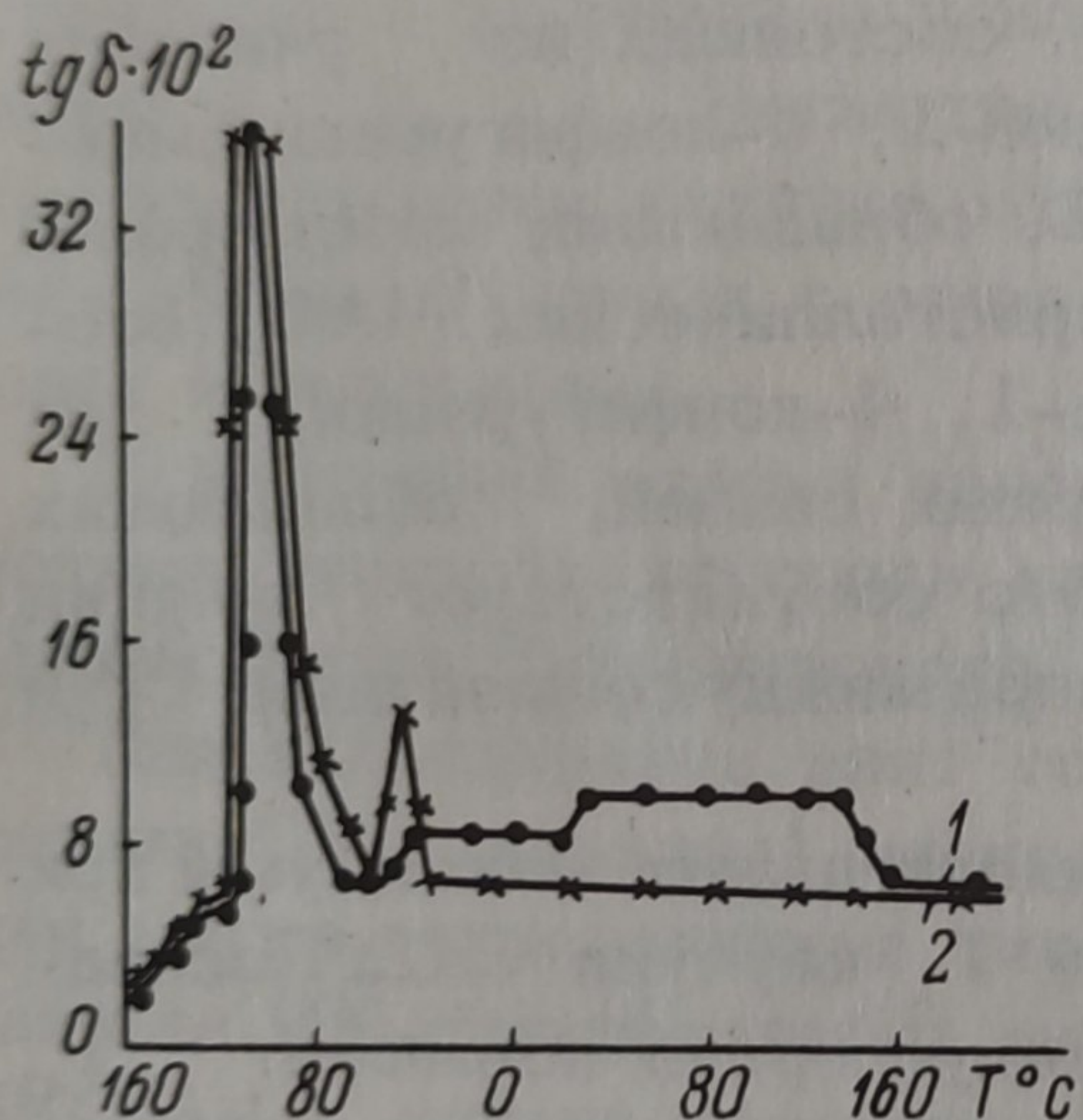


Рис. 1. Зависимость механических потерь ($\text{tg} \delta$) от температуры для ненаполненного (1) и наполненного 60 мас. ч. техуглерода ПМ-100 (2) вулканизатов каучука СКД.

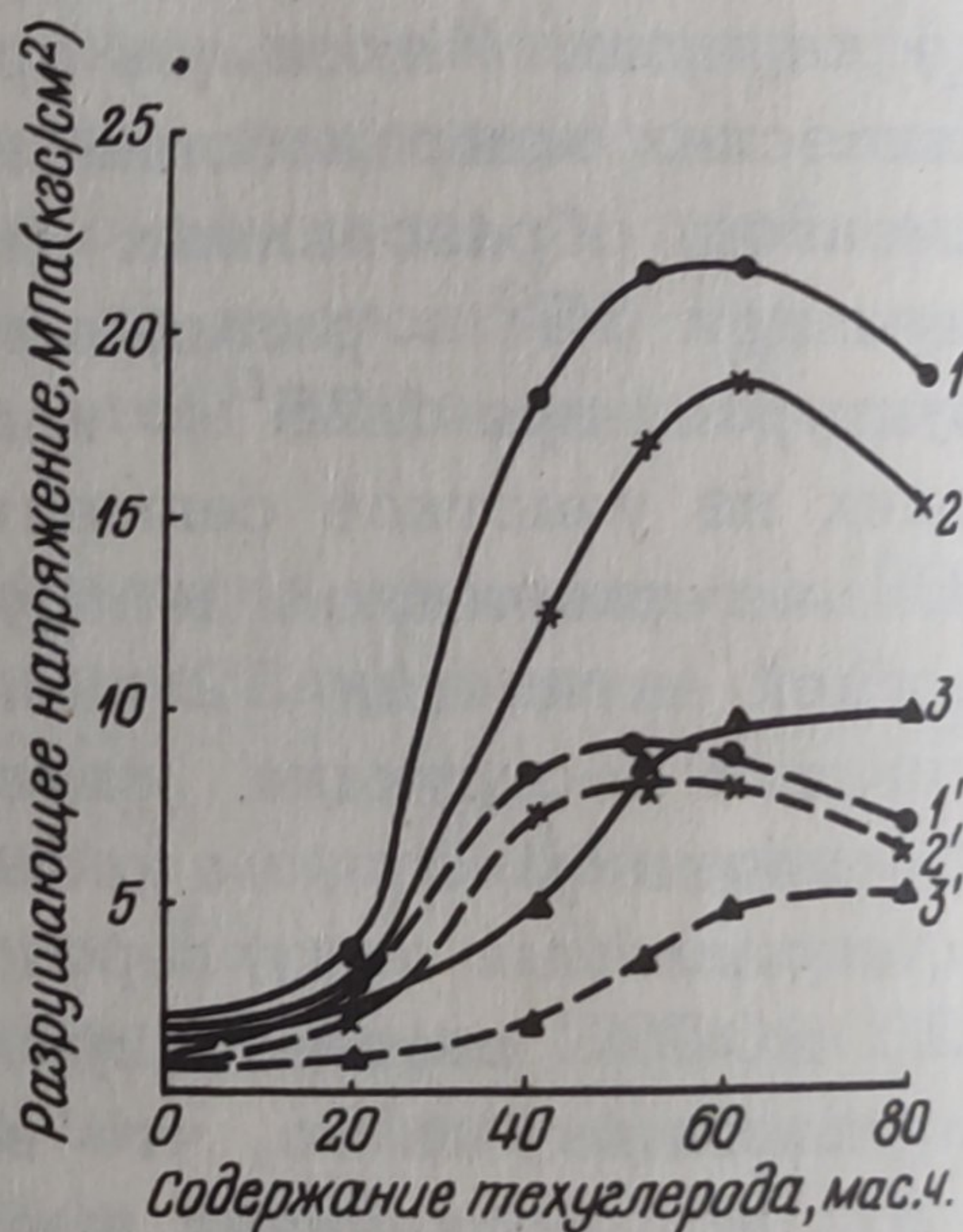


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения от содержания техуглерода при температуре 25 (1-3) и 150°C (1'-3'). ПМ-100 (1 и 1'); ПМ-50 (2 и 2'); ПМ-30 (3 и 3').

На рис. 3 представлена зависимость логарифма σ_p от обратной температуры для вулканизатов СКД, наполненных 60 мас. ч. ПМ-100, ПМ-50 и ПМ-30. Зависимость σ_p от температуры теоретически обоснована автором [5] и описывается уравнением

$$\ln \sigma_p = \ln(K V^n) + \frac{U}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (1)$$

где R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; K, n, U - параметры уравнения, имеющие определенный физический смысл; V - скорость растяжения образца.

Полученные данные показывают, что зависимость логарифма σ_p от обратной температуры имеет линейный характер и подчиняется уравнению (1). Она определяется межмолекулярным взаимодействием и взаимодействием между участками сегментов и поверхностью частиц техуглерода.

На рис. 4 приведена зависимость логарифма σ_p от обратной температуры для ненаполненного вулканизата и σ_p в качестве примера для вулканизатов, наполненных разным количеством техуглерода ПМ-100. Из рис. 4 и результатов испытания вулканизатов следует, что и для наполненных и для ненаполненных вулканизатов эта зависимость имеет линейный характер и подчиняется уравнению (1).

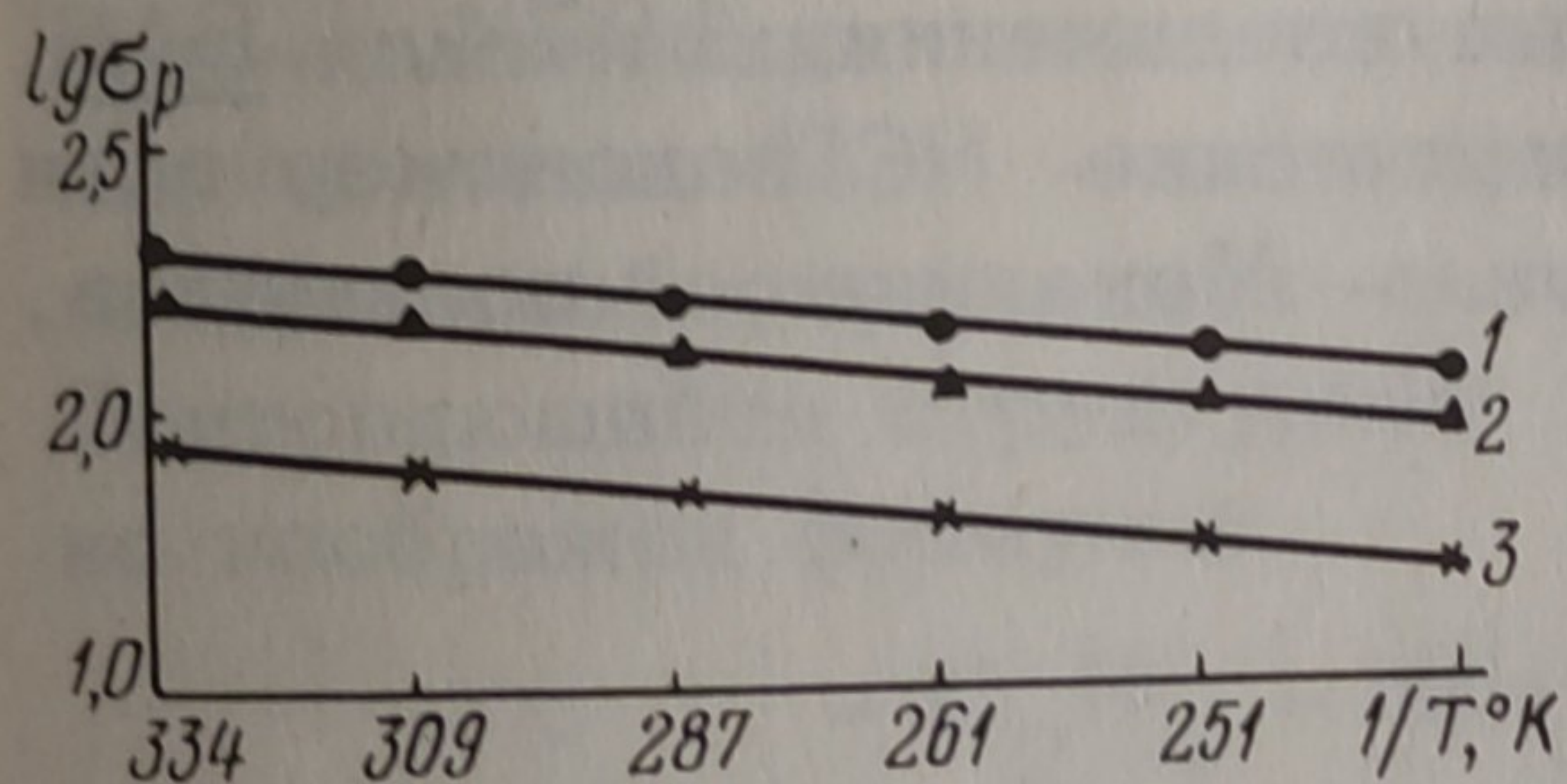


Рис. 3. Зависимость логарифма разрушающего напряжения от обратной температуры наполненных вулканизатов СКД:

1 - ПМ-100; 2 - ПМ-50; 3 - ПМ-30.

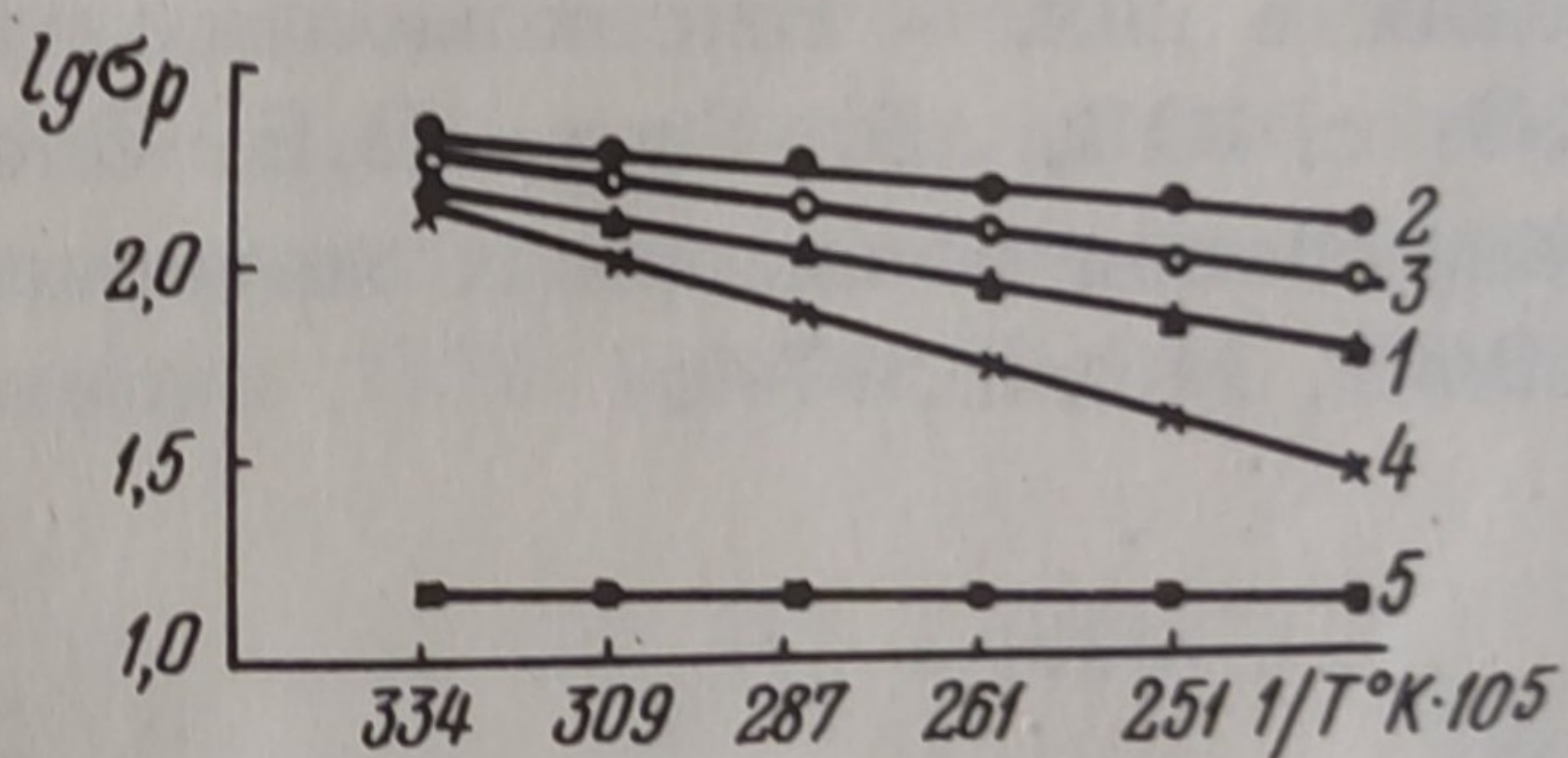


Рис. 4. Зависимость логарифма разрушающего напряжения от обратной температуры наполненных различным количеством техуглерода ПМ-100 вулканизатов: СКД: 1 - 80 ; 2 - 60; 3 - 40; 4 - 20 мас.ч. ПМ-100; 5 - ненаполненный вулканизат.

Необходимо отметить, что ненаполненный вулканизат при всех исследуемых температурах имеет практически одно и то же значение σ_p . У наполненных вулканизатов, содержащих разные количества изученных типов техуглерода, при повышении температуры σ_p монотонно уменьшается. Этот факт указывает на то, что взаимодействие участков сегментов каучука с поверхностью частиц техуглерода имеет преимущественно адсорбционный характер. Повышение температуры вызывает разрушение той части адсорбционных связей (из общего широкого набора их), энергия которых оказывается ниже энергии теплового движения при данной температуре. При температуре 150°C наполненные вулканизаты каучука СКД имеют относи-

тельно высокое значение β_r , что свидетельствует о сохранении значительного количества адсорбционных связей. К этому заключению приводят и результаты изучения температурных переходов в наполненных вулканизатах каучука СКД.

Установлено, что с увеличением температуры разрушающее напряжение монотонно падает. Это объяснено уменьшением энергии взаимодействия участков сегментов с поверхностью частиц техуглерода.

Л и т е р а т у р а

1. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. - М., 1968, с.215.
2. Усиление эластомеров/ Под ред. Дж. Крауса. - М., 1968, с.483.
3. Слукин А.Д. Структура и свойства блок-сополимеров. - В сб.: Мономеры и высокомолекулярные соединения. - Воронеж, 1973, т.1, вып. 1, с.3-20.
4. Слукин А.Д. О строении полимеров и температурных переходах в них. - Высокомолекулярные соединения, 1974, Б16, №6, с.403.
5. Гуль В.Е. Специфические закономерности разрушения полимерных материалов. - Механика полимеров, 1968, №3, с.474.