

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БУТАДИЕНОвого КАУЧУКА СКДЛ С ТЕХНИЧЕСКИМ
УГЛЕРОДОМ

Изучение взаимодействия каучуков с техническим углеродом (ТУ) является главным фактором для выяснения механизма усиления и прогнозирования прочностных характеристик наполненных вулканизатов. Эта проблема является весьма актуальной и ее решению посвящено большое число работ [1–4]. В настоящей статье излагаются данные о взаимодействии бутадиенового каучука СКДЛ с различными типами ТУ.

Для изучения взят опытный образец каучука СКДЛ, полученного методом анионной полимеризации в присутствии литийорганического инициатора в среде инертного растворителя. Молекулярная масса каучука, определенная вискозиметрически, равна 180000. По данным ИК-спектроскопии, каучук содержит 47% звеньев бутадиена цис-1,4, 43% звеньев транс-1,4-конфигурации и 10% звеньев 1,2-присоединения. Смеси каучука с ТУ для определения техуглерод-каучукового геля (ТКГ) приготавливали на лабораторных вальцах 160×320 мм в течение 30 мин при температуре валков 30–40° и зазоре 1 мм. Смеси для определения зависимости механических потерь от температуры и физико-механических показателей изготовляли по рецепту (в мас. ч.): каучук – 100; сера – 1,7; сантокур – 1; цинковые белила – 5; стеарин – 2; масло Пн-6 – 5; ТУ – 0,20, 40, 50, 60, 80.

В качестве наполнителей применяли серийные типы печного ТУ ПМ-100, ПМ-75, ПМ-50 и ПМ-30. Вулканизацию смесей производили в прессе с электрообогревом при температуре 143±1°С в течение 40 мин. Вулканизаты испы-

ывали на разрывной машине РМИ-5, оборудованной тепловой камерой, при 25, 50, 75, 100, 125, 150°C и скорости растяжения 100 мм/мин. Температурные переходы в вулканизатах изучали динамическим механическим методом на крутильном маятнике при номинальной частоте 1 Гц в интервале температур (-160) – (+200)°С.

При смешении каучука с ТУ все заправки "шубили", а с 80 мас. ч. ТУ – крошились. Изучено влияние времени смешения каучука с ТУ на вальцах в интервале от 10 до 40 мин (содержание ТУ 20; 50 и 80 мас. ч.). Результаты приведены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что время смешения не оказывает существенного влияния на образование ТКГ, хотя в отдельных случаях наблюдается повышение содержания геля. Установлено, что время хранения смесей при температуре 25–30°C от 1 до 72 ч не влияет на количество образовавшегося геля.

На рис. 1 показана зависимость образования ТКГ от концентрации ТУ. Следует, что с увеличением содержания ТУ количество ТКГ возрастает для всех изученных типов ТУ. Характер этой зависимости одинаков.

В табл. 2 приведена зависимость ТКГ от типа растворителя, в котором проводили набухание образцов. Из полученных данных следует, что при выдерживании смесей в н-гептане постоянно образуется больше ТКГ, чем при выдерживании в толуоле.

При изучении выяснено, что температура прессования смесей в вулканизационном прессе в интервале 80–150°C не оказывает влияния на количество ТКГ.

Табл. 1. Зависимость образования ТКГ от времени смешения на вальцах

Время, мин	Содержание ТКГ, %											
	ПМ-100			ПМ-75			ПМ-50			ПМ-30		
	20	50	80	20	50	80	20	50	80	20	50	80
10	24	44	44	35	48	54	20	35	49	11	38	46
15	25	43	44	30	45	55	18	36	47	12	36	43
20	25	42	39	37	46	58	16	36	48	13	33	44
30	24	42	38	38	46	58	15	38	51	20	33	44
40	24	41	40	40	44	59	15	42	53	21	38	45

Табл. 2. Влияние типа растворителя на образование ТКГ

Тип растворителя	Содержание ТКГ, %			
	ПМ-100	ПМ-75	ПМ-50	ПМ-30
Толуол	40	45	40	31
Н-гептан	51	53	41	39

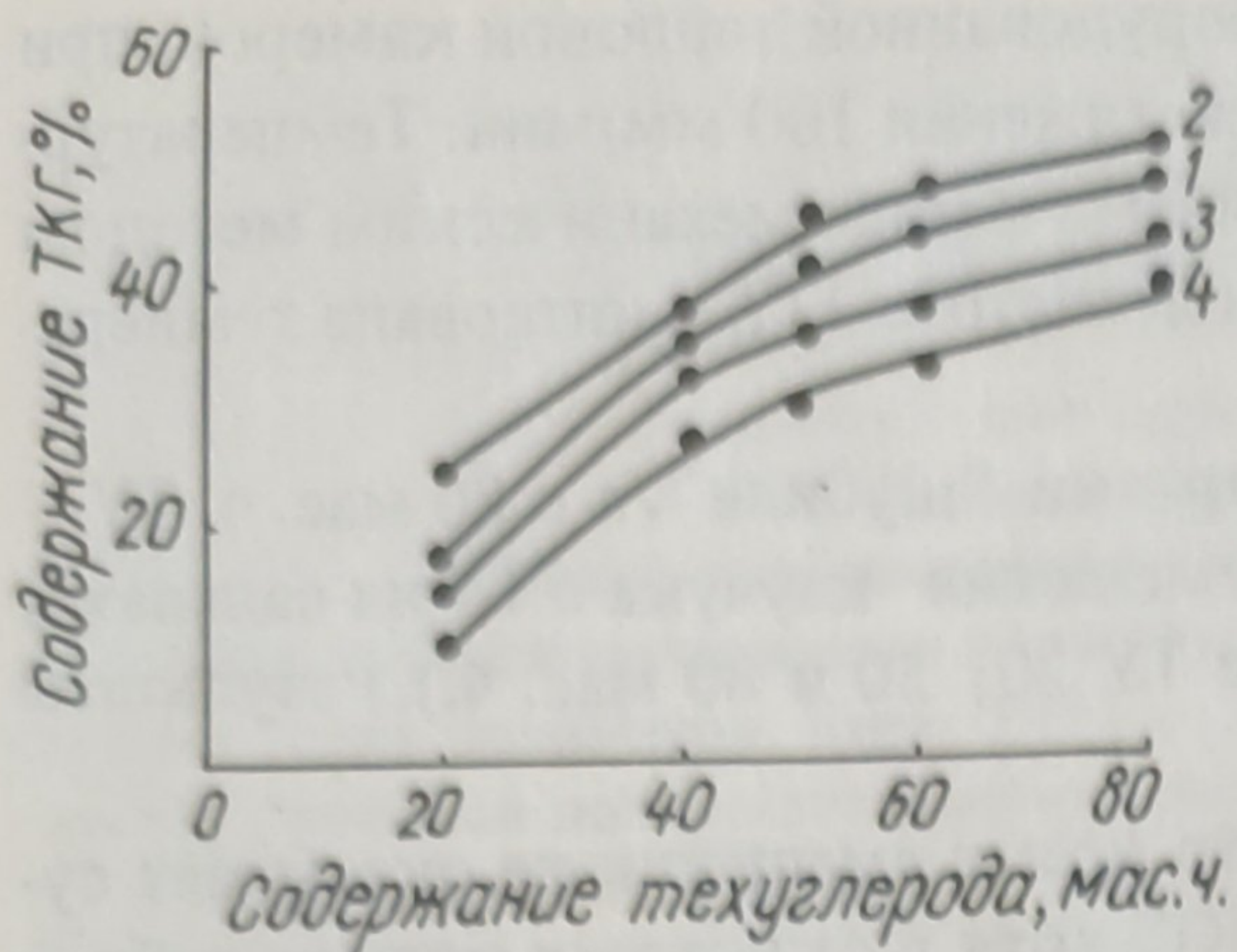


Рис. 1. Зависимость образования техуглерод-каучукового геля от содержания технического углерода:
1—ПМ-100; 2— ПМ-75; 3—ПМ-50; 4 — ПМ-30.

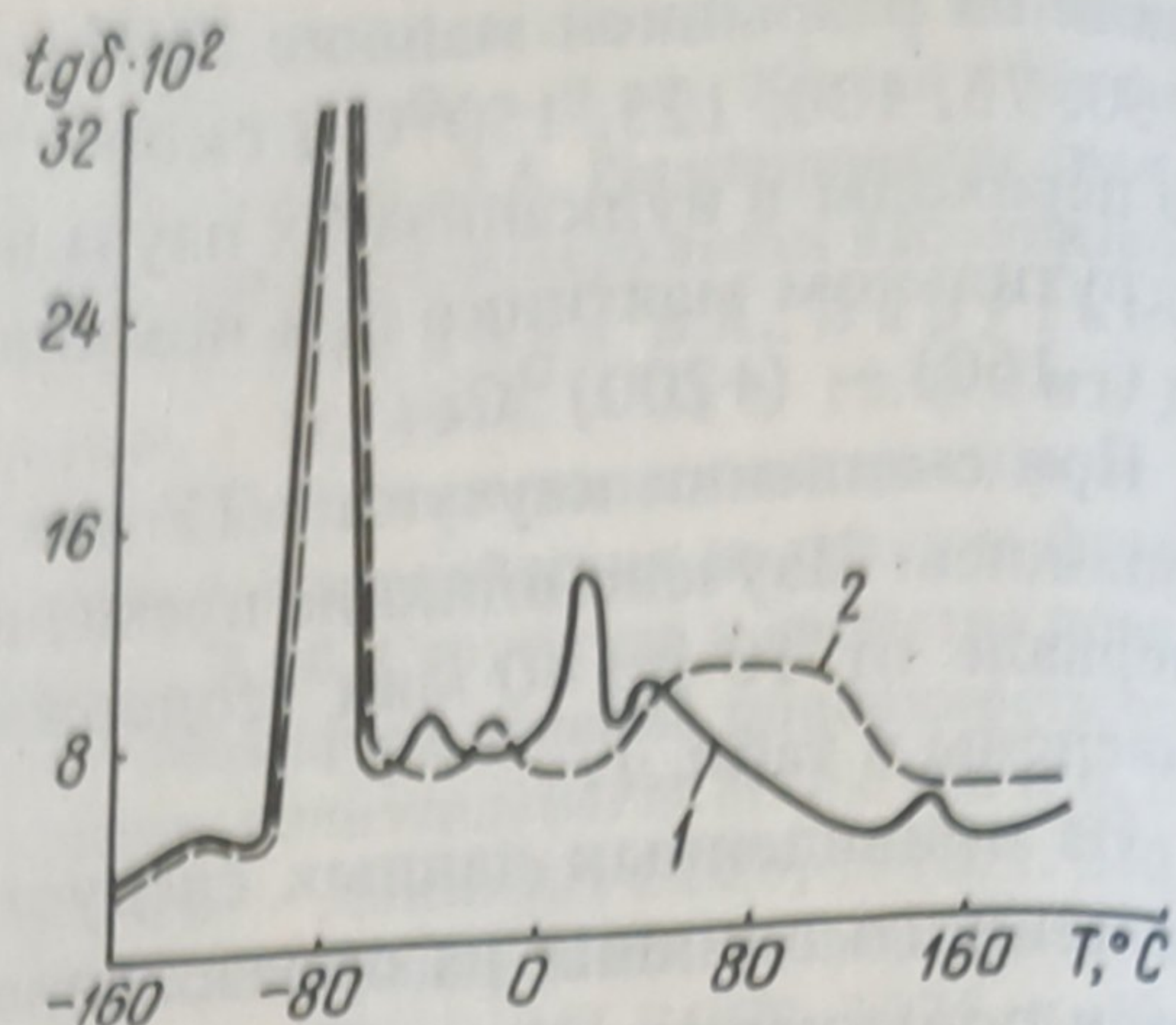


Рис. 2. Зависимость механических потерь от температуры для ненаполненного (1) и наполненного (2) 60 мас. ч. техуглерода МП-100 вулканизатов,

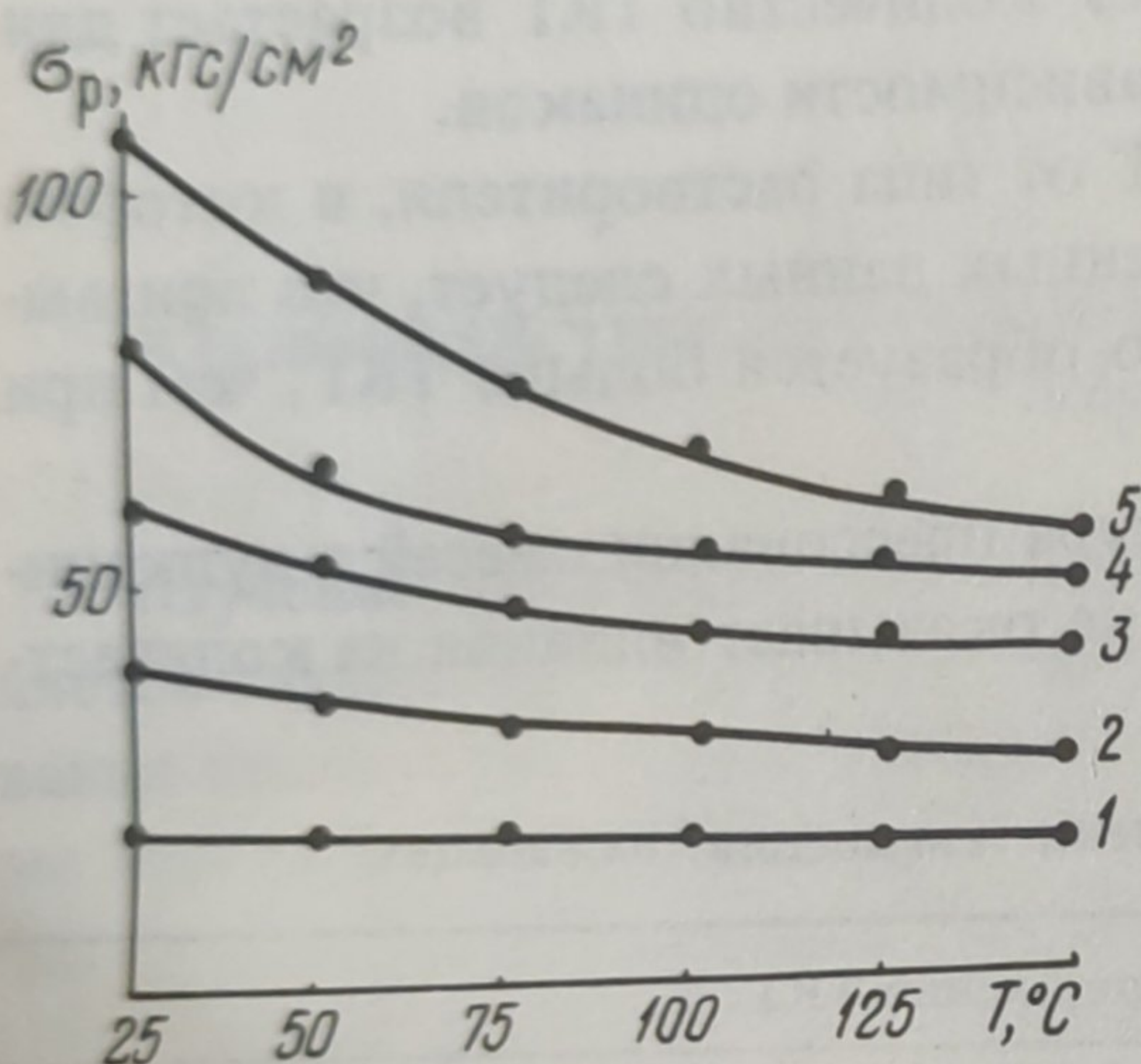


Рис. 3. Влияние температуры на разрушающее напряжение вулканизатов:
1— ненаполненный; 2 — 20; 3 — 40;
4 — 60; 5 — 80 мас. ч. технического углерода.

На рис. 2 показана зависимость механических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры для ненаполненного вулканизата и в качестве примера — для вулканизата, наполненного 60 мас. ч. ТУ ПМ-100. Анализ полученных результатов показывает, что ненаполненный вулканизат имеет максимумы при -125 , -83 , -40 , $5,46$, 140 и 192°C . В соответствии с нашими теоретическими представлениями о механизме и природе температурных переходов в полимерах [5,6] максимум при -125°C отнесен к температуре хрупкости ($T_{\text{хр}}$) каучука, при -83° — к температуре стеклования (T_c). Переход при -40° вызван плавлением кристаллитов, образованных участками сегментов цис-1,4-конфигурации, при 5° — размягчением стеклообразных ассоциатов из участков сегментов 1,2-присоединения, при 46° — размягчением мезоморфных, при 140° — плавлением кристаллических структур, состоящих из участков сегментов транс-1,4-конфигурации, при 192° — термическим распадом полисульфидных химических связей.

Наполненный вулканизат имеет переходы при -124 , -83 , -9° и плато потерь в интервале $40-113^{\circ}\text{C}$. Переходы при -124 и -83° представляют собой $T_{\text{хр}}$ и $T_{\text{с}}$ каучука СКДЛ. Необходимо особо отметить, что наполнение ТУ не оказывает влияния на $T_{\text{хр}}$ и $T_{\text{с}}$ полимера. Переход при -9° , по-видимому, является температурой плавления кристаллических микроассоциатов, состоящих из участков сегментов цис-1,4-конфигурации. Плато потерь объясняется термическим разрушением адсорбционных связей между участками сегментов и поверхностью частиц ТУ.

Исследована зависимость разрушающего напряжения $\sigma_{\text{р}}$ вулканизатов от температуры в интервале $25-150^{\circ}\text{C}$ при различном содержании ТУ. В качестве примера на рис. 3 приведены данные для вулканизатов с ПМ-100. Из рисунка следует, что повышение температуры вызывает снижение $\sigma_{\text{р}}$. Это обусловлено разрушением адсорбционных участков сегментов с поверхностью частиц ТУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. — М., 1968.
2. Усиление эластомеров/Под ред. Дж. Крауса. — М., 1968.
3. Donnet I.B., Voet A. Carbon black Physics Chemistry and elastomer Reinforcement. — New — York — Basel, 1977.
4. Gessler A.M., Hess W.M., Medalia A.J. Reinforcement of elastomers with carbon black. Part I. — *Plastics and rubber processing*, 3, № 1, p. 1.
5. Слукин А.Д. Исследование структуры и прочностных свойств блок-сополимеров бутадиена (изопрена) и стирола. — Дис....докт.хим. наук/МИТХТ им. Ломоносова. — М., 1973.
6. Слукин А.Д. О строении полимеров и температурных переходах в них. — *Высокомолек. соедин.*, 1974, 16Б, №6, с. 403.