

А.Д.СЛУКИН, докт.хим.наук, проф.,
М.А.БАВБЕЛЬ, мл.науч.сотр. (БТИ),
С.А.СЛУКИН, ст.инж. (Воронежск.шинный завод)

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

Несмотря на важность усиления каучука техуглеродом (ТУ), механизм этого явления до сих пор не установлен и подходящей теории усиления не создано [1]. Это объясняется сложностью состава резины и разнообразием физико-химических процессов, происходящих при смешении каучука с ТУ, переработке смесей, вулканизации. Считают [2-4], что взаимодействие между молекулами каучука и частицами ТУ имеет адсорбционный характер. Однако механизм адсорбции еще не выяснен.

Целью данной работы явилось изучение взаимодействия каучуков с ТУ путем определения влияния типа каучука, ТУ, растворителя на количество техуглеродкаучукового геля (ТКГ) и связанного каучука (СК).

Для исследования были взяты: 1) серийный бутадиеновый СКД, содержащий 94% звеньев цис-1,4-конфигурации; 2) каучук СКДЛ, полученный методом анионной полимеризации и содержащий 45% звеньев цис-1,4; 45% звеньев транс-1,4-конфигурации и 10% звеньев 1,2 присоединения; 3) серийные ТУ ПМ-100, ПМ-75, ПМ-50, ПМ-30, полученные печным способом, но отличающиеся степенью дисперсности.

Приготовление смесей каучуков с различными ТУ проводили на лабораторных вальцах размером 320-160 мм в течение 15 мин при $t = 30 \div 40^\circ\text{C}$ и зазоре 0,5 мм. Смеси снимали листом толщиной 2 мм. Образцы вырезали в виде пластинок размером 15x15 мм. Содержание ТУ принимали 20, 40, 50, 60, 80 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Количество ТКГ определяли после выдерживания смеси в растворителе в течение 72 ч при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. В качестве растворителя использовали толуол и н-гептан.

Методом пиролиза по существующей стандартной методике (ГОСТ 19920.13-74) определено содержание ТУ в ТКГ и затем рассчитано количество СК.

Полученные данные о содержании ТКГ и СК приведены в табл. 1.

Анализ приведенных данных показывает, что с увеличением концентрации ТУ количества ТКГ и СК возрастают. Эта зависимость четко выражена для обоих каучуков со всеми типами ТУ. Количество ТКГ и СК тем больше, чем выше степень дисперсности ТУ. Причем эти характеристики выше для СКД по сравнению с СКДЛ. Кроме того, из данных следует, что при выдерживании смесей в н-гептане во всех случаях образуются большие количества ТКГ и СК, чем при выдерживании в толуоле.

Вышеуказанные явления объясняются нами следующим образом. При смешении каучука СКД с 20 мас.ч. ТУ разных типов образуется крайне малое число контактов участков сегментов с поверхностью частиц ТУ. Поэтому в такой смеси не образуется единой взаимосвязанной ТУ-каучуковой структу-

Табл. 1. Влияние типа каучука, ТУ, растворителя на количество ТКГ и СК, %

Показатели		СКДЛ				СКД				
		тип растворителя								
		толуол		н-гептан		толуол		н-гептан		
		ТКГ	СК	ТКГ	СК	ТКГ	СК	ТКГ	СК	
Тип техуглерода	ПМ-100	20	26	10	29	19	29	11	44	23
		40	37	11	41	22	41	16	49	25
		50	45	12	50	24	45	18	59	34
		60	44	12	51	29	51	24	69	38
		80	47	13	59	31	65	30	79	41
	ПМ-75	20	22	7	27	13	29	9	41	20
		40	40	10	37	18	41	15	56	25
		50	46	12	46	21	46	17	59	32
		60	48	10	49	22	50	17	59	34
		80	52	15	54	30	57	22		
	ПМ-50	20	19	7	23	12	29	12	40	17
		40	28	9	37	12	39	16	49	23
		50	39	11	42	17	46	20	50	23
		60	43	12	44	21	48	15	55	33
		80	49	13	52	22	52	19	52	38
	ПМ-30	20	11	—	15	7	19	4	35	11
		40	22	8	27	12	44	10	45	16
		50	31	9	38	17	46	10	53	17
		60	35	10	40	20	46	10	51	19
		80	39	10	42	20	53	12	59	20

ры. Под действием растворителя отдельные ТУ-каучуковые агрегаты отделяются от общей массы и переходят в растворитель. В зависимости от соотношения ТУ и каучука в таких агрегатах они либо осаждаются на дно стакана при избытке ТУ, либо остаются в растворителе во взвешенном состоянии при избытке каучука.

При увеличении содержания ТУ в смеси часть молекул своими участками сегментов образует контакты с поверхностью нескольких частиц ТУ, поэтому возникает единая пространственная взаимосвязанная структура, не растворимая в растворителе.

Каучук СКДЛ не проявляет такой ярко выраженной зависимости, как СКД, в образовании ТКГ. Указанное отличие можно объяснить тем, что СКДЛ имеет меньшее количество звеньев цис-1,4-конфигурации, обладающих, по нашему мнению, наиболее высокой энергией взаимодействия с поверхностью частиц ТУ.

Следует также отметить, что ароматический углеводород (толуол) в большей степени ослабляет взаимодействие между участками сегментов кау-

чука и поверхностью частиц ТУ, чем углеводород парафинового ряда (н-гептан).

Мы полагаем, что вследствие интенсивного взаимодействия звеньев цис-1,4-конфигурации с поверхностью частиц ТУ образуется гель, представляющий собой матрицу каучука, покрытую техуглерод-каучуковой оболочкой. Такая оболочка прочна, эластична, трудно растворима, вследствие чего образуется неоднородная, гетерогенная система с пониженными прочностными показателями.

Вышеописанные явления подтверждаются также следующими визуальными наблюдениями. Растворитель, в котором находились образцы каучуков с 20 мас.ч. ТУ, имел черный цвет из-за содержания в нем ТУ-каучуковых агрегатов, отделившихся от образцов. На дно стакана выпадал густой черный осадок, состоявший из техуглерод-каучуковых агрегатов. Образцы всех смесей, содержащих 40 мас.ч. ТУ, набухали и частично растворялись. Растворитель содержал каучук и ТУ во взвешенном состоянии и имел черный цвет. На дно стаканов выпадал также осадок, но в значительно меньшем количестве. Образцы смесей с 50, 60, 80 мас.ч. всех типов ТУ были плотными, не набухали и не растворялись. Растворитель был чистым, прозрачным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. — М., 1968. — 216 с.
2. Усиление эластомеров /Под ред. Дж. Крауса. — М., 1968. — 341 с.
3. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. — М., 1976. — 528 с.
4. Kraus G. Reinforcement of elastomers by carbon black, Rubber Chem. and Techn., 1978, 51, N 2, p. 297.