

УДК 541.64 : 539(55+3)

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА И РАЗБРОС ХАРАКТЕРИСТИК ВУЛКАНИЗАТОВ

Л. Е. Виницкий

На основании измерений вязкоупругих свойств ненаполненных вулканизатов с известными параметрами молекулярных сеток установлено существование однозначной связи между характеристиками рассеивания упругих констант и разностью спектров времен релаксации. Полученная зависимость свидетельствует о возможности оценки разброса характеристик по вязкоупругим свойствам, что обусловлено сочетанием упорядоченных и неупорядоченных областей в вулканизованных эластомерах.

В свете современных представлений вулканизаты каучуков рассматриваются как пространственно-сплитые полимеры с сочетанием упорядоченных и неупорядоченных микрообластей [1–4]. Флуктуационная сетка узлов, образованных захлестами и переплетениями [5], стохастический характер распределения поперечных связей различной химической природы по длине цепи [6], наличие надмолекулярных структур и ассоциатов отдельных фрагментов структуры, изменяющихся под действием температуры, осложняют возможность точного моделирования строения эластомера [1, 7].

Естественно предположить, что существование различных элементов структуры, отличных по природе и размерам, является причиной неоднородности строения и как следствие разброса характеристик свойств вулканизата даже при строго контролируемых условиях измерений.

Эластические деформации, осуществляемые перестройкой сегментов, приводят к перегруппировке многообразных элементов структуры, скорость которой зависит от релаксационных свойств эластомера. Варьирование параметров нагружения (температуры, скорости (частоты), величины деформации (или напряжения)) дает возможность оценить реакцию материала на внешнее воздействие по характеру изменений вязкоупругих свойств. Из этого следует, что вариация показателей механических свойств эластомеров в сопоставлении с их сопротивлением деформированию может служить источником информации об особенностях строения вулканизатов.

Объекты и методы исследования

Изменения разброса характеристик упругости пространственно-сплитых эластомеров прослеживали на ненаполненных вулканизатах натурального (НК), бутадиенстирольного (СКМС-10), полибутадиенового (СКД) и бутадиенинитрильного (СКН-18) каучуков. В состав этих вулканизатов входили 5 вес. ч. окиси цинка, 2 вес. ч. стеариновой кислоты на 100 вес. ч. каучука. Дозировку серы и N-циклогексилбензиазол-2-сульфенамида (сантоокюра) варьировали (табл. 1).

Вулканизованные образцы (143° , 50 мин.) подвергали термообработке при 120° в течение 1, 4 и 8 час.

Таблица 1

Параметры сеток ненаполненных вулканизаторов

| каучук | сера | сантокор | Исходные | | | | После термообработки при 120° | | | |
|---------|------|----------|----------|-----------|--|--|-------------------------------|-----------|--|--|
| | | | V_r | $V_a, \%$ | $(M'_c)^{-1} \cdot 10^{-5}, \text{моль}/\text{см}^3$ | | V_r | $V_a, \%$ | $(M'_c)^{-1} \cdot 10^{-5}, \text{моль}/\text{см}^3$ | |
| | | | | | $(M'_c)^{-1}$ | $\cdot 10^{-5}, \text{моль}/\text{см}^3$ | | | $(M'_c)^{-1}$ | $\cdot 10^{-5}, \text{моль}/\text{см}^3$ |
| НК | 1,0 | 0,1 | 0,109 | 69,5 | 3,82 | 0,113 | 64,5 | 4,15 | 0,129 | 62,1 |
| НК | 2,0 | 0,8 | 0,195 | 88,2 | 14,21 | 0,205 | 90,7 | 16,11 | 0,206 | 91,6 |
| НК | 3,0 | 1,2 | 0,216 | 92,6 | 18,42 | 0,218 | 92,6 | 18,84 | 0,237 | 96,55 |
| НК | 0,6 | 2,5 | 0,227 | 92,6 | 20,65 | 0,213 | 93,7 | 17,73 | 0,246 | 96,55 |
| НК | 0,3 | 6,0 | 0,212 | 91,6 | 17,54 | 0,205 | 89,8 | 16,11 | 0,249 | 97,3 |
| СКД | 2,0 | 0,8 | 0,209 | 93,7 | 17,80 | -- | -- | -- | 0,213 | 89,2 |
| СКМС-10 | 2,0 | 0,8 | 0,293 | 91,1 | 14,50 | -- | -- | -- | 0,225 | 98,2 |
| СКН-18 | 2,0 | 0,8 | 0,256 | 78,6 | 18,22 | -- | -- | -- | 0,193 | 39,8 |

Параметры структуры тетрафункциональных узлов вулканизаторов оценивали методами равновесного набухания и золь-гель анализа [8] *. При этом определяли равновесную степень набухания Q_∞ , долю полимера в набухшей системе V_r , число активных (несущих нагрузку) цепей сетки $(M'_c)^{-1}$, среднее число сшитых мономерных звеньев, приходящихся на одну молекулу (степень поперечного сшивания) γ , молекулярный вес отрезка цепи между узлами M_c , содержание золь-фракции S и долю активного материала вулканизационной сетки V_a .

С целью проверки правильности определений густоты сетки величины $(M'_c)^{-1}$ одновременно рассчитывали из константы упругого потенциала Муни – Ривлина C_1 [9]. Основные параметры сеток, изученных в работе вулканизаторов, приведены в табл. 1 и 2.

На гистерезисной машине, снабженной специальными приспособлениями [10], изучали температурно-частотные зависимости комплексного динамического модуля сдвига $G^x=f/\Phi_0 x$ (f – сила, x – смещение, Φ_0 – формфактор) и относительного гистерезиса φ при -40 – 105° в интервале частот $\omega=0,03$ – 30 гц . Температуру опыта поддерживали с точностью $\pm 1,5^\circ$. Амплитуда сдвиговых деформаций $\gamma_0 \approx 0,03$. В соответствии с данными Пейна [11] в этих пределах обеспечивается независимость вязкоупругих характеристик ненаполненных вулканизаторов от величины деформации.

Значения упругого модуля G' , модуля потерь G'' и угла сдвига фаз $\tg \delta$ рассчитывали из известных соотношений [12]

$$\tg \delta \approx \frac{4\varphi}{\sqrt{\pi^2(2-\varphi)^2 - 16\varphi^2}},$$

$$G' = G^x \cos \delta. \quad (1)$$

На основе принципа температурно-временного приведения [13] определяли вязкоупругие функции $(G_r', G_r'' \text{ и } \tg \delta_r)$ в области высокоэластического состояния и в переходной зоне.

* Пользуюсь случаем выразить благодарность А. С. Лыкину и И. М. Тунеклю (НИИ шинной промышленности), определившим параметры сеток вулканизаторов.

Все результаты измерений приводили к 23° . На рис. 1 показана схема определения минимальных значений G_r'' (точка A) и середины переходной зоны (точка M). Упругий модуль и модуль потерь в точке M определяли пересечением G_r' и G_r'' с перпендикуляром, опущенным из вершины пика $\operatorname{tg} \delta_r$.

Спектры времен релаксации $\lg H(\tau)$ рассчитывали тремя путями, сущность которых подробно изложена в монографии [13].

1. По методу Шварцля и Ставермана из G_r'' . В этом случае высота релаксационного спектра, т. е. разность между значениями G_r'' в точках M и A в первом приближении выражается уравнением

$$\Delta \lg H \approx \frac{G_m''}{G_A''}, \quad (2)$$

где G_m'' и G_A'' — модули потерь соответственно в точках M и A .

2. Из данных по G_r' на основе метода Вильямса и Ферри с использованием перфорированных карт.

3. Графическим дифференцированием функции релаксационного модуля $E(t)$ по правилу Алfreя — Доти.

Оценку разброса равновесного модуля упругости E_∞ и упругих констант C_1 производили с использованием электронных вычислительных машин. Поскольку результаты измерений E_∞ подчиняются нормальному закону распределения (при вероятности $p \geq 0,95$ и точности $\beta \leq 0,05$) [4], рассчитывали выборочное среднее \bar{X} , среднее квадратичное отклонение σ и коэффициент вариации χ . В каждом случае число измерений E_∞ составляло не менее 45. О связи между различными характеристиками свойств судили по величинам коэффициентов корреляции r [14].

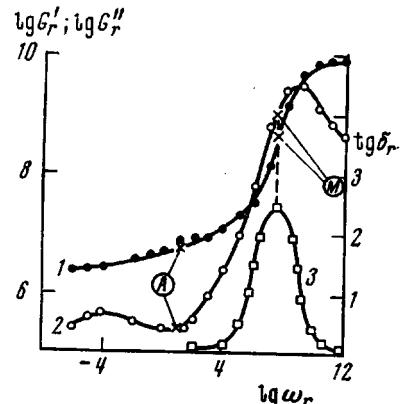


Рис. 1. Схема определения точек M и A для вулканизатов

Результаты и их обсуждение

Изменения вязкоупругих функций некоторых вулканизатов, различающихся параметрами вулканизационных сеток, представлены на рис. 2, 3. Упругий модуль монотонно возрастает во всем интервале частот приведения. До переходной зоны численные значения изменяются однозначно с $(M'_c)^{-1}$, получеными как из измерений равновесного набухания, так и расчетами из упругой константы C_1 . В области концентрации узлов $(M'_c)^{-1} \leq 23 \cdot 10^5$ моль/см³ коэффициент вариации G' , не превы-

Таблица 2

Параметры, характеризующие изменения вязкоупругих функций вулканизатов

| Вулканизат | $(M'_c)^{-1} \cdot 10^{-5}$ (моль/см ³), вычисленный из | | γ | lg ω при | | $\Delta \lg H$, вычисленный из | |
|------------|---|-------|----------|-----------------|-----------------|---------------------------------|--------|
| | C_1 | V_r | | $G_r' = G_M''$ | $G_r'' = G_A''$ | G_r'' | $E(t)$ |
| НК | 4,0! | 2,62 | 1,98 | 7,2 | 1,0 | 3,25 | — |
| | 4,96 | 4,15 | 3,01 | 6,8 | 0,5 | 2,65 | — |
| | 5,83 | 5,46 | 3,48 | 6,5 | 0,5 | 2,50 | 2,45 |
| | 14,96 | 14,31 | 9,63 | 6,0 | -1,0 | 0,95 | — |
| | 16,40 | 16,28 | 9,40 | 5,5 | -2,0 | 0,91 | 0,92 |
| | 19,87 | 20,65 | 14,27 | 5,0 | -2,5 | 1,05 | — |
| | 27,14 | 23,16 | 30,65 | 4,8 | -2,8 | 1,85 | — |
| СКМС-40 | 32,40 | 26,33 | 30,06 | 4,5 | -4,0 | 2,55 | 2,70 |
| | 14,83 | 14,31 | 9,31 | 6,0 | -2,5 | 0,92 | 0,97 |
| | 27,34 | 26,52 | 30,06 | 6,5 | -3,5 | 2,65 | 2,81 |
| СКД | 18,35 | 17,81 | 14,87 | 7,0 | -3,5 | 0,79 | 0,85 |
| | 20,74 | 20,22 | 11,61 | 7,5 | -4,0 | 0,82 | 1,00 |
| СКН-18 | 19,02 | 18,23 | 8,75 | 3,8 | -2,0 | 1,11 | 1,05 |
| | 20,05 | 18,09 | 11,50 | 8,5 | -2,0 | 1,22 | 1,13 |

шает 0,15. У вулканизатов с густыми сетками он достигает 0,25–0,3. В середине переходной зоны кривые G' , расходятся веером, вновь сближаясь при ω_r , эквивалентной температуре стеклования T_c . (В данном случае T_c оценивается по максимуму угла сдвига фаз.) С уменьшением густоты вулканизационной сетки максимум $\operatorname{tg} \delta$ в соответствии с представлениями теории высокоэластичности [11, 15] смещается в сторону высоких частот нагружения. Независимо от типа вулканизата при $T < T_c$ $G_r'' = 10^{10}$ дин/см². Так как скорость подъема G_r' и

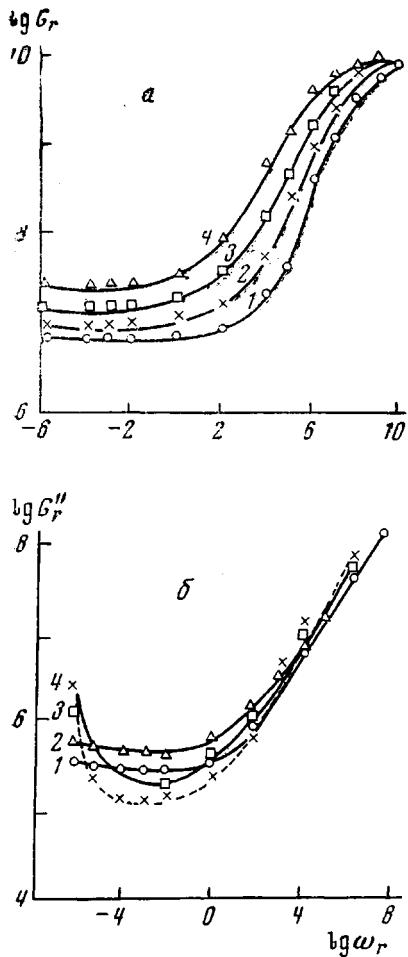


Рис. 2

Рис. 2. Приведенные зависимости G_r' (а) и G_r'' (б) от частоты для вулканизатов НК при $(M_c')^{-1} \cdot 10^{-5} = 5,46$ (1); 16,28 (2); 23,16 (3) и 26,33 моль/см³ (4)

Рис. 3. Приведенные зависимости G_r' (а) и G_r'' (б) от частоты для вулканизатов СКМС (1, 4), СКД (2) и СКН-18 (3) с $(M_c')^{-1} \cdot 10^{-5} = 26,52$ (1); 20,22 (2); 18,23 (3) и 14,31 моль/см³ (4)

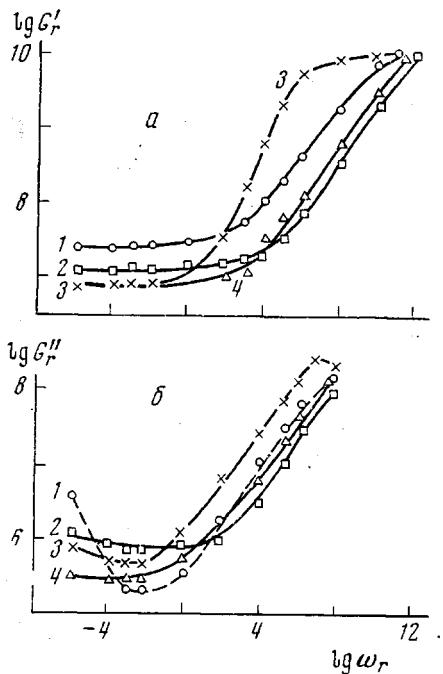


Рис. 3

G_r'' зависит от T_c , то $G_r' = G_M'$ реализуется в интервале трех временных порядков (табл. 2).

Функция G_r'' немонотонна. В отличие от данных Пейна [11] модуль потерь вулканизатов имеет экстремумы в интервале частот $-4,0 \leq \omega_r \leq 1,0$ (рис. 2, б и 3, б). В переходной зоне модуль потерь растет быстрее, чем упругий модуль. При приближении к частотам, эквивалентным T_c , G_r'' проходит через максимум, расположенный правее максимума угла сдвига фаз. Высота максимума G_r'' практически не зависит от $(M_c')^{-1}$, но его положение связано с T_c . В связи с этим максимум модуля потерь вулканизата СКН-18 расположен левее, чем у вулканизатов, изготовленных из более морозостойких каучуков СКС-10 и СКД (рис. 3, б). У вулканизатов

с редкими сетками (малые $(M'_c)^{-1}$) максимум G''_r смещен вправо по оси ω_r .

Область высокоэластического состояния простирается тем шире, чем меньше степень поперечного спивания γ . В первом приближении $H \approx 2 \cdot \varphi''/\pi$ [13]. Поэтому для спектров времен релаксации в области плато также характерны немонотонные изменения, особенно выраженные у вулканизатов с редкими ($(M'_c)^{-1} \leq 3,62 \cdot 10^5$ моль/см³) и густыми ($(M'_c)^{-1} \geq 23,36$ моль/см³) сетками. Наличие минимумов и максимумов

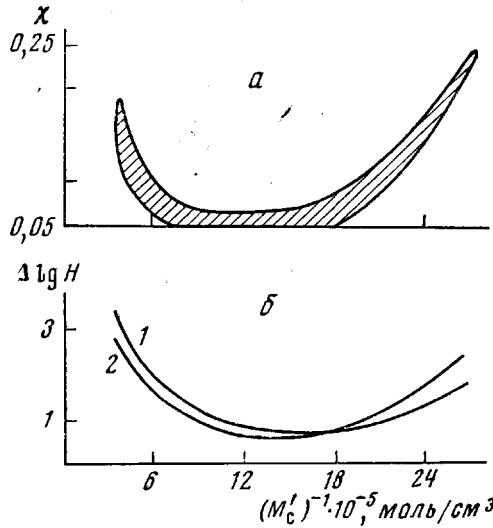


Рис. 4

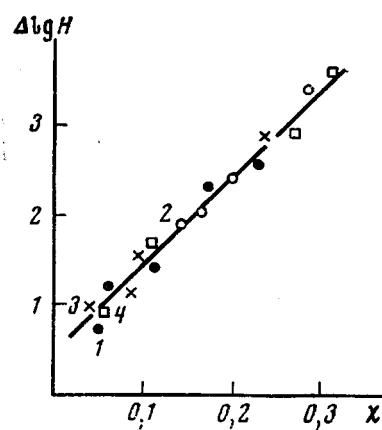


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость χ (а) и $\Delta \lg H$ (б) от $(M'_c)^{-1}$, вычисленная из G_r' (1) и G_r'' (2)

Рис. 5. Зависимость $\Delta \lg H$ от χ для НК (1); СКН-18 (2); СКД (3) и СКС-10 (4)

в зоне плато на кривых $\lg H(\tau)$ и для наполненных резин различных составов отмечалось ранее [16].

На рис. 4 и в табл. 2 приведены зависимости $\Delta \lg H - (M'_c)^{-1}$ всех вулканизатов. Из сопоставления кривых 1 и 2 рис. 4, б следует, что в области редких ($(M'_c)^{-1} \leq 3 \cdot 10^5$ моль/см³) и густых сеток ($(M'_c)^{-1} > 23 \cdot 10^5$ моль/см³) $\Delta \lg H = 2,5-3,3$. В вулканизатах с промежуточными концентрациями эластических цепей $\Delta \lg H \leq 1,05$.

Кроме того, $\Delta \lg H$ определяли из измерений релаксации напряжения при 23° и 130% относительного удлинения. Результаты этих расчетов приведены в последнем столбце табл. 2 и сопоставлены с $\Delta \lg H$, полученными из G_r'' . Немонотонность зависимостей $\Delta \lg H - (M'_c)^{-1}$ сохраняется и в этом случае; расхождения в значениях высот релаксационных спектров не превышают 0,15 единиц логарифмической шкалы.

Статистическая обработка данных E_∞ также приводит к немонотонным изменениям вариационных коэффициентов в зависимости от $(M'_c)^{-1}$. Минимальные, мало изменяющиеся величины χ имеют вулканизаты с концентрацией активных цепей в пределах $3 \cdot 10^5 \leq (M'_c)^{-1} \leq 23 \cdot 10^5$ моль/см³ (заштрихованная область рис. 4, а). В более редких, как и более густых сетках коэффициент вариации оказывается в два — четыре раза выше.

Интервал усредненных времен релаксации, соответствующих минимуму модуля потерь (рис. 2, б и 3, б), составляет $10^{-1}-10^4$ сек. Согласно [2, 3] такие τ обусловлены перегруппировкой элементов надмолекулярных

структур типа микроблоков или микропачек. Их размеры могут быть приближенно оценены из соотношения Александрова – Гуревича – Лазуркина [15]

$$\tau = B \exp \frac{U - b\sigma}{kT}, \quad (3)$$

где B – предэкспоненциальный множитель, характеризующий время жизни элементов структуры; U – энергия активации процесса перестройки; σ – напряжение, $\sigma \approx G' \gamma_0$; b – объем релаксирующего элемента структуры; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Для каждого релаксирующего комплекса (при $\sigma = \text{const}$ и $T = \text{const}$) величины τ_i определяются их размерами b_i , а также коэффициентами B_i . Поэтому очевидно, что совокупность времени перестройки, выражаящейся в значениях релаксационных спектров, находится в связи с характеристиками рассеивания размеров структурных элементов.

Энергия активации перегруппировки элементов структуры ненаполненных вулканизатов в высокоэластическом состоянии сравнительно мала (~ 18 ккал/моль) [3]. Четко разграничить размеры релаксирующих элементов структуры с $b = 10^{-17} - 10^{-21}$ см³ не представляется возможным. Отклонения от средних значений объемов как и время жизни микроблоков (микропачек) оказываются различными для каждого эластомера. По данным Бартенева и Лялиной [2] величины B_i надмолекулярных структур для вулканизатов СКС-30, СКД и НК отличаются друг от друга более чем на два – три временных порядка. Размеры элементов структуры (начиная от сегмента и завершая блоками-ассоциатами) отличаются друг от друга весьма существенно. Поэтому различия в скоростях их перегруппировок, оцениваемых по выражению (3), будут достигать сотен и тысяч раз.

Общепринятые представления [2, 3, 11] о движении сегментов дополняются развивающимися Кабановым [7] соображениями о релаксационных процессах в жесткоцепных полимерах в связи с существованием в них дефектов.

Обсуждая закономерности изменения вязкоупругих функций в зависимости от плотности (густоты) спшивания, отметим следующее. Вероятность образования захлестов и переплетений у вулканизатов с густыми сетками ($(M'_c)^{-1} \geq 23 \cdot 10^5$ моль/см³, $V_a \rightarrow 100\%$) в связи с формированием микрообластей, связанных друг с другом короткими цепями, мала. Неоднородность строения, ответственная за высокий разброс характеристик вулканизатов этого типа, очевидно, обусловлена модификацией вулканизационных сеток [8] и образованием ассоциатов полисульфидных связей [17], чередующихся с неупорядоченными микрообластями. Поэтому в таких системах имеет место и высокое рассеивание E_∞ и относительно большие $\Delta \lg H$.

В случае редких сеток ($(M'_c)^{-1} \leq 3 \cdot 10^5$ моль/см³) степень спшивания мала и $V_a \sim 80\%$. Из-за больших расстояний между поперечными химическими связями и наличия «хвостов» [8] возможно формирование различных структурных комплексов, времена перестроек которых существенно отличны друг от друга. Следовательно, в вулканизатах с редкими сетками создаются благоприятные условия для существования различных элементов структуры, связанных друг с другом посредством отрезков свободных макромолекул и сеткой узлов, образованных захлестами и переплетениями. Число таких узлов в зоне плато слабо зависит от температуры [18]. Скорость нагружения, особенно в середине переходной зоны, оказывает существенное влияние на вязкоупругие свойства полимера. Наибольшие отличия в значениях G'_r вулканизатов с различными $(M'_c)^{-1}$ имеют место именно в интервале $\omega_r = 10^{-1} - 10^4$ сек⁻¹.

Таким образом, высокий разброс характеристик упругости и $\Delta \lg H \approx 3$

вулканизатов с малыми $(M_c') обусловлен, в первую очередь, большими различиями во временах перегруппировок отдельных элементов структуры.$

В вулканизатах с концентрациями эластически эффективных цепей $((M_c')^{-1} \approx 3-23 \cdot 10^5 \text{ моль}/\text{см}^3)$ наблюдаются минимальные значения $\Delta \lg H$. По-видимому, преобладающее большинство элементов структуры в таких системах характеризуется близкими скоростями перегруппировок. Поэтому и вариационные коэффициенты рассеивания характеристик упругости и отклонения в значениях высот релаксационных спектров, полученных из обеих составляющих комплексного модуля сдвига (G_r' и G_r''), минимальны.

Сходное расположение кривых $\Delta \lg H$ и вариационных коэффициентов χ в зависимости от числа эластически активных цепей сетки M_c' свидетельствует (рис. 4) об однозначности изменений вязкоупругих функций и разброса характеристик упругости серных вулканизатов. Коэффициенты корреляции между $\Delta \lg H$ и χ , рассчитанные из уравнений регрессии [14], составляют $0,6 \leq \tilde{r} \leq 0,85$. Высокие значения \tilde{r} подтверждают справедливость высказанных предположений о связи релаксационных свойств и неоднородности структуры полимера [19]. Линейная зависимость $\Delta \lg H(\chi)$ (рис. 5) позволяет судить о разбросе характеристик упругости по закономерностям изменения вязкоупругих функций вулканизата.

Обсужденные выше результаты измерений находятся в соответствии с опубликованными ранее данными по релаксационным спектрам резин других типов [16], кинетическим закономерностям набухания [20] и соотношению констант упругого потенциала резины [21]. Поэтому суждение о рассеивании характеристик упругости вулканизатов может быть получено в результате изучения их реологии.

Научно-исследовательский институт
железнодорожного транспорта

Поступила в редакцию
20 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967; В. А. Каргин, З. Я. Берестева, В. Г. Калашникова, Успехи химии, 36, 1960, 203.
2. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 368, 922, 1970.
3. Г. Н. Бартенев, А. М. Кучерский, Высокомолек. соед., A12, 794, 1970; Коллоидн. ж., 32, 31, 1970.
4. Л. Е. Виницкий, В. Г. Эпштейн, Труды Международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 180.
5. Л. С. Присс, Каучук и резина, 1970, № 4, 55.
6. S. D. Gehman, Rubber. Chem. and Technol., 40, 532, 1967; 42, 659, 1969; 43, 82, 1970; A. N. Gent, D. A. Tompkins, Rubber Chem. and Technol., 43, 873, 1970.
7. В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 195, 402, 1970.
8. Сб. Пневматические шины, под ред. В. Ф. Евстратова, «Химия», 1969, стр. 214; З. Н. Тарасова, В. А. Догадкин, там же, стр. 243.
9. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
10. Л. Б. Беликов, Л. Е. Виницкий, Заводск. лаб., 33, 769, 1967; Каучук и резина, 1968, № 7, 42.
11. A. R. Payne, R. Scott, Engineering Design with Rubber, London, 1960; A. P. Пэйн, Усиление эластомеров, «Химия», 1968, стр. 73.
12. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Каучук и резина, 1960, № 8, 18; Докл. АН СССР, 154, 661, 1964.
13. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1951.
14. А. М. Длин, Математическая статистика в технике, «Советская наука», 1951.
15. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
16. В. Г. Эпштейн, Л. Е. Виницкий, Л. Г. Евсеева, Механика полимеров, 1969, 916; ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 471, 1970; Авт. свид., 255631, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 33.
17. А. А. Донцов, З. Н. Тарасова, Б. Н. Анфимов, И. Д. Ходжаева, Докл. АН СССР, 213, 653, 1973.
18. Г. В. Виноградов, Е. А. Дзюра, А. Я. Малкин, Инженерно-физический ж., 18, 965, 1970; Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, А. Я. Малкин, Е. А. Дзюра, Пласт. массы, 1971, № 5, 11; Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, А. И. Исаев, Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 73.
19. Ю. В. Зеленев, Диссертация, 1971.
20. Л. Е. Виницкий, М. П. Литовченко, Труды Всесоюзного научно-исследовательского института железнодорожного транспорта, вып. 488, 1973, стр. 47.
21. Л. Е. Виницкий, А. Н. Костылева, Каучук и резина, 1972, № 8, 40.