

УДК 541.64:661.666.4

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛОЖНОЭФИРНОГО  
УРЕТАНОВОГО КАУЧУКА С САЖЕЙ ПМ-70**

***В. П. Дорожкин, В. И. Кимельблат,  
Ю. О. Аверко-Антонович***

Исследована зависимость числа слабых физических связей, существующих между макроцепями сложноэфирного уретанового каучука и частицами сажи, от режима вулканизации и содержания сажи ПМ-70 в резиновой смеси. Показано, что доля физических связей в общем числе сцеплений каучук — сажа составляет  $\sim 36\%$ . Энергия активации образования химической связи каучук — сажа — каучук, в предположении последовательно — параллельно механизма, равна  $29,4 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$ .

При рассмотрении свойств наполненных систем обычно считают, что между макромолекулами каучука и частицами усиливающего наполнителя существуют различающиеся по прочности химические и физические связи. Очевидно, что каждый тип таких взаимодействий вносит свой вклад в общую плотность поперечных связей, хотя о количественной мере этого влияния существуют различные мнения и теории [1, 2].

Если для наполненного вулканизата известна эффективная плотность цепей сетки  $v_e$ , то, используя теорию Бики [1] (одну из наиболее признанных), можно установить величину площади поверхности наполнителя  $s$ , приходящуюся на один узел сетки, образованный за счет взаимодействия наполнителя с эластомером. При этом делается допущение, что в присутствии наполнителя реакции вулканизации эластомера протекают так же, как и в ненаполненной смеси. Основываясь на этой теории, нами была предпринята попытка для системы сложноэфирный уретановый каучук — сажа ПМ-70 количественно оценить величины  $s$ , обусловленные химическими и слабыми физическими связями между каучуком и наполнителем.

**Экспериментальная часть**

Сложноэфирный уретановый каучук синтезировали взаимодействием толуилендиизоцианата (смесь 2,4- и 2,6-изомеров в соотношении 80 : 20) со смесью полиэтиленгликольдиципината ( $M_n=1800$ ), полидиэтиленгликольдиципината ( $M_n=1700$ ) и  $\alpha$ -моноаллилового эфира глицерина. Низкомолекулярные вещества очищали перегонкой в вакууме, полиэфиры перед использованием тщательно высушивали. Мольное соотношение полиэфиров составляло 1 : 1, функциональных групп NCO : OH = 1,02 : 1,00. Ненасыщенный диол вводили в количестве, обеспечивающем получение каучука, содержащего одну ненасыщенную группу на участок полимерной цепи со средним молекулярным весом 6000.

Полученный каучук (пластичность по Карреру 0,35;  $M_n=60\,000$ ) смешивали на лабораторных вальцах с *n*-трет.бутилфенолоформальдегидной смолой (смола 1001), сульфохлорированным полизтиленом и сажей ПМ-70. Вулканизацию проводили в прессе в различных условиях. Эффективную плотность цепей сетки определяли по величине равновесного модуля с использованием уравнения Муни — Ривлина [3] согласно методике [4].

Эксперименты по изучению зависимости плотности цепей сетки в сухих и набухших в толуоле образцах от дозировки смолы 1001 ( $X_1$ ), температуры ( $X_2$ ) и про-

должительности ( $X_3$ ) вулканизации и количества введенной в смесь сажи ПМ-70 ( $X_4$ ) планировали методом ротатабельного композиционного плана. Обсчет экспериментальных данных проводили на ЭВМ «Одра-1204» по программе ST-9.

### Результаты и их обсуждение

Полученные математические уравнения имеют следующий вид:  
до набухания в толуоле

$$v_e \cdot 10^4 = 4,36 + 0,99X_2 + 0,55X_3 + 1,38X_4 + 0,21X_2^2 + 0,53X_2X_4 \quad (1)$$

после набухания до состояния равновесия

$$v_e \cdot 10^4 = 3,82 + 1,04X_2 + 0,66X_3 + 0,7X_4 + 0,21X_2^2 - 0,09X_3^2 - 0,18X_4^2 \quad (2)$$

Переменные подставляются в уравнении (1) и (2) в относительных единицах планирования, изменяющихся от 2,0 до -2,0. Ниже приведены нулевые уровни и величины шагов варьирования переменных факторов.

Переменный фактор	$X_1$ , вес. ч.	$X_2$ , °C	$X_3$ , мин.	$X_4$ , вес. ч.
Нулевой уровень плана	8,5	150	50	40
Шаг варьирования	1,75	10	22	15

Из приведенных уравнений следует, что варьирование в составе резиновой смеси количества смолы 1001 в пределах (5–12 вес.ч.) 100 вес.ч. каучука не влияет на плотность поперечных связей в сухих и набухших образцах, что свидетельствует об избыточном содержании вулканизующего агента в системе.

Уравнение (1) характеризует суммарное число физических и химических поперечных связей следующих типов: 1–1 – слабые физические связи между макромолекулами каучука и между активными центрами сажи и макромолекулами каучука; 2–2 – более сильные физические связи такого же типа; 3–3 – химические поперечные связи, возникающие за счет взаимодействия смолы 1001 с уретановым каучуком; 4–4 – химические связи между активными центрами сажи и макромолекулами каучука.

Уравнение (2) описывает число поперечных связей, оставшихся после набухания в толуоле. По-видимому, набухание вулканизата в толуоле приводит к полному разрушению связей типа 1–1 и частичному 2–2 [5]. Тогда, если из уравнения (1) вычесть уравнение (2), то полученное выражение будет характеризовать число относительно слабых поперечных связей наполненного вулканизата

$$\Delta v_e \cdot 10^4 = 0,54 - 0,05X_2 - 0,11X_3 + 0,68X_4 + 0,5X_2X_4 + 0,18X_2^2 + 0,09X_3^2 \quad (3)$$

На рис. 1 и 2 показаны контурные кривые зависимости  $v_e \cdot 10^4$  по уравнениям (1)–(3) от температуры вулканизации и содержания сажи при постоянной продолжительности вулканизации (50 мин.). Из этих рисунков видно, что повышение температуры вулканизации приводит к увеличению числа связей типа 3–3 и 4–4 за счет возрастания скорости химических процессов, приводящих к образованию этих связей. Одновременно существенно снижается число слабых физических связей в результате: 1) уменьшения числа полярных уретановых групп, активно участвующих в образовании физических связей, вследствие увеличения скорости расходования их на образование «истинной» вулканизационной сетки и 2) смещения динамического процесса образования – разрушение слабых физических связей в сторону разрушения при повышении температуры. Следует отметить, что такое влияние температуры на слабые поперечные связи наблюдается только до содержания сажи 40 вес.ч.

Влияние количества сажи (рис. 1) аналогично влиянию температуры: увеличение содержания сажи в составе резиновой смеси способствует возрастанию плотности поперечных связей и в сухих и в набухших образцах. Ренер считает [2], что число участков макроцепи полимера, способных

образовывать связи с поверхностью сажи, значительно больше числа активных центров на поверхности наполнителя. Если это так, то увеличение содержания сажи в системе при постоянной температуре вулканизации должно приводить к повышению числа связей типа 4-4, что и обуславливает наблюдаемые закономерности. Влияние сажи на количество слабых физических связей более сложно. Так, введение сажи в резиновую смесь до 40 вес.ч. снижает плотность поперечных связей такого типа. По-видимому, это связано с процессом разрушения физических связей, существующих между макроцепями уретанового каучука, при введении в него наполнителя. Дальнейшее увеличение содержания сажи приводит к образова-

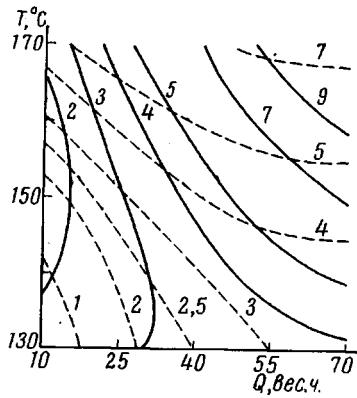


Рис. 1

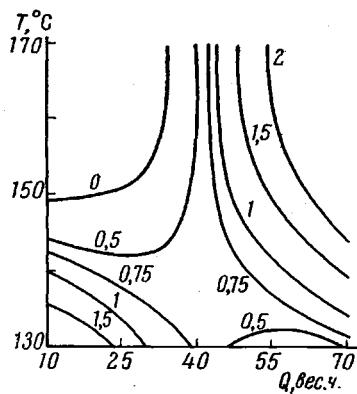


Рис. 2

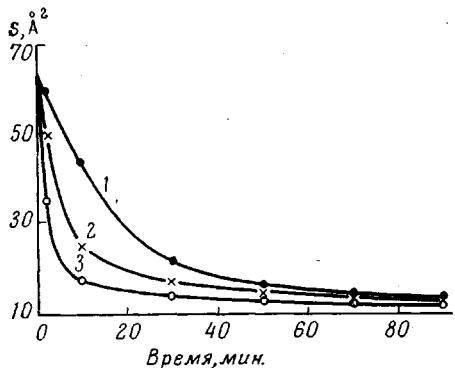


Рис. 3

нию сажевых структур, определенным образом влияющих на увеличение плотности поперечных связей, распадающихся при набухании.

По уравнению Бики

$$v_e = v_0 v_1 + \beta v_2 \quad (4)$$

(где  $v_0$  — значение плотности связей для ненаполненной смеси;  $v_1$  — объемная доля каучука в наполненном вулканизате;  $v_2$  — объемная доля наполнителя;  $\beta = S/s$  — коэффициент пропорциональности;  $S$  — поверхность единицы объема наполнителя) было подсчитано изменение во времени величины  $s$ , происходящее вследствие появления прочных поперечных связей (уравнение (2)).

На рис. 3 показаны кинетические кривые изменения  $s$  при различных температурах, по которым можно видеть, что  $s$  меняется от 65 до 11 Å<sup>2</sup>, причем в исследованном интервале температур наиболее быстрое образование химических связей каучук — сажа протекает в первые 10 мин.

Мы предположили для этого случая следующую кинетическую схему образования поперечной связи каучук – сажа – каучук ( $K-C-K$ ). Вначале образуется одна связь каучук–сажа ( $K-C$ )



Затем на поверхности этой же частицы сажи образуется вторая такая же связь



Следовательно, предполагается последовательно-параллельный механизм образования поперечной связи  $K-C-K$ . По всей вероятности, значения констант  $k_0$  и  $k_1$  близки, так как реакции (5) и (6) идентичны. Тримолекулярный механизм образования связи  $K-C-K$ , по-видимому, менее вероятен, чем предполагаемая выше кинетическая схема.

При учете сделанного Ренёром предположения, что  $[K]_0/[C]_0 \gg 1$  окончательное уравнение кинетической кривой для С будет иметь следующий вид:

$$\tau \cdot k_0 [K]_0 = -\ln [C]/[C]_0, \quad (7)$$

где  $k_0$  – константа скорости реакции (5);  $[K]_0$  – начальная концентрация участков макроцепей каучука, способных образовывать связи с поверхностью сажи;  $[C]_0$  – начальная концентрация активных центров сажи.

Из уравнений материального баланса последовательно-параллельной реакции образования  $K-C-K$  следует, что

$$\frac{[K-C-K]}{[C]_0} = 1 - \frac{[C]}{[C]_0} - \frac{[K-C]}{[C]_0}, \quad (8)$$

причем

$$\frac{[K-C]}{[C]_0} = \frac{1}{\frac{k_0}{k_1} - 1} \left\{ \frac{[C]}{[C]_0} - \left( \frac{[C]}{[C]_0} \right)^{\frac{k_0}{k_1}} \right\}. \quad (9)$$

Найдя

$$\lim_{\frac{k_0}{k_1} \rightarrow 1} \frac{[K-C]}{[C]_0} = - \frac{[C]}{[C]_0} \ln \frac{[C]}{[C]_0}$$

и подставляя в уравнение (8), получаем

$$[K-C-K] = [C]_0 \left\{ 1 - \frac{[C]}{[C]_0} \left[ 1 - \ln \frac{[C]}{[C]_0} \right] \right\} \quad (10)$$

Вычислив из уравнения (7) кажущуюся константу скорости реакции образования связи  $K-C$   $k_0 [K]_0 = k'$  и построив зависимость  $\lg k' - \frac{10^3}{T, ^\circ K}$ ,

находим энергию активации связей  $K-C$ , которая оказалась равной  $29,4 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$ . Такая величина энергии активации свидетельствует об образовании преимущественно химических связей  $K-C-K$ .

Теория Бики позволяет, зная плотность ненабухших в растворителе наполненных активным наполнителем каучуковых вулканизатов, рассчитать плотность поперечных связей, образованных «истинной» вулканизацией. По уравнению (4) можно рассчитать число поперечных связей 3–3, образованных «истинной» вулканизацией.

Из рис. 4 видно, что в изученных условиях вулканизации теоретические значения плотности сетки «истинной» вулканизации хорошо укладываются на прямую, что свидетельствует о нулевом порядке реакции вулканизации уретанового каучука алкилфенолоформальдегидной смолой. Нулевой порядок обусловлен избыточной концентрацией реакционноспособных групп каучука и смолы 1001 по сравнению с их числом, необходимым для достижения данных плотностей поперечных связей 3–3.

Экспериментально найденные зависимости плотности поперечных связей 3–3 от продолжительности вулканизации также оказываются линейными. Такое совпадение теоретических и экспериментальных значений свидетельствует о применимости теории Бики в данном случае. Численные значения плотности поперечных связей 3–3 от времени вулканизации можно получить, используя кинетические кривые по К–С–К (уравнение (10) и уравнение (2)), так как уравнение (10) описывает только плотность связей К–С–К, а уравнение (2) – плотность связей К–С–К+ +3–3. Сравнение этих значений (рис. 4) с величинами, рассчитанными по уравнению Бики, показывает довольно хорошее их совпадение при 150–160° и несколько худшее – при 130–140°.

Рис. 4. Зависимость плотности поперечных связей «истинной» вулканизации от времени вулканизации, полученная по уравнению Бики (1–4) и на основании уравнений (2) и (10) (1'–4') при 130 (1, 1'); 140 (2, 2'); 150 (3, 3') и 160° (4, 4')

+3–3. Сравнение этих значений (рис. 4) с величинами, рассчитанными по уравнению Бики, показывает довольно хорошее их совпадение при 150–160° и несколько худшее – при 130–140°.

Энергия активации «истинной» вулканизации примерно равна для всех случаев и составляет  $14 \pm 0,8$  ккал/моль.

Уравнение Бики можно использовать и для подсчета величины  $s$ , приходящейся на одну слабую физическую связь К–С. Для этого нужно использовать уравнение (1) и рассчитанные данные по  $s$  сравнить с кинетическими кривыми (рис. 3). В случае химического взаимодействия К–С  $s = 11 \text{ \AA}^2$ ; в случае суммарного физико-химического взаимодействия  $s = -7 \text{ \AA}^2$ . Отсюда, максимальное суммарное число сцеплений на 1 см<sup>2</sup> поверхности сажи составляет  $9,1 \cdot 10^{14}$ , а физических  $5,2 \cdot 10^{14}$ . Следовательно, доля физических связей в общем числе сцеплений К–С составляет ~36%.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
12 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bueche, J. Polymer Sci., 25, 139, 1957.
2. Дж. Краус, Усиление эластомеров, «Химия», 1968, стр. 141.
3. M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582, 1940.
4. А. А. Мухутдинов, Ю. О. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Т. З. Мухутдинова, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1971, вып. 8, стр. 115.
5. В. П. Дорожкин, Диссертация, 1972.