

УДК 541.64 : 539.2

**О СТРУКТУРЕ ЕДИНОЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ
ПРИ ГЕТЕРОГЕННОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ**

Донцов А. А., Канаузова А. А., Алаичев В. А.

Обсуждена общая схема формирования единой трехмерной сетки при гетерогенной вулканизации эластомеров непредельными соединениями. Предполагается, что вначале образуется ориентационный слой полимера на границе раздела с дисперсными частицами вулканизующего агента, причем адсорбированные макромолекулы располагаются у поверхности в виде складчатых структур. Сшивание осуществляется в результате химического взаимодействия вулканизующего агента с вершинами некоторых петель адсорбированных макромолекул. Формирование единой пространственной сетки происходит, когда звенья одной макромолекулы в складчатой структуре взаимодействуют с различными частицами вулканизующего агента. Наряду с образованием гетерогенной сетки в некоторой степени происходит химическое соединение цепей друг с другом, обусловленное реакциями растворенной перекиси.

Известно, что вулканизацию эластомеров можно осуществлять как гетерогенный процесс, протекающий на границе раздела каучука с микрочастицами вулканизующего агента коллоидного размера [1]. Результатом этой реакции, локализованной в отдельных микрообъемах системы, является, как и при гомогенном спивании, единая пространственная сетка, включающая практически все макромолекулы (количество золя в оптимальных ненаполненных вулканизатах не превышает 2–3%). Если для гомогенной вулканизации соединение большинства молекул в единую трехмерную сетку представляется естественным, то в случае гетерогенной реакции этот факт нуждается в обосновании. В данной работе предпринимается попытка объяснить это явление.

В качестве основных объектов исследования использованы вулканизаты, полученные на основе бутадиен-стирольного (СКМС-30АРК), этилен-пропиленового (СКЭПТ), бутадиен-нитрильных (СКН-26 и СКН-50) каучуков и полибутадиена с метакрилатом магния (МАМ) (вулканизаты с гетерогенной сеткой), и перекисные вулканизаты, которые рассматривались как гомогенные сетки.

Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах и нагревали в электропрессе при $160 \pm 2^\circ$.

Прочностные и релаксационные свойства вулканизатов изучали на разрывной машине «Инстрон» в диапазоне температур 20–175° при скоростях движения захватов в пределах 0,1–100 см/мин. Расчет параметров прочности проведен в соответствии с методом, описанным в [2].

Спектры времен релаксации рассчитывали по кинетическим кривым релаксации напряжения при 25° по методике [3]. Константы эластичности C_1 и C_2 определяли путем графического решения уравнения Муни — Ривлина [4] для ненабухших солевых и перекисных вулканизатов и после обработки вулканизатов с МАМ смесью дихлоруксусной кислоты с ДМФ.

Определение содержания золь-фракции (S) в вулканизатах проводили по формуле $S = (P_a - P_b) / (P_a f)$, где P_a — вес образца после экстракции ацетоном. P_b — вес образца после экстракции бензолом при 20° в течение 18 час. в инертной среде, f — доля каучуковой фракции в объеме вулканизата.

Густоту сетки вулканизатов определяли по максимуму набухания образца в хорошем растворителе (m -ксилоле для СКМС-30АРК и СКЭПТ и хлороформе для бутадиен-нитрильных каучуков). Расчет проводили по уравнению Флори — Ренера [5], выведенному для статистических сеток. Правомерность распространения этого метода на гетерогенные сетки подтверждается результатами определения концентра-

ции поперечных связей двумя независимыми методами. Так, для вулканизата СКМС-30АРК с 20 вес. ч. МАМ и 0,8 вес. ч. перекиси дикумила (ПДК) методом равновесного набухания нашли, что на 1 см² поверхности дисперсных частиц полиметакрилата магния (ПМАМ) приходится 7,14·10¹³ связей. По данным [6] о степени полимеризации МАМ при вулканизации (88,4%), количестве привитого полимера (62,9%), молекулярной массе ПМАМ (900) и размере частиц последнего (160 Å) нашли величину 6,03·10¹³ связей/см² поверхности. Учитывая степень точности определения молекулярной массы полисили и конверсии МАМ, разброс в 15% между этими величинами можно считать допустимым, а полученные значения одинаковыми.

Закономерности вулканизации эластомеров различными низкомолекулярными непредельными соединениями (солями и амидами непредельных кислот, цианэтилметакрилатом и др.) описаны ранее [1, 6, 7]. Было показано, что основным элементом вулканизационной структуры исследуемых вулканизатов с гетерогенной сеткой являются частицы дисперсной фазы размером 160–350 Å, состоящие из трехмерного полимера непредельного соединения и связанные с дисперсионной средой каучука химическими связями. Свойства вулканизатов зависят от размера, количества и внутреннего строения частиц дисперсной фазы, а также интенсивности взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой каучука.

Характерной особенностью структуры гетерогенных систем, состоящих из каучука и усиливающего наполнителя, является образование ориентированного слоя каучука на границе раздела с дисперсными частицами [8–10]. Учитывая, что в исследуемых вулканизатах химические межфазные связи обеспечивают интенсивное взаимодействие фаз, можно, исходя из общих соображений, допустить образование ориентированного слоя каучука и при гетерогенной вулканизации.

Это заключение подтверждается при изучении эластических свойств вулканизатов с гетерогенной вулканизационной структурой. Следствием присутствия твердой поверхности в эластомерной системе обычно является замедление релаксационных процессов и изменение спектра времен релаксации эластомера в граничном слое в сравнении с объемом эластомера [8–10].

Спектр времен релаксации при 25° вулканизатов СКМС-30АРК

Тип вулканизата	λ	Шкала времен, сек.			
		τ_1	τ_2	τ_3	$\tau_4 \cdot 10^{-3}$
Перекисный	1,4	41,5	—	5900	4,4
Солевой	1,4	10,2	—	10 200	4,4
»	3,0	80,4	470	1460	4,1
»	4,8	109	775	5540	6,0

Спектры времен релаксации, приведенные в таблице, показывают, что время, характеризующее процесс химической релаксации напряжения солевого (с МАМ) и перекисного вулканизатов, имеет один порядок ($\tau_4 = (4,1-6,0) \cdot 10^3$ сек.). Однако процессы, относящиеся к медленной стадии физической релаксации, в солевых вулканизатах протекают медленнее, указывая на протекание ориентационных процессов в пристенных слоях частиц вулканизационной структуры [8, 9].

Равновесные напряжения σ_∞ для различных степеней растяжения λ , вычисленные по кривой релаксации напряжения, представлены в виде кривых $\sigma_\infty - \lambda$ на рис. 1. Сравнение этих кривых наглядно демонстрирует увеличение деформируемости при переходе от перекисного к солевому вулканизату, хотя общая степень сшивания последнего заметно выше ($1/M_c$ возрастает от $1,57 \cdot 10^4$ до $3,32 \cdot 10^4$ моль/см³). Подобное явление возможно в случае слабого сшивания эластомерной среды микрогетерогенно-

го вулканизата и концентрирования поперечных связей на границе раздела фаз [1]. При построении кривых $\sigma_{\infty} - \lambda$ в координатах уравнения Муни — Ривлина видно (рис. 2), что если для перекисного вулканизата $C_2=0$ в соответствии со статистической теорией высокозластичности, то для солевого наблюдается значительное отклонение деформационной кривой от линейной зависимости. После введения поправки на присутствие дисперсных частиц [11] отклонения от линейности хотя и уменьшаются, но остаются значимыми. С учетом поправки Маллинса — Тобина величина $C_2 = 0,66 \text{ кГ/см}^2$ (при разбросе показателей $0,5-0,10 \text{ кГ/см}^2$). Отклонение материала от идеального гауссова поведения связано, очевидно (как и в саженаполненных вулканизатах [8, 12]), с уменьшением подвижности, т. е. ориентацией части сегментов макромолекул эластомера [8—10]. При

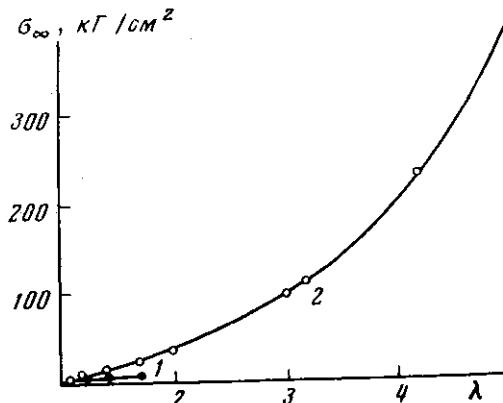


Рис. 1

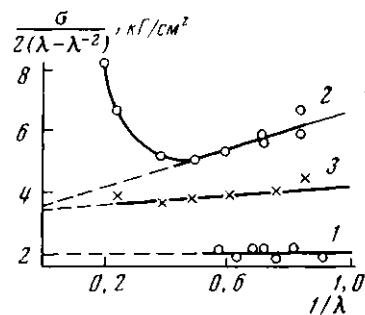


Рис. 2

Рис. 1. Кривые напряжение — растяжение вулканизатов СКМС-30АРК с 0,8 вес. ч. ПДК (1) и 20 вес. ч. МАМ (2), полученных в равновесных условиях деформирования
Рис. 2. Интерпретация деформационных кривых, полученных в равновесных условиях деформирования, в координатах уравнения Муни — Ривлина:

1 — перекисный вулканизат, 2, 3 — вулканизат с 20 вес. ч. МАМ (кривая 3 построена с учетом поправки Маллинса и Тобина)

больших λ для набухших солевых вулканизатов цис-полибутиадиена и бутидиен-нитрильного каучука (доля каучука в набухшей системе $v_s = 0,7-0,5$) также наблюдаются отклонения от линейности при построении деформационных кривых в координатах уравнения Муни — Ривлина (рис. 3). Для перекисных вулканизатов при аналогичной степени набухания отклонений от линейности не наблюдалось. После разрушения гетерогенных вулканизационных структур путем гидролитического превращения привитого трехмерного ПМАМ в полиметакриловую кислоту смесью дихлоруксусной кислоты с ДМФ [13], отклонения от линейности деформационных кривых солевых вулканизатов в координатах Муни — Ривлина исчезают и кривые имеют вид, характерный для перекисных вулканизатов с гомогенной сеткой. Это определенно указывает на то, что ориентационные эффекты имеют место в граничном слое между частицами дисперсной фазы и эластомерной средой.

Другим важным фактором является значительное увеличение константы C_1 по мере набухания солевых вулканизатов в хороших растворителях для каучука (рис. 3). Если для перекисных вулканизатов как цис-полибутиадиена, так и бутидиен-нитрильного каучука изменение константы C_1 , при набухании образцов не превышает $0,12 \text{ кГ/см}^2$ (не выходит за пределы 10% разброса), то в солевых вулканизатах цис-полибутиадиена увеличение C_1 при набухании до $v_s = 0,4-0,5$ составляет $0,55-1,1 \text{ кГ/см}^2$ ($40-155\%$) при абсолютном разбросе показаний $0,10-0,12 \text{ кГ/см}^2$ (рис. 4). В солевых вулканизатах (СКН) бутидиен-нитрильного каучука

увеличение C_1 при набухании наблюдается лишь в образцах, содержащих большие концентрации МАМ и зависит при этом от среды набухания. Так, при набухании в бензонитриле и ДМФ до $v_s=0,68-0,69$ наблюдается увеличение C_1 на 1,40 и 0,43 кГ/см² соответственно. После разрушения микрочастиц дисперсной фазы дихлоруксусной кислотой изменения C_1 при набухании не превышают 0,1-0,12 кГ/см², т. е. находятся в тех же пределах, которые характерны для перекисных вулканизатов. Значение $1/M_c$, определенное по величине C_1 ненабухших образцов, меньше значений $1/M_c$, найденных из предела набухания солевых вулканизатов в *m*-ксилоле. В то же время величины $1/M_c$, определенные по пределу набухания и по значению C_1 , набухших до $v_s=0,5-0,7$ вулканизатов, практически совпадают.

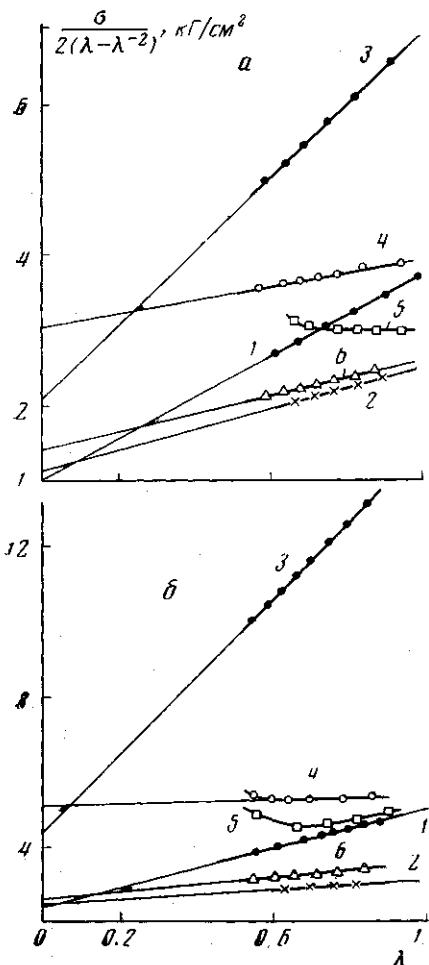


Рис. 3

Рис. 3. Графическое решение уравнения Муни — Ривлина для вулканизатов полиизобутидена (а) и бутадиен-нитрильного каучука (б) с ПДК (1, 2) и МАМ (3—6):

1, 3 — ненабухшие образцы ($v_s=1$); 2, 4—6 — после набухания в декалине (а) или ДМФ (б);
а — v_s 0,726 (2), 0,679 (4), 0,402 (5), 0,563 (6);
б — v_s 0,462 (2), 0,696 (4), 0,661 (5), 0,663 (6)

Рис. 4. Зависимость изменения константы C_1 от степени спшивания (объемной доли каучука в набухшем образце v_s) вулканизатов полиизобутидена, содержащих 10 (1), 20 (2) и 30 вес. ч. (3) МАМ и 0,3 вес. ч. ПДК; вулканизат с 1,0 вес. ч. ПДК (4); вулканизаты 1—3 после обработки смесью дихлоруксусной кислоты с ДМФ (5)

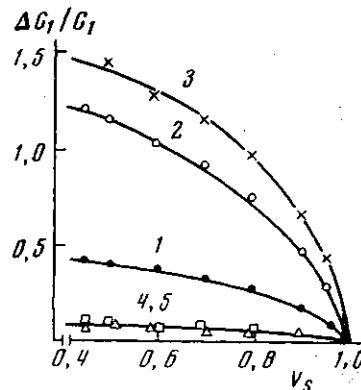


Рис. 4

Очевидно, что при набухании не происходит дополнительного спшивания в исследуемых вулканизатах. Кажущееся уменьшение значения C_1 при растяжении до $\lambda=2-3$ у «сухих» (не набухших в растворителе) образцов связано с меньшим нагружением отдельных цепей в результате перестройки ориентированной части каучука. В набухших образцах эти явления происходят до растяжения, а напряжения при деформации позволяют выявить физическую концентрацию активных цепей. О том, что в набухших вулканизатах нагружаются практический все активные цепи,

свидетельствует результат определения числа межфазных химических связей каучук — дисперсная частица двумя независимыми методами (см. выше).

На изменение структуры вулканизата при переходе от гомогенной к гетерогенной сетке указывает и анализ их прочностных характеристик [2, 14]. При близкой энергии активации разрушения U_0 перекисных и солевых вулканизатов СКМС-30АРК (35,9 и 22,6 ккал/моль соответственно) значения коэффициентов $\alpha\beta$ и L солевых вулканизатов на один десятичный порядок ниже, чем для перекисных вулканизатов с гомогенной сеткой. Так, величина $\alpha\beta$ (пропорциональна элементарному объему разрушения) уменьшается от 0,25 до 0,0714, а коэффициент $L = \alpha\beta/U_0$, характеризующий относительное снижение потенциального барьера разрушения под действием напряжения [2], уменьшается от $1,12 \cdot 10^{-2}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$ при изменении характера распределения поперечных связей (переходе от перекисных к солевым вулканизатам).

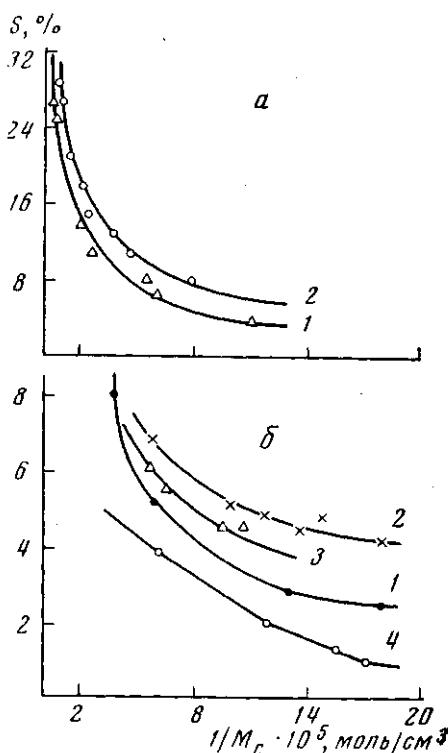


Рис. 5. Зависимость количества зольной фракции S от концентрации активных цепей для вулканизатов СКЭПТ (а) и СКМС-30АРК (б), полученных с ПДК (1), МАМ (2), $S+MBT+TMTD+ZnO$ (3), ЦЭМА с CdO (4)

7, 13], следует, что ориентация полимера в поверхностном слое сочетается с соединением большинства макромолекул эластомера с частицами гетерогенной вулканизационной структуры. Этот вывод позволяет связать закономерности формирования сетки при гетерогенной вулканизации с особенностями адсорбции полимера на твердой поверхности.

Современные представления об адсорбции отдельных макромолекул базируются на том, что в контакт с твердой поверхностью вступают небольшие участки цепи, и макромолекула распределяется на поверхности в виде деформированного клубка или складчатых структур, у которых адсорбированы только вершины петель, а сами петли простираются в эластическую среду [10].

Складчатые структуры образуются не только при адсорбции эластомеров на твердой поверхности. Указание на существование складчатых структур в блоке для эластомеров можно найти в работах Эндрюса по изучению кристаллизации [15] и Йеха по темнопольной микроскопии аморфных образцов натурального каучука [16]. На существование упорядоченных структур в эластомерах при температурах вулканизации указывают рентгенографические данные [17]. Размещения складчатых струк-

Эти данные определенно свидетельствуют об увеличении доли разрыва химических и уменьшении доли разрыва межмолекулярных связей в элементарном акте разрушения и дают основание считать, что в солевых вулканизатах разрушаются в сильной степени ориентированные макромолекулы, а гетерогенные вулканизационные структуры сохраняются до момента разрушения.

Из полученных данных, а также данных о том, что до 85—90% общего числа спивок локализовано на поверхности дисперсных частиц [1, 6,

тур макромолекул на твердой поверхности можно ожидать и на основе представления о складчато-фибрillярном строении каучука [18].

При гомогенной вулканизации перекись дикумила распределяется в основном в более рыхлых неупорядоченных областях, и в трехмерной сетке распределение поперечных связей является статистическим. В случае

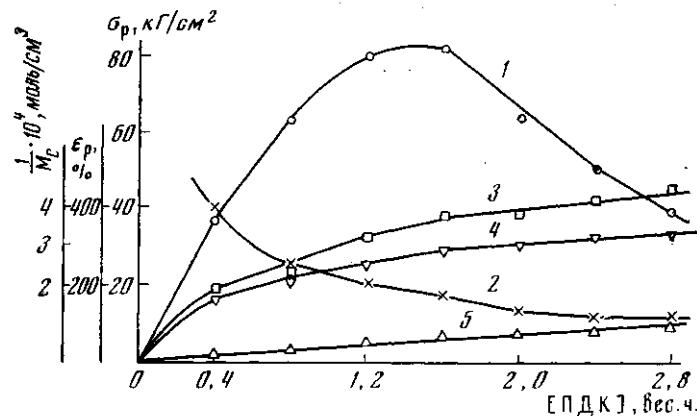


Рис. 6. Влияние концентрации ПДК на свойства вулканизатов СКМС-30АРК с 20 вес. ч. МАМ:

1 — сопротивление разрыву σ_p , 2 — относительное удлинение ϵ_p ,
3 — общая концентрация активных цепей, 4 — концентрация активных цепей, связанных с МАМ, 5 — то же в эластической среде

гетерогенной вулканизации прежде всего происходит размещение (или формирование в результате адсорбции) складчатой структуры у твердой поверхности, а затем спшивание в результате химического взаимодействия с вершинами некоторых петель макромолекул, примыкающих к поверхности дисперсных частиц вулканизирующего агента. Вследствие малой площади контакта макромолекул с поверхностью велика вероятность того, что каждая макромолекула вступает в химическое взаимодействие с частицами дисперсной фазы и входит в состав трехмерной сетки. Среднее удаление дисперсных частиц полисили драг от друга составляет 60–70 Å [19], поэтому легко допустить взаимодействие макромолекулы с несколькими дисперсными частицами вулканизированной структуры. Благодаря избирательному спшиванию ориентированной части, неупорядоченная рыхлая часть эластомера спита слабо, распределение активных цепей по размеру довольно узкое. Вследствие отсутствия коротких активных цепей возрастают возможности перемещения и ориентации макромолекул при растяжении эластомера. Сохранение в вулканизате морфологических структур каучука как кристаллических [15], так и аморфных [16] можно рассматривать как подтверждение предложенной схемы процесса на надмолекулярном уровне.

На молекулярном уровне наиболее чувствительным параметром структуры сетки являются количество и состав золь-фракции. Результаты золь-гель-анализа исследуемых вулканизатов приведены на рис. 5. Видно, что кривые $S-1/M_c$ для вулканизатов с гомогенной и гетерогенной сеткой не совпадают и при каждой данной $1/M_c$ количество золь-фракции зависит от структуры сетки. Изменение количества золя при неизменном $1/M_c$ наблюдается при изменении ММР спицаемого каучука. В данном случае изменение ММР связано, очевидно, с особенностями адсорбции каучука на поверхности дисперсных частиц вулканизирующего агента. В системах СКЭПТ – МАМ и СКМС-30АРК – МАМ, т. е. системах неполярного каучука и дисперсных частиц с полярной поверхностью, в конце концов сильнее адсорбируется и затем спивается высокомолекулярная фракция. Низкомолекулярная фракция концентрируется в объеме эластомерной среды,

и поэтому она спивается меньше, а общее количество золя возрастает (рис. 5).

Возможен и обратный случай. Так, в вулканизатах с гетерогенной сеткой, полученных на основе бутадиен-стирольного каучука с цианэтилметакрилатом (ЦЭМА) и окисью кадмия [20] количество золя при одинаковой $1/M_c$ меньше, чем у гомогенных перекисных вулканизаторов (рис. 5, б).

При вулканизации непредельными низкомолекулярными соединениями наряду с образованием гетерогенной сетки в результате сшивания каучука с частицами дисперсной фазы отмечалось появление спивок в эластической среде [1]. Сшивание эластической среды, происходящее одновременно с формированием гетерогенной сетки, вначале способствует подавлению пластических деформаций, равномерному нагружению всех частиц дисперсной фазы и увеличению сопротивления разрыву вулканизатов (рис. 6). Однако, когда число спивок в эластической среде становится значительным, этот эффект перекрывается затруднениями ориентации цепей при растяжении и приводит к уменьшению прочности вулканизата. Действительно, как видно из данных рис. 6, уменьшение сопротивления разрыву происходит, когда число межфазных химических связей примерно постоянно, а прирост концентрации активных цепей происходит в результате сшивания в объеме эластической среды. Таким образом, спивание в гетерогенной системе включает два параллельных процесса: 1) соединение макромолекул конечного размера в цепь «бесконечной длины», 2) присоединение макромолекул к дисперсным частицам вулканизующего агента в результате реакций по вершинам петель цепи, адсорбированной в виде складчатой структуры.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9 III 1977

Литература

1. А. А. Донцов, В. Ф. Солдатов, А. Н. Каменский, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 31, 370, 1969; А. А. Донцов, В. Ф. Солдатов, В. И. Крылова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 31, 508, 1969; А. А. Донцов, А. А. Канаузова, Б. А. Догадкин, 34, 48, 1972; В. Ф. Солдатов, А. А. Донцов, Т. Г. Казаринская, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., A15, 2075, 1973; А. А. Донцов, А. А. Канаузова, Г. М. Саськова, Б. А. Догадкин, A16, 1498, 1974.
2. Т. В. Шамраевская, Т. А. Пирко, Ф. К. Хакимов, В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1974, 979.
3. Г. М. Баргешев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 365, 1970.
4. S. M. Gumbrell, L. Mullins, R. S. Rivlin, Trans. Faraday Soc., 49, 1495, 1952.
5. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 512, 1943.
6. В. Ф. Солдатов, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1970.
7. A. Dontsov, E. Ferracini, A. Ferrero, F. Riva, Европ. Polymer J., 8, 351, 1972.
8. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 233.
9. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1511, 1970.
10. Ю. С. Липатов, Л. И. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 195.
11. L. Mullins, N. R. Tobin, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2993, 1965.
12. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.
13. A. Dontsov, F. deCandia, L. Amelino, J. Appl. Polymer Sci., 16, 505, 1972; Polymer, 14, 497, 1973.
14. Т. В. Шамраевская, А. А. Донцов, В. Ф. Солдатов, В. И. Бабиевский, Каучук и резина, 1974, № 4, 19.
15. Е. Х. Эндрюс, П. Дж. Оуэн, Р. Е. Рид, Труды Международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 95.
16. G. S. Y. Yeh, J. Macromolec. Sci., 6, 465, 1972.
17. Э. Б. Боян, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A16, 376, 1974.
18. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
19. В. Андимов, А. Донцов, E. Ferracini, A. Ferrero, R. Hosemann, F. Riva, Makromolek. Chem., 176, 2467, 1975.
20. Авт. свид. 410039, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 1, 1975.

ON THE STRUCTURE OF THE VOLUME NETWORK DURING
THE HETEROGENEOUS VULCANIZATION PROCESS

Dontzov A. A., Kanauzova A. A., Alaitchev V. A.

S u m m a r y

The general scheme of the formation of the three-dimensional network in the course of the heterogeneous vulcanization of elastomers with unsaturated compounds is considered. One supposes that at first the orientational polymer layer on the interface between the polymer and vulcanizer particles is formed, absorbed molecules being disposed at the surface in the form of the folded structures. The chemical interaction of vulcanizer with some loops of adsorbed macromolecules results in cross-linking. The continuous three-dimensional network is formed, when monomer units of one macromolecule in folded structure interact with various particles of vulcanizer. At the same time the chemical interaction due to the reactions of dissolved peroxide between different chains within the folded fibrilla takes place.
