

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ ВУЛКАНИЗАЦИОННЫХ СЕТОК НА УПРУГИЕ КОНСТАНТЫ РЕЗИН

*Петрова С. Б.*

Исследованы особенности сшивания каучука (СКМС-30АРК) в присутствии разбавителя (стабилойла 18), топология образующейся вулканизационной сетки и ее влияние на упругие константы резин  $C_1$  и  $C_2$ . Показано, что  $C_1$  и  $C_2$  уменьшаются с уменьшением объемной доли полимера в системе при сшивании, что обусловлено снижением эффективности межмолекулярного сшивания при одновременном увеличении вероятности протекания внутримолекулярных реакций с образованием циклических структур и при уменьшении числа физических захлестов. Обсуждены особенности топологии сеток, полученных с разбавителем.

В ряде экспериментальных работ [1–4] отмечается, что поведение вулканизационных сеток, полученных с разбавителем, который удаляется из вулканизата по окончании процесса сшивания, при деформации точнее описывается уравнениями теории эластичности, чем поведением сеток, полученных в блоке. Причины этого связывают с особенностями топологии сеток, полагая, что вулканизаты, полученные с разбавителем, содержат меньшее число физических захлестов [1, 2, 5].

В то же время известно, что при структурировании полимера в растворе возрастает вероятность протекания внутримолекулярных реакций с образованием циклических структур [6–10]. На это обстоятельство впервые обратил внимание Флори [7]. Попытки учсть образование циклов при формировании сетки в разбавленной системе были предприняты Штокмайером [8], Килбом [9] и Гордоном [10]. Однако при анализе экспериментальных данных об упругих свойствах резин, полученных с разбавителем, практически не принимается во внимание влияние образующихся циклических структур. К тому же при расчете упругих констант таких резин не всегда учитывается изменение величины фронт-фактора за счет разбавления полимера.

Цель настоящей работы — исследование особенностей процесса сшивания каучука в присутствии разбавителя, топологии образующейся вулканизационной сетки и ее влияния на упругие константы резин.

Исследовали радиационные вулканизаты бутадиен-метилстирольного каучука (СКМС-30АРК), содержащие при структурировании от 0 до 100 вес. ч. разбавителя — стабилойла 18, который вводили в полимер при смешении на вальцах. Объемную долю полимера в системе при сшивании  $\Phi_r$  изменяли от 1,0 до 0,52. Вулканизацию осуществляли  $\gamma$ -облучением различными дозами.

По окончании процесса вулканизации пластификатор и ряд других, не вошедших в сетку, ингредиентов удаляли из вулканизатов экстракцией ацетоном в течение 24 час. Контрольными опытами показано, что стабилойл 18 при данных условиях полностью удаляется из вулканизата.

Измерения деформация — напряжение проводили для экстрагированных («сухих») вулканизатов. Полученные данные использовали для построения кривых Муни — Ривлина и определения констант  $C_1$  и  $C_2$  [11, 12]. Обработку данных проводили методом наименьших квадратов.

При расчете константы  $C_1$  вносились поправка на изменение величины фронт-фактора, пропорциональное  $\Phi_r^{-2/3}$ .

Для исследуемых вулканизатов определяли также равновесную степень набухания в бензole  $v_r$ , и содержание золь-фракции  $s$ , которые использовали для расчета следующих структурных параметров вулканизационных сеток:  $v$  — концентрация по перечных связей [13];  $\gamma$  — степень сшивания и  $v_a$  — доля активных цепей сетки [14].

Как следует из данных рис. 1, константа  $C_1$ , характеризующая густоту вулканизационной сетки, заметно уменьшается по мере разбавления полимера пластификатором. Полученные данные согласуются с определением густоты сетки по равновесной степени набухания вулканизатов в бензоле (рис. 2).

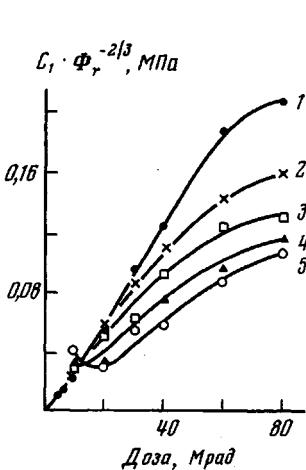


Рис. 1

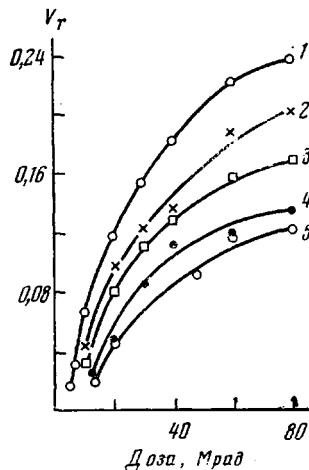


Рис. 2

Рис. 1. Влияние дозы облучения на изменение упругой константы  $C_1$  для «сухих» вулканизатов СКМС-30АРК при объемной доле полимера в системе при сшивании  $\Phi_r=1,0$  (1); 0,73 (2); 0,64 (3); 0,58 (4); 0,52 (5)

Рис. 2. Изменение объемной доли полимера при набухании вулканизатов СКМС-30АРК в бензоле в зависимости от дозы облучения (обозначения те же, что и на рис. 1)

Однако при облучении каучука в присутствии стабилайла 18 часть поглощенной энергии излучения может диссирироваться за счет содержащихся в пластификаторе ароматических углеводородов, что должно приводить к снижению эффективности сшивания полимера. В связи с этим нами было прослежено изменение константы  $C_1$  не только от дозы облучения, но и от степени сшивания  $\gamma$ , пропорциональной фактически поглощенной дозе. Из представленных на рис. 3 данных следует, что отмеченные различия между  $C_1$  для вулканизатов, полученных в блоке и с пластификатором, сохраняются, причем они наиболее заметны при больших степенях сшивания.

Если предположить, что равновесная степень набухания резин  $v_r$ , полученных в растворе и в блоке, одинакова, то, согласно теориям Джеймса и Гута [15] и Флори [16], отношение модулей этих резин  $f_p/f_b$  при равном удлинении описывается уравнением

$$f_p/f_b = \frac{1 - \omega (v_r/\Phi_r)_b^{2/3}}{1 - \omega (v_r/\Phi_r)_p^{2/3}}$$

где  $\omega$  — коэффициент, величина которого, согласно первой теории, равна 0, согласно второй —  $\omega = 1/2$ . Тогда, согласно первой теории,  $f_p/f_b = 1$ , согласно второй, это отношение больше 1.

Полученные нами экспериментальные данные были сопоставлены с предсказаниями обеих теорий. Как следует из табл. 1, экспериментально определенные отношения модулей при  $\alpha = 1,3$  и  $v_r = 0,12$  во всех случаях

>1. Причем, расхождения между экспериментальными данными и предсказаниями обеих теорий гораздо больше, чем между двумя названными теориями. Следует отметить, что эти расхождения возрастают по мере разбивания системы.

Таким образом, из представленных данных следует, что с увеличением разбивания системы вероятность протекания межмолекулярного спшивания снижается. Это является косвенным подтверждением того, что вероятность внутримолекулярного спшивания при этом должна увеличиваться. Учитывая общие закономерности, наблюдавшиеся при радиационной и

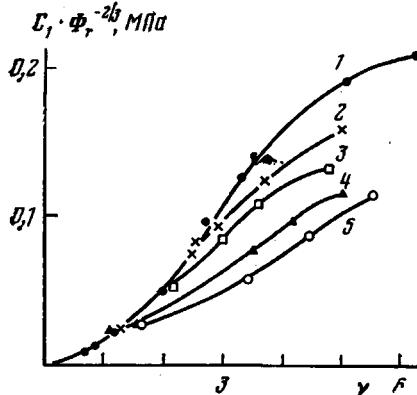


Рис. 3

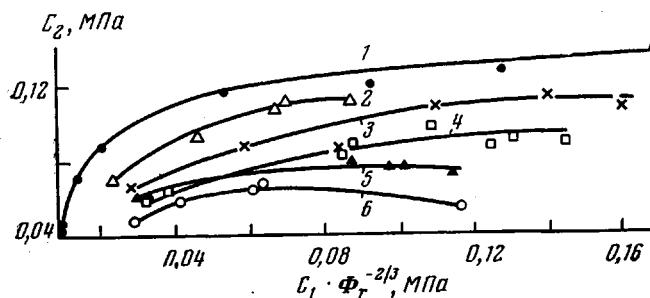


Рис. 4

серной вулканизации (сопряженный характер спшивания и деструкции, сопровождаемый в обоих случаях реакциями изомеризации, циклизации и модификации), была предпринята попытка экспериментально подтвердить выдвиннутое предположение на примере анализа структуры серных вулканизатов, для которых существуют химические методы раздельного определения серы, участвующей в образовании поперечных связей и присоединенной внутримолекулярно.

В качестве объектов исследования были выбраны серные вулканизаты цис-бутадиенового каучука, полученные без пластификатора и с 35% вазелинового масла и масла ПН-6.

В исследованных вулканизатах определяли содержание связанной серы. Общую концентрацию поперечных связей рассчитывали по уравнению Германса [13], исходя из данных равновесной степени набухания в бензole. Количество поперечных связей различной сульфидности определяли при помощи тиоламинных реагентов [17], содержание полисульфидной серы — с трифенилфосфином [18].

Как следует из данных табл. 2, при одинаковом содержании связанной серы  $S_c$  концентрация поперечных связей  $v$  в серных вулканизатах, содержащих при спшивании пластификатор, так же, как и в случае радиационных вулканизатов, ниже, чем в вулканизатах, полученных без

пластификатора. Практически не влияя на количество связей различной сульфидности, пластификатор способствует значительному (~в 4 раза) увеличению индекса модификации цепей полимера за счет внутримолекулярно присоединенной серы. Это дает основание предположить, что и в случае радиационного структурирования СКМС-30АРК в присутствии пластификатора образование циклических структур по мере разбавления системы возрастает.

Таблица 1

Отношения модулей сеток, полученных с разбавителем  $f_p$ , к модулю сеток, полученных в блоке  $f_b$  в зависимости от объемной доли полимера в системе при спшивании  $\Phi_r$

$\Phi_r$	$f_p/f_b^*$ при $\alpha = 1,3$ и $v_r = 0,12$		$\Phi_r$	$f_p/f_b^*$ при $\alpha = 1,3$ и $v_r = 0,12$	
	эксперимен- тальное зна- чение	по Флори		эксперимен- тальное зна- чение	по Флори
1,0	—	—	0,64	1,27	1,05
0,84	1,16	1,02	0,58	1,32	1,06
0,73	1,19	1,03	0,52	1,36	1,08

\* По теории Джеймса и Гута  $f_p/f_b = 1,0$ .

Таблица 2  
Структура серных вулканизатов СКД

Вулканизат	$S_c \cdot 10^4$ ,	$S'_c \cdot 10^4$ ,	$v \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	Содержание свя- зей, %			$S_0 \cdot 10^4$ , с-а/см <sup>3</sup>	Индекс мо- дификации цепей немо- стично свя- занной се- рой *
	а-а/см <sup>3</sup>	а-а/см <sup>3</sup>		поли- суль- фидных	дисуль- фидных	моно- суль- фидных		
Без пластификатора	4,94	1,78	0,76	91,2	7,1	1,7	1,02	0,67
С вазелиновым маслом (35%)	5,08	1,97	0,36	87,7	11,3	1,0	1,61	2,27
С маслом ПН-6 (35%)	5,08	2,04	0,30	83,8	15,0	1,2	1,73	2,85

\* Число атомов немостично связанной серы, приходящихся на каждую цепь в исходной сетке.

Примечание.  $S_c$  — содержание связанной серы в исходном вулканизате;  $S'_c$  — то же, после обработки трифенилfosфином;  $v$  — концентрация поперечных связей;  $S_0$  — содержание связанной серы, не участвующей в образовании поперечных связей.

Анализ кривых Муни — Ривлина, полученных для «сухих» радиационных вулканизатов на основе СКМС-30АРК показывает (рис. 4), что константа  $C_2$  для этих вулканизатов так же, как и константа  $C_1$ , уменьшается с увеличением степени разбавления полимера, но не достигает нулевых значений в исследуемом диапазоне изменения  $\Phi_r$ .

Известно, что уменьшение  $C_2$  для различных вулканизатов при  $C_1 = \text{const}$  возможно за счет увеличения содержания пассивного материала в сетке [19, 20], т. е. уменьшения  $v_a$ .

Из полученных нами данных золь-гель-анализа следует, что степень спшивания и доля активных цепей сетки при  $C_1 = \text{const}$  для радиационных вулканизатов, содержащих при спшивании разбавитель, даже несколько больше, чем для вулканизатов, полученных в блоке. Следовательно, меньшие значения константы  $C_2$  для этих вулканизатов не могут быть обусловлены уменьшением  $v_a$ .

По мнению авторов работ [6–10] основной причиной снижения константы  $C_2$  для вулканизатов, содержащих при структурировании разбави-

тель, являются особенности топологии вулканизационной сетки, в частности, меньшее число переплетений. Однако величина  $C_2$ , по-видимому, связана не только с числом переплетений, но и с их структурой. Если захлести «временные» (рис. 5, а), то их влияние на величину  $C_2$  аналогично действию пассивного материала сетки. Если захлести «постоянные» (рис. 5, б), то при деформации они действуют подобно химическим попечерным связям, и уменьшение их числа в сетке должно способствовать уменьшению  $C_2$ .

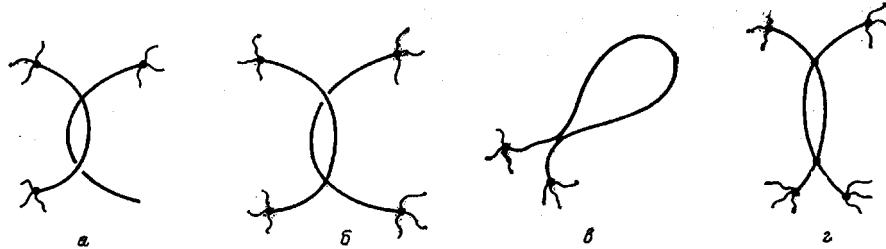


Рис. 5. Фрагменты вулканизационной сетки

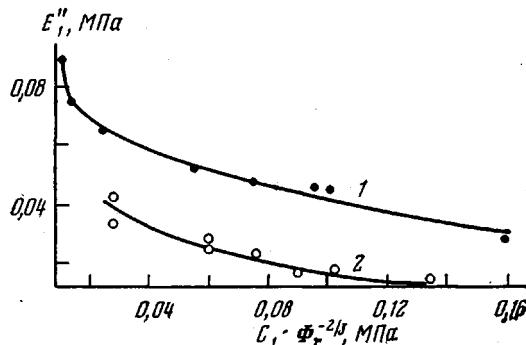


Рис. 6. Зависимость модуля потерь  $E''$  для «сухих» вулканизатов СКМС-30АРК от густоты вулканизационной сетки при  $\Phi_r=1,0$  (1) и 0,52 (2)

Как уже отмечалось, вулканизаты, полученные с разбавителем, наряду с меньшим числом переплетений должны содержать большее число циклов, которые по своей структуре также могут быть различны. Если цикл имеет одну точку связи с сеткой (рис. 5, в), он представляет собой просто пассивный материал, наличие которого в структуре сетки должно приводить к снижению величины  $C_2$ . Цикл, имеющий две точки связи с сеткой (рис. 5, г), можно рассматривать как активную цепь, и влияние такого рода циклов на величину  $C_2$  аналогично влиянию числа активных цепей.

Существование корреляции между  $C_2$  и механическими потерями в резине впервые было отмечено Флори [21] и позднее подтверждено авторами работ [20, 22]. Представляло интерес определить модуль потерь  $E''$  для вулканизатов, из которых пластификатор удален по окончании процесса спшивания. Как следует из данных рис. 6, значение  $E''$ , как и  $C_2$ , для таких вулканизатов существенно меньше, чем для вулканизатов, полученных в блоке, во всем исследованном диапазоне густот сеток.

Таким образом, на основании представленных данных можно заключить, что топология вулканизационных сеток, полученных с разбавителем, заметно отличается от топологии сеток, полученных в блоке. Присутствие разбавителя в полимере при вулканизации приводит к снижению эффективности межмолекулярного спшивания при одновременном увеличении

вероятности протекания внутримолекулярных реакций с образованием циклических структур и уменьшении числа физических захлестов, что согласуется с данными по изменению упругих констант  $C_1$  и  $C_2$ .

Научно-исследовательский  
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию  
6 VI 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Price, G. Allen, Polymer, 11, 486, 1970.
2. F. De Candia, L. Amelino, J. Polymer Sci., 10, 975, 1972.
3. R. M. Gonson, G. E. Mark, Macromolecules, 5, 41, 1972.
4. C. U. Ju, G. E. Mark, Macromolecules, 6, 751, 1973.
5. R. F. Boyer, R. L. Miller, Rubber Chem. Techn., 50, 798, 1977.
6. K. Dusek, Brit. Polymer J., 2, 257, 1970.
7. P. J. Flory, J. Rehener, J. Chem. Phys., 11, 512, 1943.
8. W. Stockmayer, Advancing Fronts in chemistry, N. Y., 1945, ch. 6.
9. W. Kilb, J. Phys. Chem., 62, 969, 1958.
10. M. Gordon, R. Scantlebury, Proc. Roy. Soc., A292, 380, 1966.
11. M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582, 1940.
12. R. S. Rivlin, Proc. Roy. Soc., A240, 459, 1948.
13. J. G. Hermans, J. Polymer Sci., 59, 191, 1962.
14. А. С. Лыкин, В сб. Пневматические шины, «Химия», 1969, стр. 212.
15. H. M. James, E. Guth, J. Chem. Phys., 11, 455, 1943.
16. P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 57, 829, 1961.
17. D. S. Campbell, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1201, 1969.
18. C. G. Moore, B. R. Trego, J. Appl. Polymer Sci., 5, 299, 1961.
19. А. С. Лыкин, Л. С. Присс, В кн. Исследования в области строения и свойств каучуков и резин, НИИШП, 1977, стр. 71.
20. J. R. Dunn, J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., 57, 160, 1961.
21. A. Ciferri, P. J. Flory, J. Appl. Phys., 30, 1498, 1950.
22. L. S. Priss, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 53, 195, 1975.

---

## THE EFFECT OF TOPOLOGY OF VULCANIZATION NETWORKS ON THE ELASTIC CONSTANTS OF RUBBERS

Petrova S. B.

### Summary

The peculiarities of the crosslinking of the rubber (SKNS-30ARK) in the presence of the diluent (stableoil 18) as well as the topology of forming vulcanization network and its effect on the elastic constants  $C_1$  and  $C_2$  of rubbers, have been studied. It was shown that  $C_1$  and  $C_2$  diminish with the decrease of volume fraction of polymer in the system that is stipulated for the lowering of efficiency of the intermolecular crosslinking and for simultaneous increase of the probability of the proceeding of intramolecular reactions with the formation of cyclic structures and fall the number of physical overlashings. The topology features of networks obtained with diluent are discussed.

---