

УДК 541(64+127+24)

**КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА СКИ-3 В ПРОЦЕССЕ
ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ НА ВАЛЬЦАХ**

Вольфсон С. И., Карп М. Г., Кирпичников П. А.

Реологическим методом и методом ГПХ изучены качественные и количественные закономерности изменения молекулярных параметров различных промышленных каучуков СКИ-3 в процессе механодеструкции. Получено обобщающее уравнение кинетики механодеструкции СКИ-3, инвариантное относительно типоразмеров вальцев и условий пластикации.

Синтетический каучук СКИ-3 в настоящее время является основным каучуком общего назначения. Он близок по микроструктуре к натуральному, уступая, однако, последнему по некоторым важным показателям, в частности по когезионной прочности.

Известно, что, изменения определенным образом молекулярный состав и ММР эластомеров, можно значительно варьировать их реологические и эксплуатационные свойства.

Золь-фракция промышленных каучуков СКИ-3 содержит фракции с $M=10\ 000-6\cdot10^6$. В работе [1] показано, что СКИ-3, не содержащий низкомолекулярных фракций с $M<250\cdot10^3$ и с более узким ММР, не уступает по свойствам натуральному каучуку. В работе [2] найдено, что уменьшение количества низкомолекулярных фракций на 10% от массы эластомера приводит к резкому улучшению физико-механических свойств и к возрастанию скорости кристаллизации СКИ-3. В то же время результаты исследований [3-5] показывают, что при переработке разрушаются главным образом макромолекулы высокомолекулярных фракций каучука, при этом деструкция каучука с большей ММ протекает более интенсивно.

Таблица 1

Молекулярные характеристики исходных образцов каучука СКИ-3

Образец, №	$\overline{M}_w\cdot10^{-3}$ *	Содержание геля, %	Индекс набухания геля в <i>n</i> -гексане	Данные ГПХ **		
				$\overline{M}_w\cdot10^{-3}$	$\overline{M}_n\cdot10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	730	4	∞	758	214	3,54
2	780	23	33	930	307	3,03
3	832	3	∞	867	319	2,72
4	851	19	58	794	268	2,96
5	883	0	∞	918	385	2,38
6	892	3	∞	898	352	2,55
7	1170	2	∞	1086	398	2,73

* Определены по значениям наибольшей ньютоновской вязкости 15%-ных растворов каучуков в декане.

** В случае образцов 2 и 4 методом ГПХ определены молекулярные массы золь-фракций.

Таким образом, имеют место противоречивые тенденции, когда, с одной стороны, для повышения физико-механических свойств, в том числе и когезионной прочности сырых резиновых смесей, необходимо получать эластомер с возможно малым содержанием низкомолекулярных фракций, а с другой – для уменьшения деструкции высокомолекулярных фракций в процессе переработки эластомер должен содержать низкомолекулярные фракции или добавки, повышающие подвижность макромолекул.

При механической обработке каучука изменяются его молекулярные характеристики и ММР, определяющие в конечном итоге физико-механические свойства вулканизатов. Поэтому важно знать характер изменения молекулярной массы и ММР эластомера в зависимости от условий его переработки и от исходных молекулярных характеристик.

С этой целью была поставлена настоящая работа по изучению качественной и количественной закономерностей изменения молекулярных параметров промышленных каучуков СКИ-3 в процессе механодеструкции.

В работе исследовали образцы промышленных партий каучука СКИ-3, полученных на производственном объединении «Нижнекамскнефтехим». основные молекулярные характеристики которых представлены в табл. 1. Пластикацию осуществляли на вальцах, характеристики которых приведены в табл. 2, при 20–70° и интенсивностях переработки в диапазоне, соответствующем скоростям деформации $\dot{\gamma}=200$ – 650 с^{-1} . ММ измеряли методом ГПХ на гель-хроматографе «Уотерс-200» в хлороформе при 25°. Характеристическую вязкость определяли на вискозиметре Уббелоде. Константы в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для СКИ-3 в хлороформе взяты из работы [6]. Реологические исследования проводили на реогониометре Вейсенберга

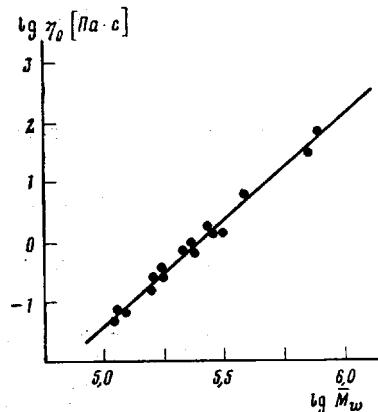


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $lg \eta_0$ от $lg M_w$ для 15%-ных растворов СКИ-3 в декане при 25°

Рис. 2. Зависимость M_w от времени вальцевания для образцов 1–7 СКИ-3 (табл. 1), $\dot{\gamma}=290 \text{ с}^{-1}$, вальцы 1, загрузка каучука 40 г, 70°. Штриховыми линиями обозначен диапазон варьирования M_w разных партий

R-18. Была исследована взаимосвязь наибольшей ньютоновской вязкости η_0 от средневесовой молекулярной массы 15%-ных растворов в декане пластицированных до разных степеней при различных условиях образцов СКИ-3. На рис. 1 точки достаточно хорошо ложатся на прямую. Показатель степени α в известном соотношении $\eta_0 = KM_w^\alpha$ равен 3,5, что согласуется с лит. данными [7] для растворов и расплавов гибкоцепных полимеров. В дальнейшем этот график использовали и для определения M_w по η_0 .

Представлялось интересным выяснить, как протекает деструкция макромолекул СКИ-3 при вальцевании: образуются разветвленные структуры или только линейные макромолекулы меньшей ММ? Важно было это выяснить и по той причине, что построение и использование рис. 1 для определения M_w правомерно только при условии образования линейных макромолекул. Исследование разветвленности пластикатов СКИ-3 проводили по методике [8] выборочно для образцов, значительно отличающихся содержанием геля в исходном каучуке. Из табл. 3 видно, что в пределах погрешности опыта ($\pm 5\%$) экспериментально определенные и рассчитанные из ГПХ значения характеристических вязкостей совпадают. Следовательно, при пластикации каучуков СКИ-3 на вальцах в среде воздуха разветвленные структуры не образуются.

В табл. 4 представлены значения M_w пластикатов образца 6, полученных при различных условиях механодеструкции на вальцах 1 при загрузке каучука 40 г. ММ пластикатов СКИ-3 существенно зависит от условий вальцевания. На рис. 2 показана зависимость M_w различных партий СКИ-3 от времени вальцевания. Как видно, после 5 мин вальцевания ММ каучука

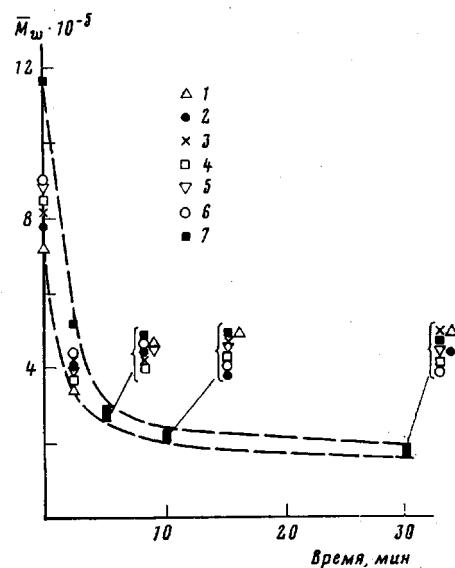


Рис. 2

Таблица 2

Характеристики используемых в работе лабораторных вальцов

Вальцы, №	Диаметр валков, м	Длина валков, м	Скорость переднего вала, об/мин	Фрикция
1	0,084	0,21	32	1 : 1,20
2	0,16	0,30	25	1 : 1,28

Таблица 3

Молекулярные характеристики пластикатов СКИ-3, исследованных на разветвленность

Образец, №	v, c^{-1}	Температура вальцевания, °C	Время вальцевания, мин	$M_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$[\eta]_{ГПХ}^{25^\circ}, дл/г$	$[\eta]_{эксп}^{25^\circ}, дл/г$	$\frac{[\eta]_{эксп} - [\eta]_{ГПХ}}{[\eta]_{эксп}} \cdot 100, \%$
6	200	40	5	320	1,81	2,41	2,36	-3,0
2	200	40	5	294	1,75	2,26	2,23	-1,3
6	200	40	10	223	1,90	1,82	1,77	-2,8
2	200	40	10	242	1,84	1,95	1,86	-4,8
6	200	40	30	168	1,91	1,47	1,49	+1,4
2	200	40	30	183	1,84	1,55	1,49	-4,0
6	200	20	30	122	1,83	1,16	1,15	-0,9
2	200	20	30	124	1,81	1,17	1,13	-3,5
6	200	70	10	282	1,76	2,21	2,31	+4,5
6	200	70	30	249	1,86	2,01	2,06	+2,5
7	650	53	5	360	2,09	2,66	2,67	+0,4
7	650	53	10	241	1,90	1,91	1,88	-1,6

Таблица 4

Значения M_w пластикатов образца 6 *

Время вальцевания, мин	Значения $M_w \cdot 10^{-3}$ при условиях вальцевания					
	20°		40°		70°	
	200 c^{-1}	650 c^{-1}	200 c^{-1}	650 c^{-1}	200 c^{-1}	650 c^{-1}
2	575	365	605	390	617	450
5	330	215	350	240	380	276
10	205	140	231	155	270	195
30	120	98	161	132	225	145

* Определены по наибольшей ньютоновской вязкости 15%-ных растворов в декане.

практически не зависит от исходной M_w и количества геля в эластомере. Скорость пластикации тем сильнее, чем выше исходная ММ. В каждом конкретном случае переработки каучука (температура, интенсивность деформирования) существует своя предельная молекулярная масса M_∞ , при достижении которой деструкция прекращается. M_∞ находили согласно работе [9].

Для описания кинетики механодеструкции полимеров в литературе приводятся зависимости, отражающие изменение молекулярных характеристик в ходе деструкции [10–13], но ни одна из них не пригодна для описания процесса деструкции СКИ-3 на вальцах во всем исследованном диапазоне временной шкалы.

В результате проведенной работы было найдено уравнение, хорошо коррелирующее с экспериментальными данными, которое имеет вид

$$M_t = M_\infty + C_1 e^{-k_1 t} + C_2 e^{-k_2 t}, \quad (1)$$

где M_t – среднемассовая молекулярная масса эластомера в момент времени t , C_1 и C_2 – коэффициенты.

Разрыв макромолекулы при механическом воздействии происходит в том случае, когда при деформации эластомера вследствие неравномерного распределения напряжений возникают критические напряжения, превышающие прочность химической связи С–С в основной цепи. Непосредственно механодеструкции предшествует механоактивация химической связи, что и обуславливает появление второго экспоненциального члена в уравнении (1).

При описании кинетики механодеструкции оперировать просто значением ММ представляется нецелесообразным, поскольку она отображает состояние эластомера в данный момент, т. е. ничего не говорит ни о предшествующем процессе, ни о дальнейших возможностях деструкции. Этого неудобства можно избежать, введя параметр φ , связанный со степенью деструкции: $\varphi = (M_t - M_\infty) / (M_0 - M_\infty)$. Показатель φ для любого образца изменяется в процессе деструкции от 1 до 0, поскольку до деструкции $M_t = M_0$ и $\varphi = 1$, а после ее окончания в пределе $M_t = M_\infty$ и $\varphi = 0$. Тогда уравнение (1) преобразуется в уравнение вида

$$\varphi = \varphi_1 e^{-k_1 t} + \varphi_2 e^{-k_2 t}, \quad (2)$$

где коэффициенты $\varphi_1 = (C_1 - M_\infty) / (M_0 - M_\infty)$, $\varphi_2 = (C_2 - M_\infty) / (M_0 - M_\infty)$. Однако ограничением уравнения (2) является зависимость констант скорости деструкции от характеристик вальцев. Для его устранения выразим зависимость φ не от времени вальцевания, а от числа циклов деформирования каучука τ , равного

$$\tau = L h v_{cp} t \rho / m,$$

где L – длина валков, h – зазор между валками, v_{cp} – средняя окружная скорость валков, ρ – плотность каучука, m – загрузка каучука. При этом получается уравнение кинетики механодеструкции СКИ-3, инвариантное относительно типоразмеров вальцев и условий пластикации

$$\varphi = \varphi_1 e^{-k_1 \tau} + \varphi_2 e^{-k_2 \tau} \quad (3)$$

Поскольку уравнения (1)–(3) содержат два экспоненциальных члена, связанных с различными механизмами механодеструкции, соответствующие этим механизмам константы k_1 и k_2 по-разному зависят от условий вальцевания. С повышением температуры, а следовательно, и с увеличением подвижности макромолекул, интенсивность механодеструкции падает и константа k_1 уменьшается, имея отрицательный температурный коэффициент. В то же время константа k_2 с повышением температуры возрастает, поскольку связана с процессом механоактивации и с уменьшением энергетического барьера разрыва углеродных связей основной цепи. Зависимость k_1 и k_2 от температуры становится более сильной с увеличением $\dot{\gamma}$, так как при отсутствии механического напряжения или при низких его значениях влияние тепловых колебаний оказывается только при температурах, способных привести к термической деструкции связи.

Зависимость констант от температуры и скорости сдвига описывается уравнением вида

$$k = A + B \dot{\gamma} + \frac{C \dot{\gamma} + D}{T}$$

Идентификацию коэффициентов A , B , C , D проводили методом наименьших квадратов на ЭВМ.

С удовлетворительной точностью для разных условий вальцевания исследованных образцов значения φ_1 и φ_2 равны соответственно 0,6 и 0,4. В окончательном виде уравнение (3) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi = & 0,6 \exp \left[- \left(0,135 - 0,000627 \dot{\gamma} + \frac{0,268 \dot{\gamma} - 51,2}{T} \right) \tau \right] + \\ & + 0,4 \exp \left[- \left(-0,0814 - 0,000461 \dot{\gamma} - \frac{0,12 + \dot{\gamma} - 24}{T} \right) \tau \right] \end{aligned} \quad (4)$$

Рис. 3 показывает хорошее согласие экспериментально найденных и рассчитанных по уравнению (4) зависимостей \bar{M}_w от τ для различных партий СКИ-3, условий механодеструкции и типоразмеров вальцов.

На рис. 4 представлены экспериментальные результаты изменения M_∞ от температуры вальцевания. Видно, что в координатах $\lg M_\infty - T$ точки не ложатся на прямую и не удовлетворяют известной экспериментальной зависимости $M_\infty = a \cdot \exp(bT)$ [14]. Для объяснения этого факта было высказано предположение о протекании при 70° наряду с механодеструкцией

Рис. 3. Сопоставление рассчитанных по уравнению (4) кривых изменения ММ в процессе пластикации (кривые) с экспериментальными данными (точки). 1 – образец 7, вальцы 2, $\dot{\gamma} = 650 \text{ c}^{-1}$, загрузка каучука 200 г, 55° ; 2 – образец 6, вальцы 1, $\dot{\gamma} = 290 \text{ c}^{-1}$, загрузка каучука 40 г, 20° ; 3 – образец 2, вальцы 1, $\dot{\gamma} = 290 \text{ c}^{-1}$, загрузка 40 г, 70° ; 4 – образец 6, вальцы 1, $\dot{\gamma} = 200 \text{ c}^{-1}$, загрузка 40 г, 70°

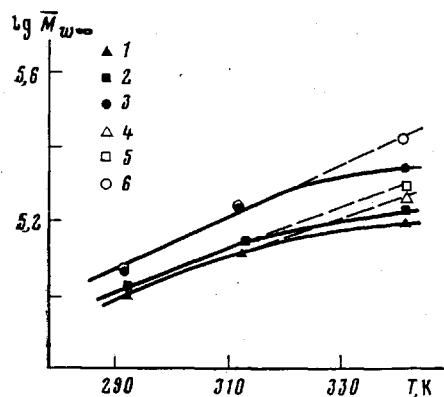
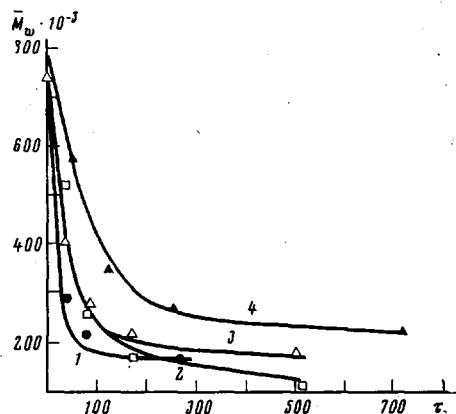


Рис. 4

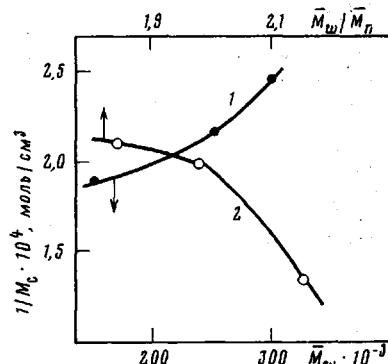


Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость предельной ММ при различных значениях $\dot{\gamma}$: 1, 4 – 650, 2, 5 – 290, 3, 6 – 200 c^{-1} (4–6 – в присутствии антиоксиданта неозона Д)

Рис. 5. Зависимость концентрации активных цепей вулканизационной сетки СКИ-3 от \bar{M}_w (1) и от полидисперсности каучука в резиновой смеси (2). Образцы с разными \bar{M}_w имеют практически одинаковую полидисперсность, образцы с разной полидисперсностью – одинаковые значения \bar{M}_w

термоокислительной деструкции. Чтобы проверить это предположение, в образцы каучука при вальцевании добавляли неозон Д. Для образцов, деструктированных в присутствии неозона Д, выполняется линейная зависимость $\lg M_\infty - T$ и точки ложатся на прямую.

Итак, в работе показано, как изменяются молекулярные характеристики СКИ-3 при вальцевании, и даны количественные характеристики этого процесса.

Влияние ММ и ММР пластицированного каучука на параметры вулканизационной сетки показано на рис. 5. Концентрацию активных цепей вулканизационной сетки $1/M_c$ определяли методом равновесного набухания. Из рисунка видно, что величина $1/M_c$ сильно зависит от полидисперсности каучука после его переработки, падая с повышением полидисперсности и уменьшением ММ, что связано с увеличением количества пассивного материала и неоднородности вулканизационной сетки [15]. Данные

рис. 5 подтверждают известное положение о том, что физико-механические свойства вулканизатов тем лучше, чем уже ММР и выше ММ каучука в резиновой смеси. Однако увеличивая исходную ММ каучука, мы не получим существенного выигрыша в свойствах вулканизатов, поскольку каучук с большей ММ подвергается более сильной деструкции, и ММ эластомера после переработки определяется главным образом условиями пластикации, а не исходными молекулярными характеристиками. На наш взгляд, одним из возможных путей улучшения свойств резин на основе СКИ-3 является введение в процессе синтеза каучука добавок, позволяющих уменьшить механодеструкцию каучука вследствие увеличения подвижности его макромолекул, а следовательно, и улучшить физико-механические свойства сырых резиновых смесей и вулканизатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кофман Л. С., Галата Л. А., Жакова В. Г., Качкина Л. И., Матвеева Т. Н., Бетц Г. Э. В кн.: Международный симпозиум по изопреновому каучуку. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХим, 1972, с. 7.
2. Наотакэ М., Кэнъити С., Ясухару О. Пат. 49-41348 (Япония).—Опубл. в Б.И. Изобретения за рубежом, 1975, т. 19, № 11.
3. Ковалев Н. Ф., Цыпкина И. М. Каучук и резина, 1974, № 3, с. 3.
4. Бабюк Д. Н., Поляк М. А., Емельянов Д. П., Богоявленская Т. Н., Захаров Н. Д. Производство шин, РТИ и АТИ, 1976, № 7, с. 1.
5. Резцова Е. В., Маслихова К. П., Вострокнутов Е. Г., Новиков М. И. Производство шин, РТИ и АТИ, 1972, № 8, с. 38.
6. Берг А. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии БФАН СССР, 1979. 20 с.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 179.
8. Карп М. Г., Вольфсон С. И., Гизатуллина З. Х. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань, 1978, вып. 7, с. 12.
9. Барамбайм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978, с. 68.
10. Барамбайм Н. К. Докл. АН СССР, 1957, т. 114, № 3, с. 568.
11. Deters W., Grohn H. Faserforsch. und Textiltechn., 1963, B. 14, № 2, S. 58.
12. Pohl H. A., Lund J. K. SPE Journal, 1959, v. 15, № 5, p. 390.
13. Nomura H., Yamashita Y. Rev. Electr. Commun. Lab., 1960, v. 8, № 7, p. 385.
14. Beniska I., Staudner E. Sbornik prac. Chemickotechnologickej fakulty SVST, 1969, p. 169.
15. Flory P. J. Chem. Revs., 1944, v. 35, № 1, p. 51.

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

Поступила в редакцию
20.XII.1980

KINETICS OF THE CHANGE OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF ISOPRENE RUBBER SKI-3 IN THE COURSE OF ITS PROCESSING

Volfson S. I., Karp M. G., Kirpitchnikov P. A.

Summary

The qualitative and quantitative regularities of the change of molecular characteristics of various commercial rubbers SKI-3 in the process of mechanical degradation have been studied by rheological and GPC methods. The general equation of kinetics of mechanical degradation of SKI-3 was derived being invariant towards the type dimensions of rolls and conditions of plasticization.