

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ ДВИНИЛОВЫХ КАУЧУКОВ НА СТРУКТУРУ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ МОДУЛИ УПРУГОСТИ ВУЛКАНИЗАТОВ

Соболев В. С., Зайдес А. Л., Кармин Б. К.

Исследования, проведенные в последнее время [1–3], указывают на существенное влияние числа цепей, выходящих из вулканизационного узла (функциональности узлов сетки f) на упругие свойства вулканизатов.

Ранее было показано, что, изменяя температуру радиационного облучения, можно получать вулканизаты, значительно различающиеся величиной f [4]. Это наблюдение дало возможность впервые экспериментально оценить влияние f на упругие свойства вулканизатов при широком варьировании основных параметров структуры молекулярных цепей вулканизационных сеток на примере дивиниловых и дивинилстирольных каучуков, полученных эмульсионной полимеризацией и полимеризацией в растворе (таблица).

**Исходные характеристики, параметры радиационного структурирования
 γ -лучами при 25 и 160°**

Каучук *	Полимеризация	Содержание стирола, %	Содержание звеньев, вес. %			$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$
			1,4-цис	1,4-транс	1,2-		
Б-Э	Эмульсионная	0	6–8	72–74	20	410	125
С-10-Э	»	10	6–8	72–74	20	—	—
С-25-Э	»	26	6–8	72–74	20	367	105
Б-Р	»	0	28	54	18	260	158
С-10-Р	В растворе	10	30	52	18	284	123
С-16-Р	»	16	31	53	16	199	99,4
С-25-Р	»	25	33	51	16	366	151
Б-цис	»	0	95	3	2	390	150

Каучук *	Доза гелеобразования, Дж/кг		β/α		$R(M'c)^{-1} = 0$		f	
	25°	160°	25°	160°	25°	160°	25°	160°
Б-Э	3500	250	0,10	0,04	50 000	8000	4,0	7,4
С-10-Э	1700	940	0,10	0,04	64 000	30 000	4,0	5,3
С-25-Э	9100	1960	0,16	0,08	90 000	55 000	4,0	4,2
Б-Р	540	180	0,05	0,02	35 000	10 000	5,2	8,7
С-10-Р	6900	610	0,06	0,04	59 000	20 000	4,0	6,8
С-16-Р	9300	730	0,10	0,03	54 000	27 000	4,0	7,4
С-25-Р	7700	430	0,06	0,04	80 000	13 000	4,0	8,2
Б-цис	40 000	600	0,03	0,02	45 000	20 000	4,0	5,2

* Б-Р, С-10-Р, С-16-Р, С-25-Р получены анионной полимеризацией мономеров в присутствии литийорганического катализатора, Б-цис — в присутствии комплексного катализатора Циглера — Натта ($CoCl_2 + AlR_2Cl$).

Полимеризация в растворе в зависимости от условий ее проведения позволяет получать каучуки, различающиеся содержанием 1,2-структур в пределах от 1–2 до 15–20% [5]. Для работы были выбраны каучуки Б-Р и Б-цис, которые сравнивались с каучуком эмульсионной полимеризации Б-Э, что позволяло выявить, с одной стороны, влияние структур 1,2-, а с другой — соотношение 1,4-цис- и 1,4-транс-структур. Соответственно и дивинилстирольные каучуки при полимеризации в растворе были выбраны с содержанием структур 1,2-, приближающемся к содержанию этих структур в эмульсионных дивинилстирольных каучуках. Для данной работы, в которой не рассматривается влияние микроструктуры цепи на функциональность узлов, существенно только то, что исследуемые объекты различались по функциональности узлов вулканизатов в достаточно широком интервале (от 4 до 8,7).

Изучали зависимость неравновесных модулей упругости при статическом и динамическом нагружении (ГОСТ 210-75 и ГОСТ 10827-2-64) от густоты вулканизационных сеток, полученных γ -облучением (мощность поглощенной дозы $(0,65-1) \cdot 10^4$ Дж/кг·ч) при температурах 25 и 160° интегральными дозами R от 0,1 до $100 \cdot 10^4$ Дж/кг без доступа воздуха.

Содержание в каучуках звеньев молекулярных цепей различной структуры и содержание стирола определяли по ИК-спектрам [6].

Молекулярно-массовые параметры каучуков определяли методом скоростной седиментации на ультрацентрифуге MOM G-110.

Концентрация эластически эффективных цепей в материале, т. е. цепей, входящих в сетку двумя концами, определяли по уравнению Флори – Ренера [7]

$$(M_c')^{-1} = \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \mu V_r^2}{V_0 \rho_n \left(V_r^{1/2} - \frac{2V_r}{f} \right)},$$

где M_c' – ММ отрезка цепи между узлами; V_r – доля полимера в набухшей системе, равная $\left[1 + \frac{(m_n - 100)}{100} \cdot \frac{\rho_n}{\rho_p} \right]^{-1}$; ρ_n , ρ_p – плотности полимера и растворителя, г/см³; m_n – максимальная степень набухания геля, вес.%; f – функциональность узлов сетки; μ – параметр взаимодействия полимер – растворитель.

Общую концентрацию цепей, т. е. сумму эластически эффективных цепей, цепей, связанных с сеткой одним концом, и цепей, не связанных с сеткой (золь-фракция), определяли по формуле [8]

$$(M_c)^{-1} = (M_c') \cdot (V_a)^{-1},$$

где V_a – доля активных цепей, равная $(1-s)^2 \cdot (1-2\gamma s) \cdot (1+\gamma s)$; γ – индекс сшивания (число сшитых звеньев, приходящихся на одну среднечисленную молекулу), равный, согласно работе [8], $(s+\sqrt{s})^{-1}$ для сеток с различной функциональностью узлов; s – доля золь-фракции.

Средние значения f оценивали экстраполяцией зависимости $\lg s$ от дозы облучения R на значения $\lg s=2$, соответствующие дозам гелеобразования R_g , и сопоставлением получаемых величин $R_g^{f>4}$ при развитии полимеризационного процесса сшивания с величинами $R_g^{f=4}$, получаемыми при образовании тетрафункциональных узлов в отсутствие полимеризации [9]

$$f = 2 \left(\frac{R_g^{f>4}}{R_g^{f=4}} \right)^{-1/2},$$

где $R_g^{f=4} = \frac{0,48 \cdot 10^6}{G_c \cdot M_w}$, G_c – число поперечных связей, образующихся при поглощенной

ной дозе 100 эВ в случае тетрафункционального сшивания полимеров [10].

В значения R_g , найденные экстраполяцией R_g^3 , вносилась поправка на радиационную деструкцию в соответствии с соотношением [11]

$$R_g = R_g^3 (1 - \beta/2\alpha),$$

где β/α – отношение интенсивности деструкции β к интенсивности структурирования α , определяемое из уравнения [9]

$$s + \sqrt{s} = \frac{\beta}{\alpha} + \frac{1}{\alpha \cdot M_n \cdot R}$$

Найденные значения β/α и R_g сведены в таблицу.

Зависимость неравновесного модуля упругости при растяжении σ_{200} от $(M_c')^{-1} \leq 15 \cdot 10^5$ моль/см³ и $(M_c)^{-1} \leq 25 \cdot 10^5$ моль/см³ описываются прямыми, экстраполяция которых на нулевые концентрации $(M_c')^{-1}$ и $(M_c)^{-1}$ позволяет определить $(\sigma_{200})_{(M_c')^{-1}=0}$ и $(\sigma_{200})_{(M_c)^{-1}=0}$, как это показано на рис. 1. Во всех исследованных случаях первые значения больше вторых, так как $(\sigma_{200})_{(M_c')^{-1}=0}$ соответствуют образцам, облученным дозой $R_{(M_c')^{-1}=0}$, а $(\sigma_{200})_{M_c=0}$ – необлученным каучукам (доза облучения получается линейной экстраполяцией зависимости $(M_c)^{-1}$ от R на нулевые значения $(M_c')^{-1}$).

Представленный на рис. 1 пример показывает, что кривые 1 и 1' практически параллельны и что облучение при 160° приводит к более высоким значениям σ_{200} . Это обусловлено более высокими значениями f . Наклоны

прямых

$$\sigma_{200} = (\sigma_{200})_{(M_c')^{-1}=0} + K_1 (M_c')^{-1} \quad (1)$$

изменяются при переходе от одного каучука к другому и, следовательно, зависят от молекулярной структуры цепи.

Анализируя соотношение $(M_c')^{-1}$ и $(M_c)^{-1}$, представленное на рис. 2, получим величины $(M_c)_{(M_c')^{-1}=0}$, которые, согласно проведенному исследо-

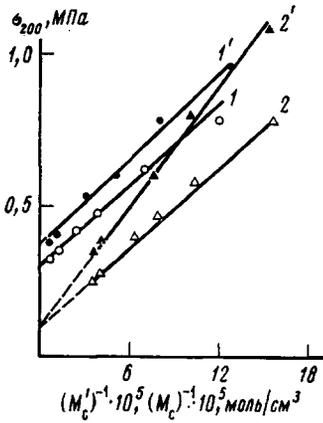


Рис. 1

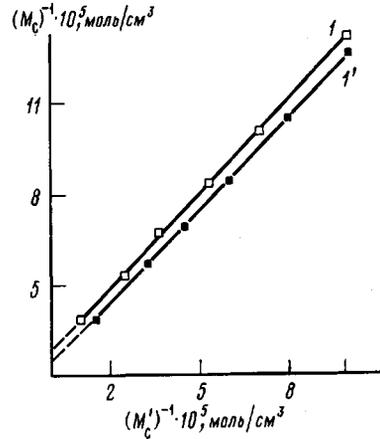


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость модуля упругости σ_{200} от активной $(M_c')^{-1}$ (1, 1') и общей $(M_c)^{-1}$ (2, 2') концентрации цепей сетки, облученных при 25 (1, 2) и 160° (1', 2')

Рис. 2. Соотношение величин $(M_c)^{-1}$ и $(M_c')^{-1}$ для образцов, облученных при 25 (1) и 160° (1')

Рис. 3. Зависимость коэффициента интенсивности роста K_2 при облучении каучуков Б-Э (1, 1'), С-25-Э (2, 2'), Б-Р (3, 3'), С-10-Р (4, 4'), С-16-Р (5, 5'), С-25-Р (6, 6') и Б-цис (7, 7') при 25 (1-7) и 160° (1'-7') дозами $R_{(M_c')^{-1}=0}$ в уравнении (3) от функциональности узлов сетки f

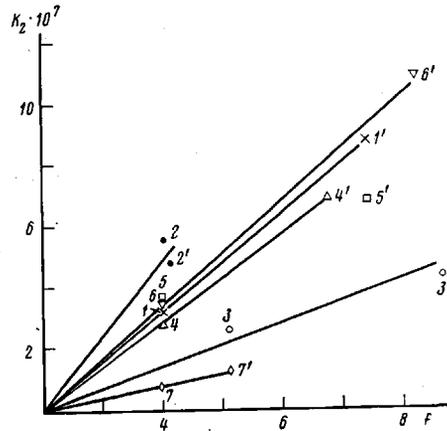


Рис. 3

ванию, зависят от начальной ММ M_n и функциональности узлов сетки f

$$(M_c)_{(M_c')^{-1}=0} = [(M_c)_{(M_c')^{-1}=0}]_{R=0} + K_2 \left[\left(\frac{\alpha}{\beta} \right) R_{(M_c')^{-1}=0} \right] M_n, \quad (2)$$

где

$$K_2 = \frac{1}{K_3} (f-2), \quad (3)$$

как это показано на рис. 3.

Сопоставляя $(\sigma_{200})_{(M_c')^{-1}=0}$ с величинами $(M_c)_{(M_c')^{-1}=0}$ (рис. 4), получаем соотношение

$$(\sigma_{200})_{(M_c')^{-1}=0} = K_4 (M_c)_{(M_c')^{-1}=0} \quad (4)$$

Объединяя экспериментально найденные соотношения (1)–(4), получаем выражение для неравновесного модуля упругости исследованных

нами каучуков

$$\sigma_{200} = K_4 [(M_c)_{(M_c')^{-1}=0}]_{R=0} + K_4 \frac{1}{K_3} (f-2) M_n \left[\left(\frac{\alpha}{\beta} \right) R_{(M_c')^{-1}=0} \right] + K_4 (M_c')^{-1}, \quad (5)$$

где K_1 и $1/K_3$ зависят от молекулярной структуры цепи, поскольку модули растяжения σ_{200} определялись при скоростях растяжения 500 мм/мин и являются неравновесными величинами.

Выражение (5) показывает, что функциональность узлов сетки f увеличивает модуль упругости в начальной стадии формирования вулкани-

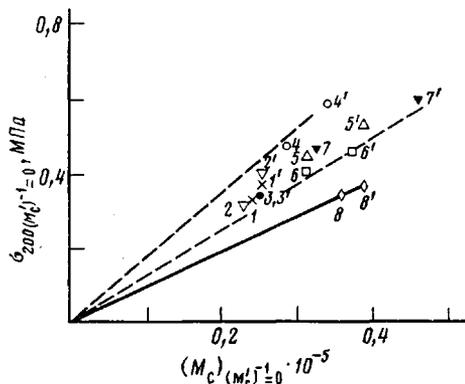


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость модулей упругости каучуков, облученных дозами $R_{(M_c')^{-1}=0}$ при 25 и 160° от величины $(M_c')_{(M_c')^{-1}=0}$. Обозначения те же, что и на рис. 3

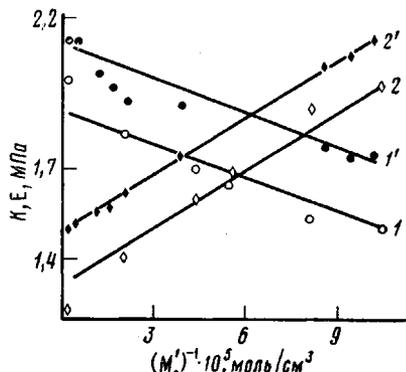


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость модуля внутреннего трения K (1, 1') и динамического модуля E (2, 2') от концентрации активных цепей сетки $(M_c')^{-1}$ каучуков Б-цис, облученных при 25 (1, 2) и 160° (1', 2')

зационной сетки и что относительная доля этого вклада понижается с ростом густоты сетки.

На примере каучука Б-цис (рис. 5, кривые 1, 1' и 2, 2') показана зависимость динамического модуля E и модуля внутреннего трения K_4 от $(M_c')^{-1}$. Наблюдается аналогичное влияние f на модуль σ_{200} с увеличением температуры облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Graessley G. W. *Macromolecules*, 1975, v. 8, № 2, p. 186.
2. Mark J. E., Rahalkar R. R., Sullivan J. E. *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, № 4, p. 1794.
3. Ronca G. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, № 1, p. 48.
4. Соболев В. С., Зайдес А. Л., Флаузен Н. А. *Химия высоких энергий*, 1973, т. 7, № 3, с. 283.
5. Бабицкий Б. Д., Крель В. А. В кн.: *Синтетический каучук* / Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 179, 180, 186.
6. Беллами Л. *Инфракрасные спектры молекул*. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 54.
7. Flory P., Rehner J. *J. Chem. Phys.*, 1943, v. 11, p. 512.
8. Лыкин А. С. В кн.: *Пневматические шины* / Под ред. Баденкова П. Ф., Евстратова В. Ф., Захарченко П. М.: Химия, 1969, с. 215.
9. Чарлзби А. *Ядерные излучения и полимеры*. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 175.
10. Witt E. *J. Polymer. Sci.*, 1959, v. 41, № 138, p. 507.
11. Бовой Ф. *Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры*. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 93, 95.

Научно-исследовательский институт шинной промышленности

Поступила в редакцию 29.1.1981