

УДК 541.64:539.2

## О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ СЕТКИ В ПРОЦЕССЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Служин А. Д., Баубель М. А.*

Определены параметры пространственной сетки в трехблочных блок-сополимерах стирол – изопрен (или бутадиен) – стирол, их серных вулканизатах и ряде каучуков с разным содержанием серы. На основе представлений о надсегментальной структуре полимеров предложен механизм вулканизации эластомеров. Взаимодействие серы с эластомерами протекает по свободным (проходным) участкам цепей, так как они не связаны в ассоциаты и обладают более высокой энергией теплового движения при той же температуре, чем сегменты в надсегментальных структурах.

Вулканизация представляет собой процесс химического превращения эластомеров, в результате которого между молекулярными цепями образуются химические поперечные связи и создается пространственная сетка вулканизата. Вопросы вулканизации эластомеров детально рассмотрены в работах [1, 2]. Можно считать, что химизм процесса вулканизации достаточно хорошо изучен. Однако взаимосвязь механизма вулканизации с реальной структурой эластомеров не исследовали. Это объясняется тем, что существующие представления о процессе вулканизации эластомеров основаны на войлочной структуре. Принятая схема структуры вулканизата эластомера приведена на рис. 1 [3].

Многочисленные экспериментальные данные, полученные разными исследователями, показывают, что линейные полимеры имеют упорядоченную структуру. Так, были предложены надмолекулярная [4], доменная [5, 6] и динамическая [7] модели структуры полимеров.

По нашему мнению, структура полимеров оказывает определяющее влияние на их химические, физические, механические и др. свойства.

В настоящей статье изложены результаты изучения влияния степени серной вулканизации некоторых эластомеров на параметры их пространственной сетки и выявление роли структуры эластомеров в механизме процесса вулканизации.

Исследовали ненаполненные вулканизаты серийного изопренового каучука СКИ-3, опытных образцов трехблочных блок-сополимеров стирол – изопрен (или бутадиен) – стирол (СИС и СБС). Блок-сополимеры получены методом анионной полимеризации в растворе в присутствии вторичного бутиллития в качестве инициатора. По данным ИК-спектроскопии, каучук СКИ-3 содержит 94% звеньев *цис*-1,4-конфигурации, полизопрен в блок-сополимерах имеет 81% звеньев *цис*-1,4-конфигурации, полибутадиен в СБС содержит 44% звеньев *цис*-1,4, 46% *транс*-1,4-конфигурации и 10% 1,2-присоединений.

Исследуемые композиции имели следующий состав (вес. ч.): полимер 100,0; оксид цинка 5,0; стеарин 1,0. Содержание серы изменяли от 1,0 до 50,0 вес. ч., концентрацию ускорителя сульфенамида-Ц принимали 3,6 и 7,2 вес. ч. Смешение ингредиентов проводили на лабораторных вальцах 320×160 мм в течение 10 мин. Во избежание механохимической деструкции полимеров при вальцевании композиции приготавливали также путем смешения растворов СКИ-3, СБС, СИС с ингредиентами с последующим высаживанием пленок из растворов. Смеси вулканизировали при  $143\pm1^\circ$  в интервале 20–100 мин (значения параметров сетки, соответствующих 40 и 80 мин вулканизации, в данном экспериментальном материале не приведены вследствие их идентичности данным, полученным при 20, 60 и 100 мин вулканизации).

Значения средней ММ отрезка цепи между соседними поперечными связями  $M_c$  и концентрацию этих отрезков в единице объема вулканизата  $N_c$  оценивали, измения равновесный модуль и набухание [8]; изменение непредельности каучука СКИ-3

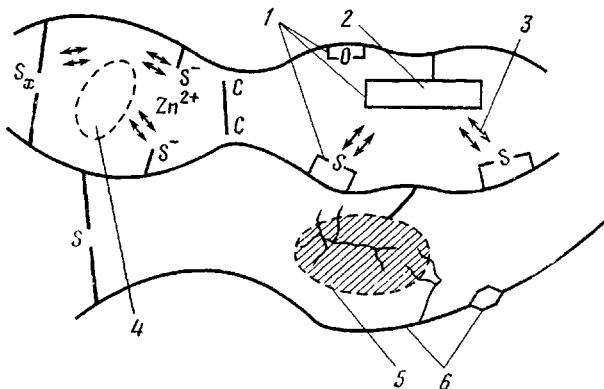


Рис. 1. Схема строения серного вулканизата эластомера в оптимуме вулканизации: 1 – внутримолекулярные образования и боковые группы, 2 – ускоритель, 3 – молекулярные связи, 4 – не входящий в сетку материал, 5 – неактивная часть сетки, 6 – измененная часть сетки (циклы цис-транс) [3]

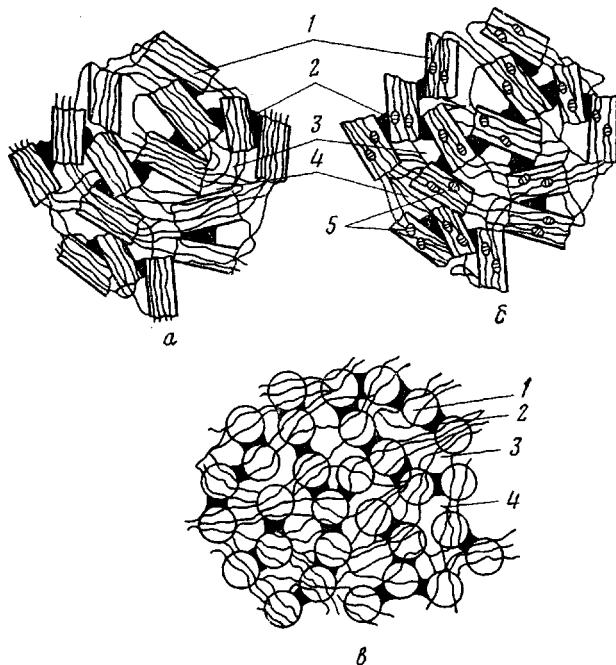


Рис. 2. Схема структуры линейного жесткоцепного аморфного (а), частично-кристаллического (б) и эластического (в) полимеров: 1 – надсегментальная структура, 2 – поверхности контакта надсегментальных структур, 3 – свободные участки цепей, 4 – свободный объем, 5 – кристаллические микроассоциаты

в процессе вулканизации определяли методом ИК-спектроскопии по интенсивности полосы поглощения при  $845 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной бенз водорода в группе СН в плоскости, перпендикулярной плоскости двойной связи [9]. Содержание связанной и свободной серы находили согласно общепринятой методике [9].

Прежде чем перейти к изложению экспериментальных результатов, приведем представления о надсегментальной структуре полимеров [10], из которых исходили при постановке эксперимента. Известно, что полимеры обладают различной конфигурацией звеньев, расположенных в цепях статистически или в виде блоков. Вследствие одинакового химического строения и структурной однородности независимые участки молекулярных цепей (сегменты) ассоциируются и образуют надсегментальные структуры. В кристаллизующихся полимерах возможно образование аморфных, кристаллических и смешанных надсегментальных структур. Внутри смешанных

**Параметры пространственной сетки вулканизатов СКИ-3, СБС и СИС в зависимости от содержания серы при различной длительности вулканизации**

| Полимер | φ, вес. ч. | $N_C \cdot 10^{-10} M_C \cdot 10^{-3}$ при $t$ , мин |           |          |
|---------|------------|--|-----------|----------|
|         |            | 20   | 60        | 100      |
| СКИ-3   | 1,0        | 3,0/18   | 3,0/17    | 3,0/16   |
|         | 12,0       | 4,0/13   | 4,0/15    | 4,0/16   |
|         | 1,0 **     | 4,0/14   | 4,0/12    | 4,0/12   |
|         | 12,0 **    | 4,0/16   | 3,0/18    | 3,0/19   |
|         | 20,0 *     | 30,0/1,0   | 30,0/1,0  | 20,0/1,3 |
|         | 30,0 *     | 35,0/0,9   | 24,0/1,1  | 50,0/0,8 |
|         | 40,0 *     | 30,0/1,0   | 48,0/0,65 | 50,0/0,6 |
|         | 50,0 *     | 37,0/0,8   | 40,0/0,7  | 50,0/0,6 |
|         | 1,0 *      | 2,0/19   | 2,0/18    | 2,0/18   |
|         | 12,0 *     | 3,0/11   | 3,0/12    | 3,0/12   |
| СИС     | 0,0        | 4,7/12   | 4,7/12    | 4,7/12   |
|         | 1,0        | 3,8/13   | 5,7/11    | 5,9/10   |
|         | 1,0 **     | 5,9/10   | 6,0/9,0   | 5,0/11   |
|         | 6,0        | 5,3/10,6   | 5,5/10,3  | 5,4/10,6 |
|         | 12,0       | 6,5/9,0  | 6,4/9,0   | 6,1/9,0  |
| СБС     | 15,0       | 7,0/8,2  | 7,1/8,0   | 7,0/8,1  |
|         | 0,0        | 6,9/8,2  | 6,9/8,2   | 6,9/8,2  |
|         | 2,0        | 6,2/8,4  | 7,0/8,1   | 7,0/8,1  |
|         | 6,0        | 6,2/8,4  | 7,1/8,0   | 6,9/8,2  |
|         | 12,0       | 8,0/7,0  | 8,0/7,2   | 8,0/6,9  |
|         | 15,0       | 9,0/6,2  | 9,0/6,1   | 9,0/6,2  |

*Примечание.* Значения  $M_C$  в СКИ-3 (кроме отмеченных случаев), СИС и СБС определяли по равновесному модулю, а в случаях, отмеченных звездочкой, — по равновесному набуханию. Двумя звездочками отмечен образец, полученный высыпанием пленки из раствора.

надсегментальных структур микроблоки одинаковой конфигурации ассоциируются и образуют кристаллические микроассоциаты различного типа и размера. Каждый полимер имеет определенные размеры надсегментальных структур, которые состоят из некоторого числа сегментов, принадлежащих разным макромолекулам. Вследствие этого надсегментальные структуры связаны между собой свободными (проходными) участками цепей, не входящими в ассоциаты, и взаимодействуют по поверхностям контакта. Надсегментальные структуры в массе полимера расположены хаотически. Пространства между ними, незаполненные свободными участками цепей, представляют собой свободный объем полимера. Свободные участки цепей переплетены и не связаны в ассоциаты силами межмолекулярного взаимодействия. В соответствии с изложенным на рис. 2 схематически показана структура линейного полимера.

Представления о надсегментальной структуре полимеров разработаны на основе анализа релаксационных переходов, полученных динамическим механическим методом, данных электронной микроскопии, электронографии и т. п., а также обобщения трудов Бартенева [7], Кувшинского с сотр. [11], Шишкина с сотр. [12], Антчака с сотр. [13] и др. Так, авторы работы [13] изучили роль макромолекулярной организации в проявлении химических, физических и др. свойств полимеров. Они считают, что активность макромолекул, находящихся в ассоциатах и расположенных «послойно», различна, причем в химическое взаимодействие вступают в первую очередь макромолекулы, образующие поверхности «слои» структур. Мы же, исходя из представлений о надсегментальной структуре полимеров, полагаем, что более высокой реакционной способностью обладают свободные участки цепей, так как они не связаны в ассоциаты и характеризуются значительной молекулярной подвижностью.

Концепцию о надсегментальной структуре подтверждают также данные о свойствах полимеров. Так, в работе [10] при изучении образцов блок-сополимеров СБС и СИС с содержанием стирола 30 вес. % показано, что ММ блоков ПС составляют  $(12-15) \cdot 10^3$ , полидиена  $(70-80) \cdot 10^3$ . Если

принять ММ полидиена за участок молекулярной цепи, заключенный между узлами физической пространственной сетки, то, согласно теории высокой эластичности, напряжение при 300%-ном удлинении должно составлять 0,10–0,15 МПа. Фактически же оно равно 2,0–2,5 МПа. Значит, на молекулярных цепях эластомерной фазы имеются переплетения, вносящие вклад в напряжение, и участок цепи, заключенный между ними, составляет  $(12\text{--}13) \cdot 10^3$  для СИС и  $(8\text{--}9) \cdot 10^3$  для СБС. К аналогичному результату пришли авторы работы [14], проводившие набухание СИС и СБС в изооктане. Таким образом, молекулярные цепи полидиеновых фаз блок-сополимеров имеют регулярно повторяющиеся переплетения, а отрезки цепей между ними являются цепями физической сетки полимера.

Влияние «сетки зацеплений», существующей до вулканизации, на образование химической сетки вулканизата отмечается в работе [15] при сравнении резина на основе *цис*-1,4-полибутадиена и *цис*-1,4-полиизопрена с разными степенями спшивания. При этом показано, что в процессе вулканизации в физической сетке, созданной переплетениями, образуются химические поперечные связи, в результате чего переплетения превращаются в эффективные химические вулканизационные связи.

Это подтверждается тем фактом, что в процессе вулканизации переплетения не расщепляются, а остаются между фиксированными химическими поперечными связями. Иными словами,  $M_c$  химической сетки полимера совпадает с  $M_c$  его физической сетки в случае получения мягких вулканизатов.

Этот вывод подтверждают экспериментальные данные настоящей работы по определению параметров пространственной сетки вулканизатов СКИ-3, СИС и СБС (таблица). Из приведенных данных видно, что невулканизованные образцы СИС, СБС и вулканизаты этих блок-сополимеров (при содержании серы до 12 вес. ч.) имеют пространственную сетку, характеризующуюся одинаковыми параметрами.

Далее из таблицы следует, что с увеличением времени вулканизации  $N_c$  и  $M_c$  для СКИ-3, СИС и СБС в пределах каждой дозировки серы остаются на одном уровне. Увеличение содержания серы в вулканизатах этих же полимеров до 12 вес. ч. также не приводит к изменению вышеуказанных параметров. Результаты определений параметров сетки вулканизатов каучука СКИ-3, содержащих до 12 вес. ч. серы, не приведены из-за их идентичности данным, полученным при концентрации серы 1 вес. ч. С увеличением концентрации серы в смесях выше 12 вес. ч. значения  $M_c$  уменьшаются, а  $N_c$  возрастают. Из таблицы также следует, что способ приготовления смесей (вальцевание и высаживание пленок из растворов) не влияет на изучаемые параметры.

В смесях каучуков СКС-30АРК, ДССК-18, СКДЛ, СКД с переменным количеством серы характер изменения  $M_c$  в процессе вулканизации является общим и выражен в виде кривых, представленных на рис. 3. При этом по абсолютной величине  $M_c$  эти каучуки располагаются в ряд СКС-30АРК>>ДССК-18>СКДЛ>СКД.

Отмеченные эффекты также логично объясняются, исходя из представлений о надсегментальной структуре полимеров. Сегменты упакованы в надсегментальные структуры таким образом, что их кинетическая энергия теплового движения ограничена величиной энергии межмолекулярного взаимодействия. Свободные участки цепей не связаны в ассоциаты, переплетены между собой и поэтому обладают более высокой молекулярной подвижностью и, следовательно, реакционной способностью, чем сегменты в надсегментальных структурах. Сегменты, находящиеся внутри ассоциатов, контакта с реагентами не имеют и в реакциях участия не принимают. Поэтому при вулканизации взаимодействие эластомеров с серой и ускорителями до определенной их концентрации будет протекать только по свободным участкам цепей и  $M_c$  должно оставаться постоянным, что и отражено экспериментальными данными таблицы в настоящей работе.

Подтверждением сказанного выше являются также результаты работы [10], из которой следует, что началу движения сегментов в надсегментальных структурах блок-сополимера СБС и каучука СКДЛ соответствует  $T_c$ ,

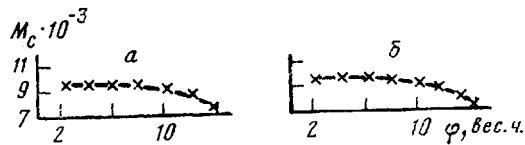


Рис. 3

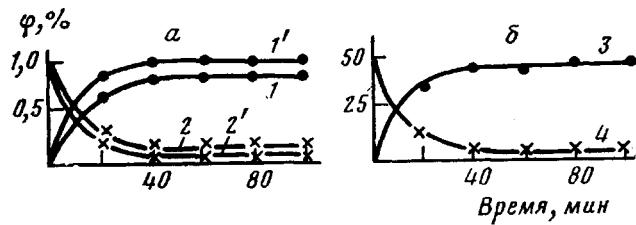


Рис. 4

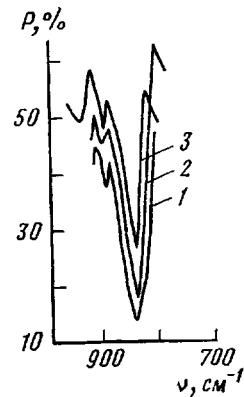


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость изменения  $M_c$  вулканизата каучука СКД от содержания серы  $\varphi$  при времени вулканизации 20 (а) и 100 мин (б)

Рис. 4. Кинетика изменения содержания  $\varphi$  связанной (1, 1', 3) и свободной (2, 2', 4) серы при вулканизации каучука СКИ-3 (1-4) и блок-сополимера СИС (1', 2') в зависимости от исходного содержания серы: 1 (а) и 50 вес. ч (б)

Рис. 5. Зависимость интенсивности  $P$  полосы поглощения при  $845 \text{ см}^{-1}$  ИК-спектра вулканизатов СКИ-3 от содержания серы для невулканизированного каучука (1), вулканизата с 20 (2) и 50 вес. ч. серы (3)

равная  $-85^\circ$  и температура хрупкости, обусловленная началом движения свободных участков цепей, равная  $-126^\circ$ . Значит, при разнице температур хрупкости и стеклования в  $40^\circ$  и температурном коэффициенте химических реакций, равном двум, реакционная способность свободных участков цепей в сравнении с сегментами надсегментальных структур выше в 16 раз. Следовательно, приведенная на рис. 1 схема вулканизата не согласуется с реальной структурой эластомеров и механизмом их взаимодействия с серой и реагентами вообще. При смещении эластомеров с ингредиентами последние достигают свободных объемов и областей, занятых переплетениями свободных участков цепей, но при этом в надсегментальные структуры не проникают. Так как свободный объем и свободные участки цепей занимают незначительную долю общего объема эластомера, становится понятным тот факт, что для проведения вулканизации, стабилизации, защиты от преждевременной подвулканизации и т. д. требуются небольшие концентрации реагентов.

На рис. 4 представлены кинетические кривые изменения содержания связанной и свободной серы в вулканизатах СКИ-3 и СИС, содержащих 1,0 и 50,0 вес. ч. серы, как наиболее характерные концентрации в приведенном экспериментальном материале. Из рис. 4 видно, что процесс присоединения серы при ее малой концентрации завершается через 40 мин, а в случае высокой концентрации через 80 мин вулканизации. Мы полагаем, что вулканизационная сетка в обоих случаях формируется за 20 мин. В течение последующего времени вулканизации при концентрации серы до 12 вес. ч. происходит увеличение степени сульфидности уже образованных поперечных связей без изменения их плотности, т. е.  $M_c$  достигает предельного значения за 20 мин и далее остается постоянным (таблица). В случае концентрации серы выше 12 вес. ч. последняя помимо взаимодействия по свободным участкам цепей распределяется между надсегментальными структурами и реагирует с сегментами и их участками, находящимися на поверхностях контакта ассоциатов, и вызывает тем самым изменение  $N_c$  и  $M_c$  в процессе вулканизации (таблица). При этом присоединение серы к диеновым цепям происходит преимущественно внутримолекулярно. Серные полярные группы обеспечивают значительные взаимодействия между соседними надсегментальными структурами и в конечном итоге образуют эбонит.

Вероятно, сегменты, находящиеся внутри надсегментальных структур, в реакции не участвуют и двойные связи в них сохраняются. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии, представленными на рис. 5, из которого видно, что при вулканизации каучука СКИ-3 при  $143 \pm 1^\circ$  в течение 100 мин при увеличении концентрации серы до 50 вес. ч. значительное число двойных связей сохраняется. Так, если интенсивность полосы поглощения связей в исходном каучуке принять за 100%, то в вулканизате с 20 вес. ч. серы она составит 87%, а в вулканизате с 50 вес. ч. 58%. Полученные нами результаты согласуются с данными о наличии большого количества двойных связей в эбонитах, приведенными в работе [16].

Авторы благодарят Г. М. Бартенева за ценные замечания по данной работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гофман В. Вулканизация и вулканизующие агенты. М.: Химия, 1968. 462 с.
2. Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1972. 391 с.
3. Тарасова З. Н., Догадкин Б. А. В кн.: Пневматические шины / Под ред. Бабенкова П. Ф., Евстратова В. Ф., Захарченко П. И. М.: Химия, 1969, с. 244.
4. Наргин В. А., Китайгородский А. Н., Слонимский Г. Л. Коллоид. ж., 1957, т. 19 № 2, с. 131.
5. Jeh G. S. J. Macromolec. Sci. B, 1972, v. 6, № 3, p. 465.
6. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1154.
7. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
8. Даровских Г. Т., Отчаянний Н. Н., Киселева Н. Н., Сморыго Л. Н., Шорохова Н. В. Методические указания. Определение параметров пространственной сетки вулканизатов. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976, с. 4.
9. Чеканова А. А., Кострыкина Г. И. Методическое пособие для выполнения лабораторного практикума по физике и химии высокомолекулярных соединений. Ярославль: Ярослав. политехн. ин-т, 1974, с. 141.
10. Слукин А. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МИТХТ, 1973, с. 275.
11. Рамш А. С., Сидорович Е. А., Кувшинский Е. В., Коршак В. В. В кн.: Физические и механические свойства новых эластомеров. М.: Наука, 1978, с. 75.
12. Милагин М. Ф., Шишков Н. И. Механика полимеров, 1975, № 6, с. 963.
13. Ангчак В. К., Чуракова И. К., Щекатурова Т. Ю. В кн.: Путем повышения качества шин и резиновых изделий на основе каучуков общего назначения. Тез. докл. и сообщ. Всесоюз. научно-технич. конф. Воронеж: Воронежское областное управление ВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, с. 114.
14. Bishop E. T., Davison S. J. Polymer Sci., 1969, № 26, p. 59.
15. Kraus Дж. В кн.: Стереорегулярные каучуки / Под ред. Солтмена У. М.: Мир, 1981, с. 207.
16. Кузьминский А. С., Боркова Л. В. Каучук и резина, 1957, № 1, с. 14.

Белорусский технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
3.VII.1983

#### ON THE MECHANISM OF NETWORK FORMATION DURING VULCANIZATION OF ELASTOMERS

Slukin A. D. Bavel' M. A.

#### Summary

The parameters of spatial network in three-block styrene – isoprene (or butadiene) – styrene copolymers, their sulfur vulcanizates and in some rubbers with various content of sulfur have been determined. Basing on concept of supersegmental structure of polymers the mechanism of vulcanization of elastomers is proposed. The interaction of sulfur with elastomers proceeds in free tie chain fragments, as they are not incorporated into associates and have the higher energy of heat motion than the segments in supersegmental structures at the same temperature.