

УДК 541.64:536.7

Л. В. Соколова, В. А. Волгин, Т. В. Чибисова

## О ГЕТЕРОГЕННОМ ХАРАКТЕРЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА ХИНОЛОВЫМ ЭФИРОМ

На примере вулканизатов СКИ, полученных в интервале температур 74–140° и имеющих одинаковую степень сшивания, показано, что константы  $C_1$  и  $C_2$  в уравнении Муни – Ривлина имеют энергетическую природу. Перестройка сложной мезоморфной системы СКИ как со временем, так и с температурой реакции сшивания, а также в присутствии пластификатора влияет на изменение констант  $C_1$  и  $C_2$ .

Ранее методами ДСК [1–4] и диффузионным [2–5] на примере диеновых эластомеров было показано, что низкомолекулярные вещества (пластификаторы, ускорители и т. п.) с достаточно большим мольным объемом распределяются в полимерной матрице мезоморфного типа неравномерно вследствие ее гетерогенного характера. Следовательно, реакции, протекающие в мезоморфной полимерной матрице при температурах ниже температуры перехода в изотропную жидкость, должны зависеть от ее структуры. В частности, неравномерный характер распределения вулканизующих агентов должен привести к вулканизатам с гетерогенным характером распределения химических поперечных связей.

Рассмотрим влияние мезоморфной структуры полимерной матрицы на процесс вулканизации на примере вулканизации *цис*-1,4-полиизопрена (СКИ-3) хиноловым эфиrom (ХЭФ).

Ранее методами ИК-спектроскопии [6], ДСК [7, 8] и диффузионным [2, 5] было установлено, что в матрице СКИ формируются термодинамически стабильные образования из фрагментов макроцепей определенной конформации, которые распадаются при –35, –25, –10, 10, 25, 43, 57, 75, 93 и 110°. Терmostатирование СКИ при разных температурах позволяет сформировать в каждом случае свою мезоморфную структуру матрицы, обогащенную определенными упорядоченными образованиями [7]. ХЭФ в качестве вулканизующего агента обеспечивает сшивание матрицы СКИ при  $\geq 74^\circ$ , т. е. позволяет фиксировать ее мезоморфную структуру в температурном интервале существования термически наиболее прочных структурных образований, которые плавятся при 93 и 110°. Важной особенностью этой реакции является наличие большого периода времени, в течение которого сохраняется неизменной степень сшивания вулканизатов  $N_c$  (по данным метода равновесного набухания вулканизатов в *m*-ксиоле) (рис. 1) при отсутствии, согласно данным золь-анализа, сколь-нибудь заметной деструкции полимера. Это позволяет проследить влияние продолжительности реакции сшивания и температуры на структуру вулканизатов. Об особенностях структуры последних судили по термограммам ДСК и по изменению упругих констант  $C_1$  и  $C_2$  уравнения Муни – Ривлина, описывающего деформационные свойства вулканизатов (рис. 1–3). Методика получения термограмм ДСК СКИ и его вулканизатов подробно описана в работе [8].

Сопоставим структуру и свойства вулканизатов, полученных в оптимуме при разных температурах. Повышение температуры вулканизации СКИ с 74 до 87° сопровождается ростом степени сшивания и соответственно увеличением напряжения при удлинении и прочности вулканизатов при растяжении (рис. 1, 2). Упругая константа  $C_1$ , при этом увеличивается линейно со степенью сшивания вулканизатов  $N_c$ , тогда как константа

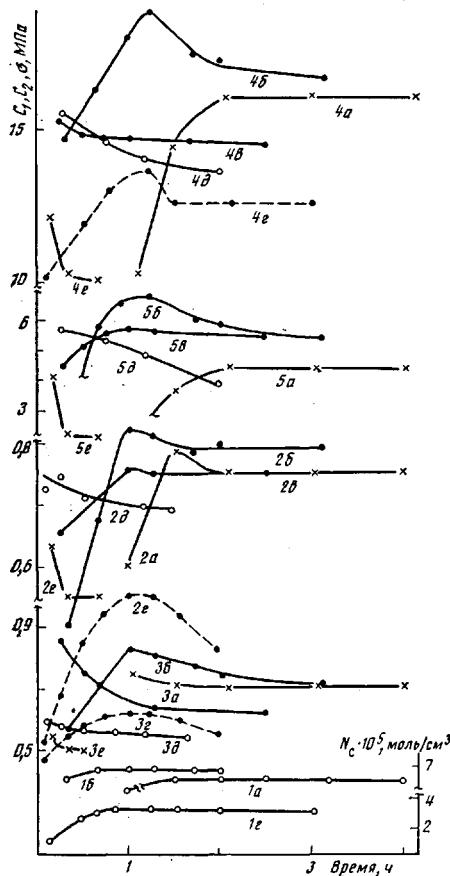


Рис. 1

Рис. 1. Влияние продолжительности реакции и температуры на степень сшивания  $N_c$  (1), упругие константы  $C_1$  (2),  $C_2$  (3), прочность при растяжении (4) и напряжение при удлинении (700%) (5) вулканизаторов.  $T=80$  (а), 87 (б), 95 (в, г), 110 (д) и 140° (е)

Рис. 2. Влияние температуры вулканизации на степень спививания (1), упругие константы  $C_1$  (2) и  $C_2$  (3), прочность при растяжении (4) и напряжение при удлинении (700%) (5) вулканизаторов, полученных в оптимальном режиме. Относительное удлинение вулканизаторов, начиная с 87°, 800%

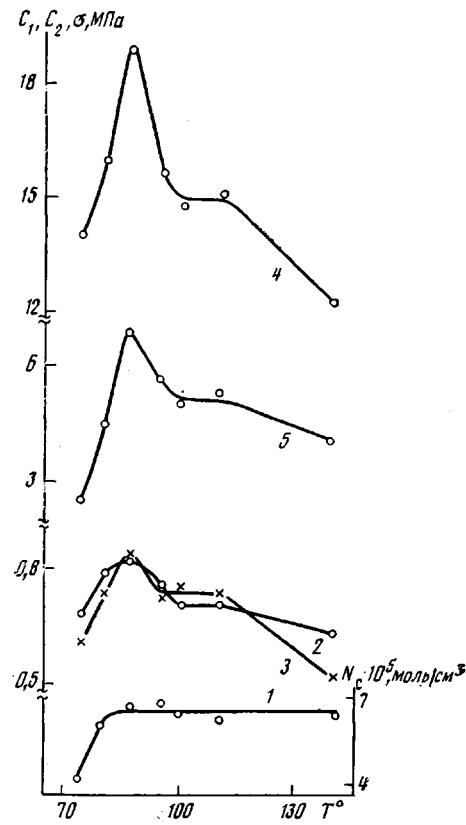


Рис. 2

$C_2$  резко возрастает при повышении температуры вулканизации от 80 до 87°. Повышение температуры сшивания СКИ от 80 до 87° приводит также к появлению реверсии прочности вулканизаторов при растяжении (рис. 1). Отсутствие деструкции полимера и сохранение неизменной степени сшивания вулканизаторов  $N_c$  позволяет допустить, что отмеченная реверсия — результат изменения мезоморфной структуры полимерной матрицы, проходящего при термостатировании СКИ в прессе.

Согласно данным ДСК (рис. 3), при охлаждении СКИ, предварительно термостатированного при 75° в течение 2,5 ч, структурные образования со складчатыми цепями, плавящиеся при температурах  $\leq 10^\circ$ , восстанавливаются лишь в незначительной степени [7]. Упорядоченные образования СКИ с вытянутыми фрагментами макроцепей (переходы в области 25, 43 и 57°) формируются при этом достаточно легко, но возвращает вклад более дефектных образований [7]. В случае вулканизаторов процесс восстановления этих структур может зависеть и от густоты сетки образовавшихся поперечных связей. Что касается упорядоченных образований, температура распада которых выше температуры вулканизации, они либо не изменяются, либо увеличиваются. Последнее, согласно данным ДСК [7, 8] и ИК-спектроскопии [4], возможно, если температура вулканизации близка к температуре их распада, но не превышает ее.

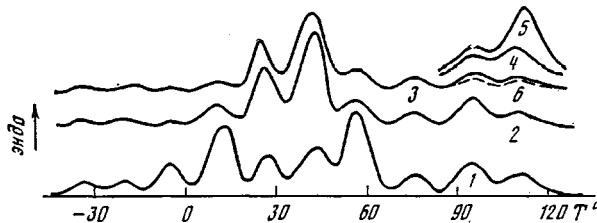


Рис. 3. Термограммы СКИ, отожженного при  $-75^{\circ}$  в течение 1 ч (1), при  $75^{\circ}$  в течение 2,5 ч (2), и его вулканизатов (3–6). Продолжительность вулканизации 5 (3), 30 (4),  $75$  (5) и 90 мин (6)

Во время вулканизации СКИ при  $87^{\circ}$ , согласно данным ДСК [8], имеет место такой случай. Процесс сшивания неупорядоченной части полимерной матрицы заканчивается к 40 мин (по данным метода равновесного набухания), однако упругие константы  $C_1$  и  $C_2$  продолжают увеличиваться в течение следующих 20 мин, что сопровождается повышением прочностных характеристик вулканизатов (рис. 1). Дальнейшее увеличение продолжительности термостатирования эластомера приводит к частичному распаду упорядоченных образований [7, 8], что и обуславливает наблюдалась реверсию прочностных характеристик вулканизатов.

Реализация структурного перехода в СКИ при  $93^{\circ}$  резко понижает значения упругих констант  $C_1$  и  $C_2$  при сохранении степени сшивания вулканизатов  $N_c$ , что находит свое отражение и в уменьшении прочностных характеристик вулканизатов, полученных при  $95^{\circ}$  (рис. 1, 2). Уменьшение концентрации ХЭФ до 3 вес.% обеспечивает более низкую степень сшивания вулканизатов, что позволяет проследить изменение констант  $C_1$  и  $C_2$  более подробно (рис. 1). Несмотря на то что степень сшивания вулканизатов после 50 мин сохраняется постоянной, упругие константы  $C_1$  и  $C_2$  изменяются со временем вулканизации экстремально, особенно  $C_1$ . Аналогично изменяются и прочностные характеристики вулканизатов (рис. 1). На термограммах ДСК этих вулканизатов с увеличением продолжительности сшивания до 75 мин увеличивается теплопоглощение от структурных переходов при  $93$  и  $110^{\circ}$ , при сохранении теплопоглощения от переходов в интервале  $-40$ – $+90^{\circ}$  (рис. 3). Дальнейшее увеличение продолжительности вулканизации сопровождается резким уменьшением теплопоглощения от структурных переходов при  $93$  и  $110^{\circ}$  (рис. 3). Очевидно, в первые 75 мин происходит достройка упорядоченных образований, выражаясь в увеличении размера и степени их совершенства. Дальнейшее термостатирование СКИ приводит к частичному распаду упорядоченных образований, что и обуславливает экстремальный характер изменения во времени констант  $C_1$  и  $C_2$  и определяет физико-механические свойства вулканизатов. Другими словами, вулканизат имеет оптимальные свойства лишь в том случае, когда полимерная матрица его наиболее упорядочена, т. е. в том случае, когда при плавлении ее упорядоченных образований поглощается наибольшее количество тепла.

Увеличение температуры вулканизации вплоть до  $110^{\circ}$  стабилизирует гетерогенную структуру матрицы СКИ, что проявляется в соответствующем характере изменения упругих констант  $C_1$  и  $C_2$ , а также прочностных характеристик вулканизатов (рис. 1, 2).

Реализация второго структурного перехода в области  $110^{\circ}$  приводит к дальнейшему уменьшению значений констант  $C_1$  и  $C_2$ , а также прочностных характеристик вулканизатов (рис. 1, 2). Таким образом, в результате реализации двух структурных переходов прочность вулканизатов, имеющих одинаковое содержание химических поперечных связей, при растяжении уменьшилась на  $\sim 35$ , константа  $C_2$  – на 38, а  $C_1$  – на 22 %. Очевидно, константа  $C_2$  более чувствительна к изменению характера гетерогенной системы вулканизата, происходящему при повышении температуры вулканизации, чем константа  $C_1$ .

Обнаруженное различие в степени сшивания вулканизатов, определенной методом равновесного набухания и по изменению константы  $C_1$ ,

во времени и с температурой вулканизации (рис. 1, 2), а также данные ДСК (рис. 3) [8] позволяют считать, что вулканизация эластомеров при температурах ниже температуры перехода мезоморфной полимерной системы в изотропную жидкость носит гетерогенный характер. При этом константа  $C_1$  представляет собой некоторую сумму поперечных химических и физических связей. Роль последних выполняют термодинамически стабильные упорядоченные образования разного строения. В связи с этим не является неожиданным отсутствие линейной зависимости между степенью сшивания вулканизатов  $N_c$ , определенной методом равновесного набухания, и по упругой константе  $C_1$  (рис. 1, 2).

Полученные температурные зависимости констант  $C_1$  и  $C_2$  однозначно свидетельствуют об их энергетической, а не энтропийной природе, как отмечают некоторые авторы [9]. Это не является неожиданным, поскольку на изменение констант  $C_1$  и  $C_2$  со временем и с температурой вулканизации оказывает влияние перестройка гетерогенной структуры эластомера.

Мезоморфная система СКИ обладает способностью перестраиваться не только под действием температуры [7, 8] (рис. 1, 2), но и добавок, влияющих на конформационный набор его макроцепей [2, 5, 8], подобно другим гибкоцепным полимерам [1, 3, 4].

Рассмотрим влияние добавок: индустриального масла И-8А (ВМ), дигидрилфталата (ДБФ), дигидрилсебацината (ДБС) и триокси- $\alpha,\omega$ -диметакрилата (ТГМ-3), параметры растворимости которых 15,3; 19,2; 18,6 и 20,6 ( $\text{кДж}/\text{м}^3$ )<sup>1/2</sup> соответственно, на структуру вулканизатов СКИ (16,4 ( $\text{кДж}/\text{м}^3$ )<sup>1/2</sup>). Содержание добавки в СКИ определяли весовым методом с точностью  $\pm 5\%$  после введения ее в эластомер на лабораторных микровальцах.

Несмотря на различие в молекулярной растворимости выбранных добавок в СКИ (ТГМ-3 несовместим с ним [10], растворимость ВМ и ДБС составляет  $\sim 20$  и 15 вес.% соответственно [11, 12]) и их эффективности (оценивали по изменению  $T_c$  и вязкости эластомера [2, 11, 12]), для изученных добавок обнаружена концентрация (2 вес.% в случае ВМ, 1 вес.% – ДБФ, 0,5 вес.% – ДБС и 0,1 вес.% – ТГМ-3), при которой наблюдается расширение температурного интервала стеклования, повышение  $T_c$ , увеличение вязкости расплава и уменьшение свободного объема матрицы СКИ вследствие изменения конформационного набора его макроцепей, что в свою очередь приводит к росту размера и (или) количества определенных упорядоченных образований его мезоморфной системы [2]. При этом тип упорядоченных образований и их дефектность в матрице пластифицированного СКИ зависят как от концентрации, так и от химического строения молекул добавки [2].

Гетерогенную структуру матрицы СКИ, направленно измененную введенной добавкой, фиксировали реакцией сшивания ХЭФ при  $80^\circ$ , т. е. при температуре ниже температуры плавления термически наиболее прочных ее упорядоченных образований (рис. 1, 2). Согласно данным ИК-спектроскопии, ХЭФ при этой температуре не реагирует с исследованными добавками.

Степень сшивания  $N_c$  вулканизатов СКИ, по данным метода равновесного набухания в *m*-ксилоле (образцы предварительно экстрагировали метанолом), с ростом содержания добавки изменяется экстремально при тех же концентрациях последних (рис. 4), что и гетерогенная полимерная система [2]. О степени упорядоченности последней судили по величине суммарного теплопоглощения образца в интервале температур  $-40$ – $+130^\circ$ , определенной методом ДСК (рис. 5) по методике, подробно описанной в работе [2]. Очевидно, ХЭФ в пластифицированном СКИ, как и в случае непластифицированного, распределяется в полимерной матрице неравномерно, не проникая внутрь термодинамически стабильных упорядоченных образований, подобно другим низкомолекулярным веществам с достаточно большим мольным объемом [2, 3, 5].

Как следствие этого, чем выше степень упорядоченности матрицы пластифицированного эластомера во время вулканизации, тем выше сте-

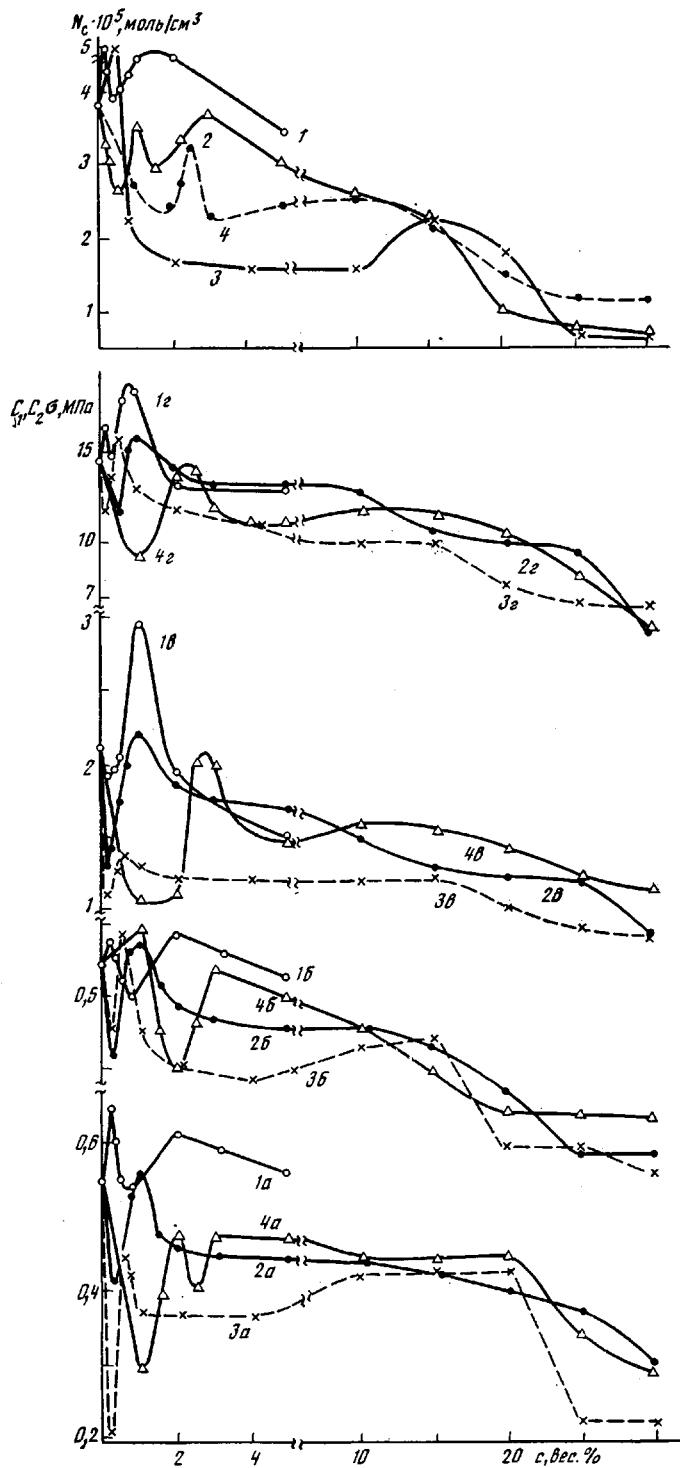


Рис. 4. Влияние содержания добавки ТГМ-3 (1), ДБФ (2), ДБС (3) и ВМ (4) на степень сшивания  $N_c$ , константы  $C_1$  (а) и  $C_2$  (б), прочность вулканизатов при растяжении (а) и напряжение при удлинении (700%) (б)

степень сшивания ее неупорядоченной части. Другими словами, вулканизация пластифицированного СКИ, как и непластифицированного, носит гетерогенный характер, если температура сшивания ниже температуры перехода мезоморфной системы в изотропную жидкость. Сопоставление данных рис. 4 показывает, что степень сшивания СКИ  $N_c$  при одинако-

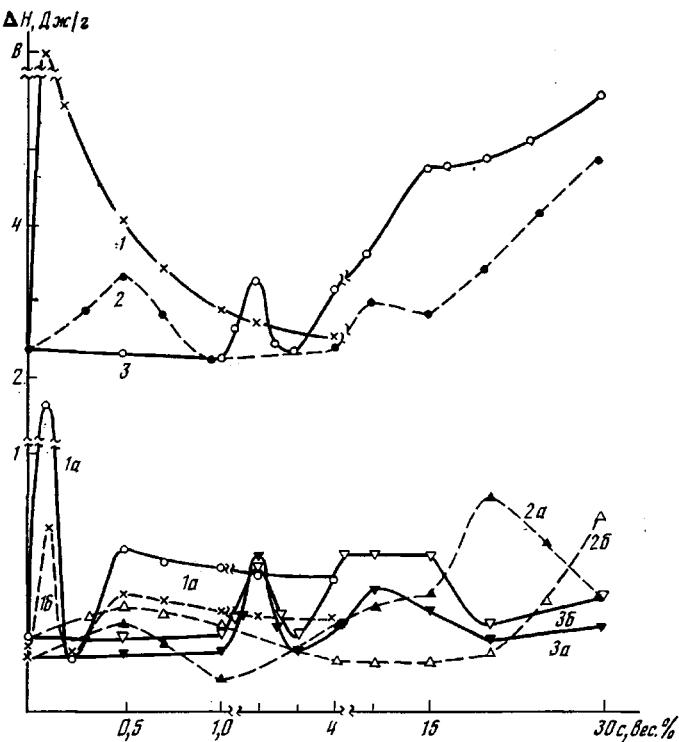


Рис. 5. Влияние содержания добавки ТГМ-3 (1), ДБС (2) и ВМ (3) на суммарное теплопоглощение СКИ в температурном интервале  $-40 - +130^\circ$  (1-3) и теплопоглощение от структурных переходов в области  $93^\circ$  (а) и  $110^\circ$  (б)

вом содержании добавки зависит от химического строения ее молекул, определяющего как количество, размер и строение упорядоченных образований [2], так и изменение свободного объема неупорядоченной части полимерной матрицы в результате изменения межмолекулярного взаимодействия в ней.

Константа  $C_1$ , уравнения Муни – Ривлина, которую обычно связывают со степенью спшивания вулканизата [9], с ростом содержания добавки также изменяется экстремально (рис. 4). Однако эти зависимости заметно отличаются от аналогичных зависимостей степени спшивания вулканизатов  $N_c$  (рис. 4). Так, значения  $N_c$  близки для вулканизатов, содержащих 0,5 вес. % ДБС и 0,1 вес. % ТГМ-3, тогда как значения  $C_1$  для них заметно отличаются. Очевидно, для случая гетерогенной вулканизации эластомеров константа  $C_1$  – структурный параметр, характеризующий все поперечные связи вулканизата – химические и физические.

Согласно термограммам ДСК (рис. 5) и данным диффузионного метода [2], ТГМ-3 вызывает наиболее сильное структурообразование матрицы СКИ в рассмотренном ряду добавок. Введение ТГМ-3 уже в количестве 0,1 вес. % приводит к резкому увеличению теплопоглощения от структурных переходов, особенно при 25 и  $93^\circ$  [2]. В случае введения 2 вес. % ВМ наиболее сильно возрастает теплопоглощение при 57, 93 и  $110^\circ$  [11], а 0,5 вес. % ДБС – соответственно при 57, 43 и  $93^\circ$  [12]. Другими словами, фрагменты макроцепей благодаря взаимодействию с молекулами добавки [12] принимают конформации, термодинамически невыгодные для непластифицированного полимера, что и приводит к направленной перестройке гетерогенной структуры последнего.

В условиях кулканизации сохраняются лишь упорядоченные образования СКИ, плавающиеся при 93 и  $110^\circ$ , т. е. выше температуры вулканизации (рис. 5). Объемное содержание таких образований в случае СКИ, содержащего ТГМ-3, заметно выше, чем в случае использования ДБС или ВМ, что и приводит к заметной разнице в степенях спшивания вулканизатов и значениях констант  $C_1$  и  $C_2$  в уравнении Муни – Ривли-

на (рис. 4, 5). При охлаждении полученных вулканизатов от 80 до  $\sim 20^\circ$  наиболее легко восстанавливаются упорядоченные образования с вытянутыми фрагментами макроцепей (переходы при 25, 43 и  $57^\circ$  [7, 13]). При этом степень восстановления упорядоченных образований зависит и от густоты сетки химических связей: чем реже эта сетка, тем легче и полнее должен проходить процесс их восстановления. Это удобно проследить на вулканизатах СКИ, содержащих 3–20 вес.% ВМ и 1,5–20 вес.% ДБФ: значения константы  $C_1$  для вулканизатов с ВМ несколько выше, чем с ДБФ, тогда как значения  $N_c$ , наоборот, выше у последних (рис. 4, 5). В связи с этим не является неожиданным отсутствие линейной зависимости между  $C_1$  и  $N_c$ , а также  $2C_1$  и  $2C_2$  для исследованных вулканизатов (рис. 4).

Термодинамически стабильные упорядоченные образования влияют и на физико-механические показатели вулканизатов (рис. 4). Так, несмотря на различие в значениях  $N_c$ , прочность при растяжении вулканизатов СКИ, содержащих 2,5 вес.% ВМ и 2,5 вес.% ДБФ, аналогична, как и вулканизатов с 1 вес.% ДБФ и 0,5 вес.% ДБС (рис. 4). Особенно ярко роль упорядоченных образований в свойствах вулканизатов проявляется в случае ТГМ-3. Будучи наиболее сильно сшитыми, макроцепи СКИ лишены возможности восстанавливать полностью свои упорядоченные образования с вытянутыми фрагментами, и прочность вулканизатов при растяжении в случае 0,1 вес.% ТГМ-3 ниже, чем в случае 1 вес.% (рис. 4).

Данные рис. 4, 5 и [2] позволяют также проследить влияние изменения межмолекулярного взаимодействия в гетерогенном по структуре вулканизате, вызванное как ростом содержания добавки, так и ее химическим строением, на прочностные и деформационные характеристики вулканизатов. Для вулканизатов, содержащих пластификатор в небольшом количестве (0,1 вес.% в случае ДБС, 0,5 вес.% – ДБФ и 1 вес.% – ВМ), наблюдается уменьшение значений констант  $C_1$  и  $C_2$ , а также степени их сшивания  $N_c$  и соответственно прочности при разрыве по сравнению с непластифицированными. Заметим, что при введении этих пластификаторов в таком же количестве обнаружено резкое падение вязкости расплава СКИ при  $70^\circ$  и понижение его  $T_g$  [2], тогда как степень упорядоченности мезоморфной системы не изменяется (рис. 5). Это – свидетельство уменьшения межмолекулярного взаимодействия в системе на границе раздела ее упорядоченных образований при введении пластификатора в небольшом количестве, что и находит свое отражение в поведении вулканизатов.

При дальнейшем увеличении содержания пластификатора (до 14 вес.% в случае ДБС, 13 вес.% – ДБФ и 20 вес.% – ВМ) прочность вулканизатов не только не понижается, а даже увеличивается при определенных концентрациях пластификатора вследствие увеличения степени упорядоченности гетерогенной системы эластомера (рис. 4, 5). Резкое уменьшение прочности вулканизатов при разрыве, а также значений их констант  $C_1$  и  $C_2$  и степени сшивания  $N_c$  наблюдается лишь в случае, когда содержание пластификатора превышает его молекулярную растворимость в неупорядоченной части СКИ ( $>15$  вес.% в случае ДБС,  $>13$  вес.% – ДБФ,  $>20$  вес.% – ВМ). Возможно, это является следствием дополнительного изменения гетерогенного характера распределения химических поперечных связей в них из-за появления самостоятельной фазы пластификатора. Прочностные характеристики вулканизатов получены на динамометре фирмы «Instrone» при скорости растяжения образцов 100 мм/мин. Погрешность при определении напряжения  $\pm 5\%$ .

Таким образом, из-за высокой степени сшивания неупорядоченной части матрицы способность вулканизата к развитию высокоэластической деформации связана в значительной степени и с распадом его несшитых упорядоченных структур, прочность и объемное содержание которых зависят от молекулярного строения и количества введенного пластификатора. В связи с этим интересно поведение констант  $C_1$  и  $C_2$  исследованных вулканизатов. Константа  $C_1$  с ростом содержания добавки, подобно степени сшивания вулканизатов  $N_c$ , изменяется в широком интервале

(от 0,68 МПа для вулканизата с 0,1 вес. % ТГМ-3 до 0,2 МПа – с 30 вес. % ДБС), тогда как константа  $C_2$  при этом изменяется в более узком интервале (от 0,59 МПа для вулканизата с 0,5 вес. % ВМ до 0,3 МПа – с 30 вес. % ДБС и ДБФ), подобно прочности вулканизатов при разрыве (рис. 4). Это позволяет допустить, что константа  $C_2$  характеризует способность к деформации гетерогенной системы вулканизата в целом: как ее упорядоченных структур, так и неупорядоченной части – проходных цепей, т. е. характер распределения поперечных связей вулканизата, как химических, так и физических.

Следовательно, мезоморфная структура эластомера не только сохраняется при вулканизации при температурах ниже температуры перехода системы в изотропную жидкость, но может быть направленно модифицирована при введении добавки (рис. 4, 5). Гетерогенная структура матрицы в свою очередь определяет степень сшивания и характер распределения химических связей в вулканизате.

При концентрациях добавки  $\leq 2$  вес. %, когда вызываемое ею уменьшение межмолекулярного взаимодействия в неупорядоченной части матрицы еще невелико [2], происходящее увеличение степени упорядоченности последней приводит к повышению  $T_c$  эластомера [2] и увеличению прочности вулканизатов при растяжении и напряжения при удлинении (рис. 4). Очевидно, так называемую антипластикацию можно наблюдать в любом полимере и в любом его физическом состоянии [2, 3], поскольку причина этого явления – повышение жесткости фрагментов макроцепей (в случае СКИ увеличение содержания вытянутых и спирально свернутых фрагментов [2, 11, 12]). Это явление можно наблюдать при введении любой добавки, способной взаимодействовать с функциональными группами макроцепей [11], независимо от ее молекулярной растворимости в полимере и способности изменять межмолекулярное взаимодействие в системе (рис. 4, 5). Очевидно, чем меньше производимое ею понижение межмолекулярного взаимодействия, тем ярче проявляется повышение жесткости макроцепей, тем выше прочность вулканизатов, т. е. сильнее эффект антипластикации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколова Л. В. // Каучук и резина. 1988. № 6. С. 12.
2. Соколова Л. В. // Каучук и резина. 1987. № 2. С. 25.
3. Соколова Л. В., Чеснокова О. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 147.
4. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 25.
5. Соколова Л. В., Воронова Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 934.
6. Соколова Л. В., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 892.
7. Соколова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1736.
8. Соколова Л. В., Волгин В. А., Тугорский И. А., Гаврилюк Б. К. // Каучук и резина. 1985. № 4. С. 16.
9. Гляйм В., Опперман В., Рехаге Г. // Докл. Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984. А90.
10. Берлин А. А., Межиковский С. М., Васильченко Е. И. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 3. С. 537.
11. Соколова Л. В., Волгин В. А., Гаврилюк Б. К. // Каучук и резина. 1986. № 8. С. 32.
12. Соколова Л. В., Волгин В. А., Гаврилюк Б. К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 480.
13. Соколова Л. В. // Каучук и резина. 1988. № 4. С. 7.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
нетканых текстильных материалов

Поступила в редакцию  
18.01.88

L. V. Sokolova, V. A. Volgin, T. V. Chibisova

#### ON HETEROGENEOUS CHARACTER OF VULCANIZATION OF *cis*-1,4-POLYISOPRENE WITH QUINOL ESTER

##### Summary

It has been shown for vulcanizates of *cis*-1,4-polyisoprene obtained in the 74-140° temperature range and having the same degree of crosslinking that the  $C_1$  and  $C_2$  constants in the Muni-Rivlin equation have the energetic nature. The rearrangement of the complicated mesomorphic structure of the polymer matrix proceeding with time or with the change of temperature or in the presence of plasticizers affects the change of  $C_1$  and  $C_2$  constants.