

УДК 541.64:532.55:539.2

© 1992 г. А. А. Донской, С. Г. Куличихин, В. А. Шершинев,
В. Д. Юловская, А. Я. Малкин

РЕОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Проведено реокинетическое исследование процесса сшивания композиций на основе высокомолекулярного полизопрена, характеризующихся различной продолжительностью индукционного периода. Сочетание вискозиметрических и динамических методов исследования позволяет надежно определить положение точки гелеобразования. Количественно описана кинетика изменения вязкоупругих характеристик изученных систем.

Применение реологических методов к исследованию процесса формирования полимерных сеток позволило создать обоснованную и достаточно полную картину изменения релаксационных характеристик материала в процессе сшивания [1]. В комплексе работ, посвященных реокинетике образования сетчатых полимеров, ранее исследовали главным образом процесс отверждения реакционноспособных олигомеров, т. е. образование сетчатых структур в процессе полимеризации или поликонденсации малых молекул с высокой функциональностью [2–5]. В то же время широко распространенные приемы формирования полимерных сеток через сшивание макромолекул низкомолекулярными сивающими агентами в этом плане изучены недостаточно.

Обычно применяемые методы исследования эластомеров в процессе сшивания основаны на определении изменения степени сшивания от времени или механических показателей или же ограничиваются наблюдением за условно-технологическими показателями свойств резиновой смеси типа вязкости по Муни [6]. В этой связи задача настоящей работы заключалась в исследовании комплекса реологических свойств модельных смесей на основе полизопрена, сшивающихся с помощью серосодержащих систем различной активности, на разных стадиях процесса – от индукционного периода до формирования конечной структуры сетки. В этом смысле проводимые здесь исследования развивают такие методы изучения вулканизационных характеристик резиновых смесей, как вискозиметрия Муни и реометрия («Монсанто»), придавая им количественный характер. Это тем более важно, что только количественные показатели свойств эластомерных сеток могут быть сопоставлены с их молекулярным строением.

Модельные смеси на основе промышленного полизопрена СКИ-3 готовили на вальцах при 40–60°. Продолжительность индукционного периода варьировали введением в резиновые смеси сивающих систем различной активности: комбинаций серы с ускорителем замедленного действия (сульфенамид М) и ультраускорителем (диэтилдитиокарбамат цинка). В состав исследуемых композиций входили также стеариновая кислота, оксид цинка и специальный замедлитель сшивания N-циклогексилтиофталимид. Составы сивающих систем представлены в таблице.

Составы использованных сшивящих систем

Система, №	Состав в массовых долях по отношению к каучуку (на 100 мас. ч. каучука)			
	серы	сульфенамид М	N-циклогексильтифтальимид	дигитилдитиокарбамат цинка
1	2,5	1,0	—	—
2	2,5	1,5	—	—
3	2,5	1,0	0,2	—
4	2,0	—	0,5	1,0
5	2,0	—	1,0	1,0
6	2,0	—	—	1,0

Начальные стадии процесса сшивания в условиях сохранения вязкотекучего состояния исследовали на ротационном вискозиметре «Rheomat-30» производства фирмы «Contraves» (Швейцария) с рабочим узлом конус – плоскость.

Измерение модуля упругости G' и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ в процессе сшивания осуществляли на крутильном маятнике МК-3 при номинальной частоте ~ 1 Гц. Исследуемые композиции наносили на подложку из стеклоткани. Методика приготовления образцов описана в работе [7]. Величину степени превращения рассчитывали по относительному изменению модуля упругости [8].

В процессе сшивания композиций, характеризующихся наличием длительного индукционного периода ($T=143^\circ$), были получены кривые изменения вязкости, модуля упругости и тангенса угла механических потерь, приведенные на рис. 1, а–в. Введение в вулканизующую группу в дополнение к сульфенамидному ускорителю замедлителя сшивания позволило практически вдвое увеличить продолжительность индукционного периода, не изменив при этом ни химизма процесса, ни скорости вулканизации [9]. Как видно, наблюдается хорошее качественное согласие хода кривых, описывающих зависимости вязкости, модуля упругости и тангенса угла механических потерь для различных сивающих систем, каждая из которых обеспечивает наличие продолжительного индукционного периода по образованию сетки. К 15 мин термической обработки системы без ингибитора происходит резкий рост вязкости (рис. 1, в, кривая 1), которому соответствует максимум $\operatorname{tg} \delta$ (рис. 1, б, кривая 1) и начало подъема на кривой изменения модуля упругости (рис. 1, а, кривая 1). Аналогичное согласие наблюдалось и при введении ингибитора сшивания или изменении соотношения ускорителя к сере в составе вулканизующей группы (рис. 1, а–в, кривые 2 и 3). Для всех этих систем обнаружен экстремальный ход временной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ в области, непосредственно предшествующей увеличению модуля упругости. Отмеченный эффект отсутствует только в случае применения сивающих систем высокой активности, у которых практически отсутствует индукционный период в выбранных условиях эксперимента. Это связано с тем, что высокая скорость сшивания просто не позволяет зарегистрировать индукционный период, т. е. имеет чисто методические причины.

Известно, что при отверждении реакционноспособных олигомеров время процесса, при котором $\operatorname{tg} \delta$ или модуль потерь G'' проходит через максимум, является критерием достижения гель-точки [2, 10]. Появление этого эффекта связывается с изменением релаксационного состояния системы [11] при переходе из вязкотекучего в высокоэластическое состояние в условиях сшивания и появлением вследствие этого нового релаксационного механизма.

Один из наиболее распространенных и качественно довольно очевидных методов определения точки гелеобразования состоит в сопоставлении данных вискозиметрических измерений с достижением максимума тангенса угла механических потерь. Сравнение зависимостей, полученных

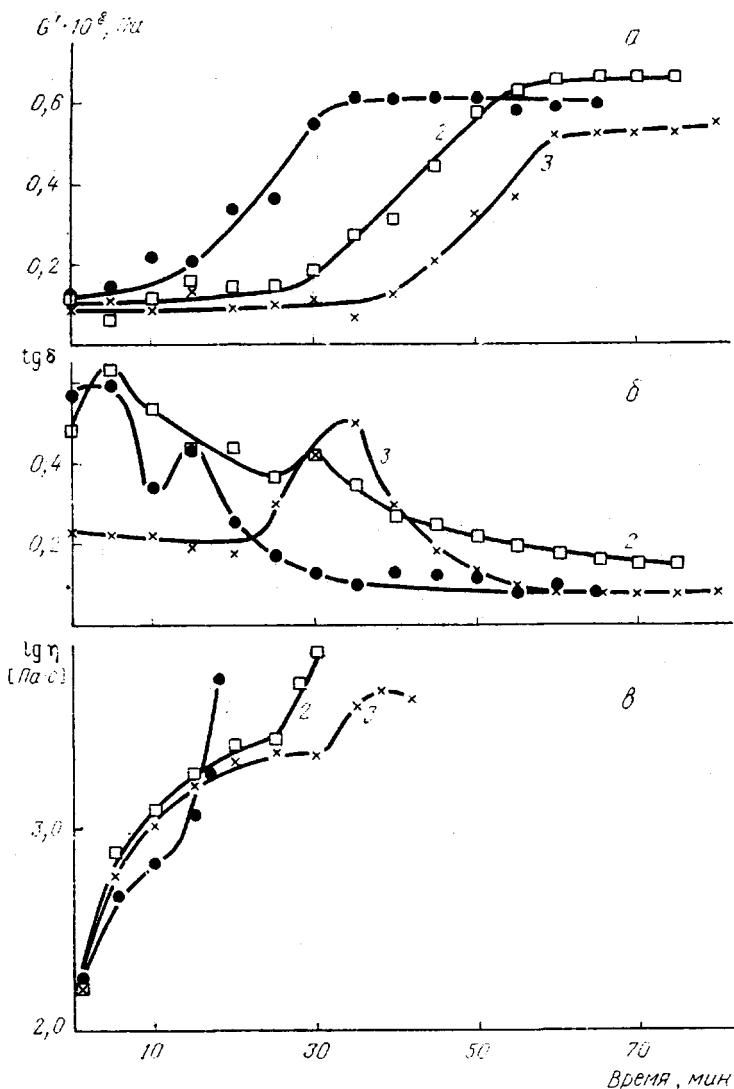


Рис. 1 а-с

при изучении вязкостных свойств резиновых смесей на начальных стадиях процесса вулканизации, с описанными выше данными, касающимися изменения $\text{tg } \delta$ и G' , свидетельствует о том, что появление максимума на временной зависимости $\text{tg } \delta$, как правило, хорошо коррелирует с моментом прекращения течения материала, что является критерием достижения гель-точки с помощью вискозиметрических измерений. Различие между двумя этими точками не превышает 5–10 %. Возможные причины такого расхождения, прежде всего методические, подробно обсуждены в работе [12].

Чтобы получить возможность определения исследуемых реологических характеристик (G' , G'' , $\text{tg } \delta$) на всем протяжении процесса вулканизации, в случае применения спивающих агентов высокой активности, в состав вулканизующей группы были введены значительные количества N-циклогексилофталимida (0,5 и 1,0 мас. ч.). Однако и в этом случае скорость спивания оставалась настолько высокой, что выделить участок,

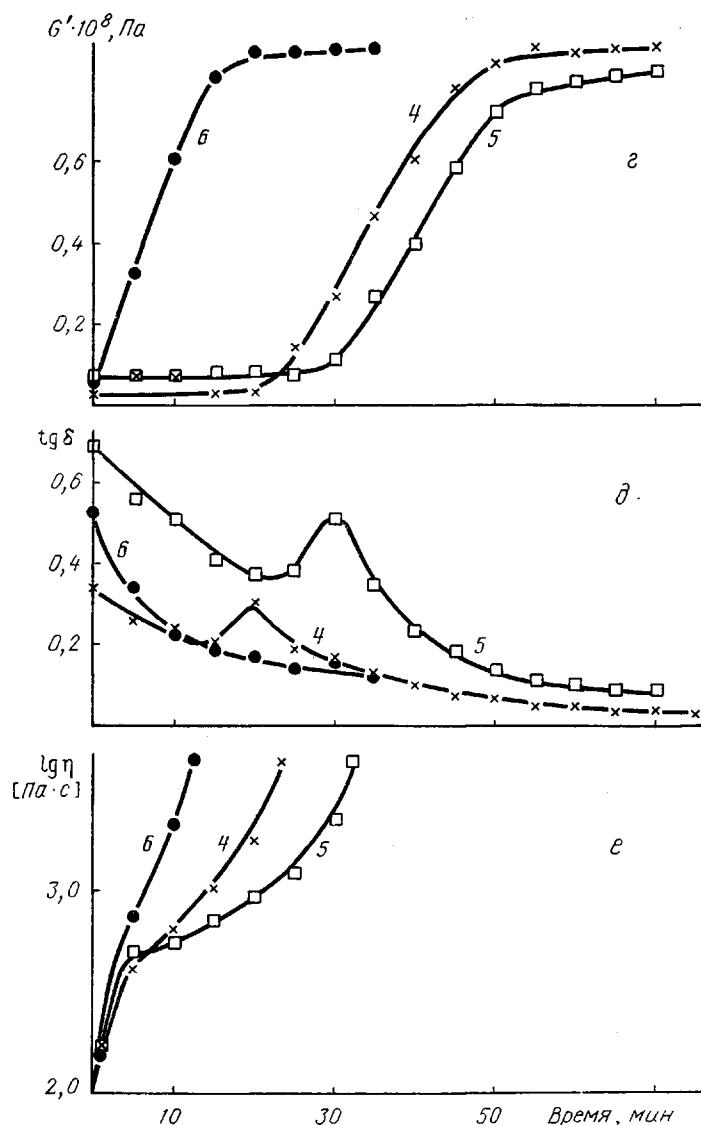


Рис. 1. Изменение модуля упругости (*a*, *г*), тангенса угла механических потерь (*б*, *д*) и вязкости (*в*, *е*) в процессе сшивания полизопрена системами замедленного действия (*а*–*в*) и системами высокой активности (*г*–*е*). Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам систем в таблице

соответствующий индукционному периоду, не удалось. Только при понижении температуры эксперимента до 120° стало возможным проследить за изменением реологических характеристик на протяжении всего процесса. Во всех случаях характер изменения динамических свойств спиляемых систем от времени одинаков, а кажущееся отсутствие индукционного периода на зависимости $G'(t)$ (система 6) связано лишь с методическими причинами — его малостью при данной температуре сшивания. На самом деле три основных реологических эффекта — резкий рост вязкости, наличие индукционного периода на зависимости $G'(t)$ и появление максимума $\operatorname{tg} \delta$ — характерны для всех исследуемых систем (рис. 1, *в*–*е*). Изложенное свидетельствует об однотипном изменении релаксации

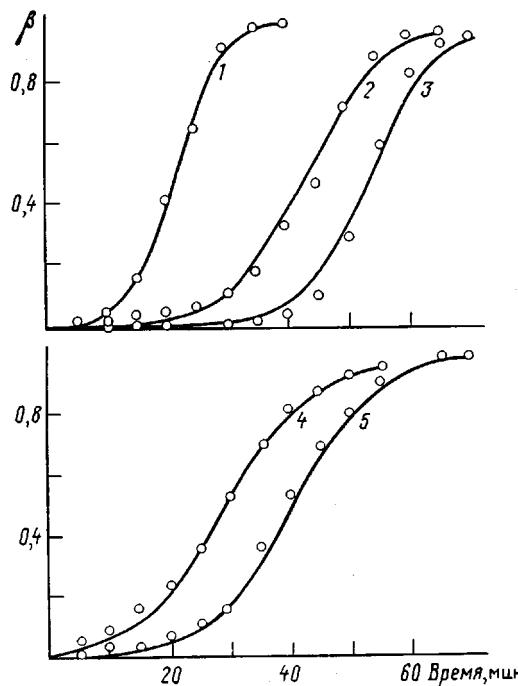


Рис. 2. Зависимость реологической степени превращения β от времени в процессе сшивания полизопрена системами замедленного действия (1–3) и высокой активности (4, 5). Кривая – расчет, точки – эксперимент

онного состояния высокомолекулярных эластомеров, содержащих серу с ускорителями, в условиях сшивания – о переходе из вязкотекучего в высокоэластическое состояние. Учитывая все экспериментальные результаты, описанные выше, необходимо сказать, что индукционный период, наблюдавшийся на зависимостях $G'(t)$, – кажущийся: он проявляется только на кривых изменения модуля упругости, в то время как нарастание вязкости в системе происходит практически сразу после начала прогревания резиновой смеси. Это, по нашему мнению, связано с тем, что рост вязкости обусловлен изменением молекулярной массы полимера и (или) разветвлениями макромолекул [13], а модуль упругости чувствителен к образованию сетки и зацеплений.

Зависимости «реологической» степени превращения β , рассчитанной согласно работе [1], представлены на рис. 2. Форма полученных кривых дает основание полагать, что процесс сшивания полизопрена в изотермическом режиме может быть описан хорошо известным феноменологическим уравнением вида

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)(1+C\beta)$$

Здесь β – «реологическая» степень превращения; t – время; k – константа скорости реакции, равная скорости сшивания при $\beta \rightarrow 0$; C – константа, характеризующая эффект автоускорения.

Уравнение такого типа было с успехом использовано для описания кинетики отверждения олигомеров различного строения [3] и низкомолекулярных полидиметилсилоксановых каучуков [14].

Метод определения констант k и C , входящих в приведенное уравнение, подробно описан в работе [3]. По предложенной методике были оп-

ределены указанные константы, характеризующие процесс вулканизации полизопрена с помощью различных сшивающих систем, значения которых представлены ниже.

Состав смеси, №	1	2	3	4	5
$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	1,1	0,14	0,016	2,8	0,44
C	232,0	1152,0	10404,5	44,7	314,0

Можно видеть, что с увеличением продолжительности индукционного периода (рис. 1) наблюдается понижение величины константы k . Это можно связать с замедлением скоростей реакций, приводящих к образованию сетки, в общей доле процессов, протекающих в индукционном периоде: образование промежуточных мономерных полисульфидов при взаимодействии серы с ускорителем или ингибитором $R - S_x - R$, присоединение серосодержащих фрагментов к макромолекулам эластомера $Ka - S_x - R$ (здесь Ka — макромолекула, R — остаток ускорителя). Одновременно в этом же ряду растут значения константы C , отражающей эффект автоускорения.

Приведенные на рис. 2 зависимости степени превращения β от времени, построенные по экспериментальным и расчетным данным, показывают хорошее совпадение между расчетом и экспериментом. Это свидетельствует о применимости предложенного выше уравнения к описанию процесса формирования сетки в высокомолекулярных эластомерных системах. Некоторое расхождение между расчетными и экспериментальными зависимостями в индукционном периоде сшивания можно объяснить, по нашему мнению, трудностью точного определения β при малых степенях превращения.

Наблюдаемый S-образный характер зависимостей $G'(t)$ или $\beta(t)$ может быть описан различными способами. В настоящей работе мы воспользовались уравнением «автокаталитического» типа. Это согласуется с представлениями о механизме действия сшивающих систем с сульфенамидными ускорителями или серноускорительных систем с ингибитором сшивания. Следует отметить, что представленные соображения подтверждают предположение [3] об общности физико-химических явлений, определяющих процесс образования материалов с поперечно сплошной структурой через стадию накопления реакционноспособных продуктов, приводящих к автокатализу реакций сеткообразования, хотя сами системы могут иметь различную природу.

Таким образом, рео kinетический метод исследования процессов сшивания высокомолекулярных эластомеров позволяет надежно определить положение точки гелеобразования и описать достаточно простым уравнением кинетику изменения вязкоупругих характеристик в процессе сшивания, причем такое описание разумно соотносится с имеющимися представлениями о химии процесса вулканизации полизопрена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. // Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., 1985. 240 с.
2. Gillham J. K. // Brit. Polymer J. 1985. V. 17. № 2. P. 224.
3. Куличихин С. Г. // Механика композит. материалов. 1986. № 6. С. 1087.
4. Valles E. M., Macosko C. V. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 673.
5. Macosko C. W. // Brit. Polymer J. 1985. V. 17. № 2. P. 239.
6. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. // Химия эластомеров. М., 1981. С. 241.
7. Куличихин С. Г., Шувалова Г. И., Кожина В. А., Чернов Ю. П., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 498.
8. Куличихин С. Г., Астахов П. А., Чернов Ю. П., Кожина В. А., Голубенкова Л. И., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2115.

9. Morita E. // Rubber Chem. and Technol. 1980. V. 53. № 3. P. 393.
10. Астахов П. А., Куличихин С. Г., Голубенкова Л. И., Кожина В. А., Чубисова Е. И., Чернов Ю. П., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 864.
11. Куличихин С. Г., Абенова З. Д., Башта Н. И., Кожина В. А., Блинкова О. П., Романов Н. М., Матвелашили Г. С., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2372.
12. Winter H. H. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 22. P. 1698.
13. Донской А. А., Куличихин С. Г., Малкин А. Я., Шершнев В. А., Юловская В. Д., Дастан А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1999.
14. Народицкая Е. Я. Дис. ... канд. хим. наук. М.; МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1986. 136 с.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Научно-производственное объединение
«Пластмассы», Москва

Поступила в редакцию
23.07.91

**A. A. Donskoi, S. G. Kulichikhin, V. A. Shershnev,
V. D. Yulovskaya, A. Ya. Malkin**

**RHEOKINETIC REGULARITIES OF FORMATION
OF POLYMER NETWORKS IN ELASTOMER
COMPOSITIONS**

S u m m a r y

Rheokinetics of crosslinking of high-molecular polyisoprene compositions characterized by various duration of induction time has been studied. Combination of viscometric and dynamic methods permits to determine reliably the position of the gel point. Kinetics of the change of viscoelastic characteristics of systems under study is quantitatively described.