

Д. В. Русецкий, аспирант; Е. И. Щербина, профессор; Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВНО-РАВНОВЕСНОГО МОДУЛЯ И ПЛОТНОСТИ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТНОГО КАУЧУКА

This article dwells upon the determination of acrylic rubber vulcanizates relative-equilibrium modulus and cross-linking density.

Для создания резин с улучшенным комплексом свойств необходимо знание их структуры и ее связи с физико-механическими свойствами вулканизатов. Особый интерес представляет исследование структуры, формирующейся в процессе вулканизации. Однако, как правило, методы изучения структуры сетчатых эластомеров требуют применения специального оборудования и сложны в подготовке исследуемых образцов. Одним из наиболее распространенных методов исследования свойств резин является метод вибрационной реометрии. Реометры используются прежде всего для оценки технологических и вулканизационных свойств резиновых смесей, но вместе с тем реометрические данные можно применять для оценки структурных характеристик эластомеров [1–3].

Структуру эластомерной сетки прежде всего составляют межмолекулярные поперечные сшивки, однако не последнюю роль в структуре сшитого эластомера играют межцепные зацепления, физическое взаимодействие макромолекул каучука с техническим углеродом, межмолекулярные связи, обеспечиваемые полярными группировками. Это определяет сильную зависимость структуры вулканизата от температуры.

Параметры, характеризующие эластомерную сетку, измеряются различными методами. В ряде работ установлена корреляция между величиной крутящего момента реометра фирмы «Монсанто» и равновесным модулем резин и предложен соответствующий метод расчета [1, 2]. Данный метод позволяет оценивать такие параметры вулканизационной сетки, как средняя молекулярная масса отрезка цепи между соседними поперечными связями – M_c , концентрация этих отрезков в единице объема вулканизата – N_c , степень сшивания – v .

В соответствии с существующими представлениями о механических свойствах резин в условиях динамического нагружения [4, 5] их динамический модуль упругости при сдвиге G может быть представлен в виде суммы двух составляющих – равновесного модуля сдвига G_p , величина которого не равна нулю только в случае сшитых полимеров, и неравновесной релаксирующей части модуля сдвига G_0 :

$$G = G_p + G_0. \quad (1)$$

В процессе вулканизации резиновых смесей до невысокой густоты сетки, характерной для технических резин, значение неравновесной части модуля сдвига существенно не изменяется, поэтому принято считать, что увеличение динамического модуля сдвига резиновой смеси при ее вулканизации связано в основном с возрастанием ее равновесного модуля сдвига.

В индукционном периоде вулканизации при вязкотекучем состоянии резиновой смеси ее равновесный модуль равен нулю и $G = G_0$, что соответствует минимальной величине крутящего момента реометра при испытании резиновой смеси. На последующих стадиях вулканизации при сшивании полимера динамический модуль резиновой смеси равен сумме равновесной и неравновесной составляющих. Испытания на вулканометрах обычно проводят при температуре вулканизации, которая, как правило, не ниже 120°C.

В этих условиях измеряемый динамический модуль сдвига резины близок к равновесному, поскольку скорость протекания процессов, обуславливающих физическую релаксацию в эластомере, при таких температурах довольно велика. Принимая во внимание, что при испытании на реометре фирмы «Монсанто» скорость деформации достаточно велика (1,6 Гц), при определении модуля сдвига G_p следует учитывать неравновесную составляющую G_0 .

Согласно предложенному методу, значение модуля сдвига G резиновой смеси в процессе вулканизации определяется по уравнению

$$G = k \frac{(M - 0,5)}{\beta_0 - 5 \frac{(M - 0,5)}{1000}}, \quad (2)$$

где k – коэффициент, зависящий от геометрических размеров камеры (для камеры с микротором диаметром 34 мм $k = 0,259$ град/см³); M – крутящий момент, Н·м; β_0 – номинальная амплитуда колебаний ротора, град.

Из уравнений (1) и (2) получим

$$G_p = k \left[\frac{(M - 0,5)}{\beta_0 - 5} \frac{(M_0 - 0,5)}{1000} - \frac{(M_0 - 0,5)}{\beta_0 - 5} \frac{(M_0 - 0,5)}{1000} \right], \quad (3)$$

где M_0 — минимальный крутящий момент, регистрируемый реометром на стадии индукционного периода вулканизации.

Согласно теории деформации пространственной сетки, равновесный модуль однозначно связан с концентрацией поперечных связей в единице объема. Данная зависимость описывается уравнением Уолла (4), которое позволяет определить среднюю молекулярную массу отрезка цепи между соседними поперечными связями вулканизата (5).

$$G_p = \frac{3RT\rho}{M_c}, \quad (4)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; ρ — плотность каучука.

$$M_c = \frac{3RT\rho}{G_p}. \quad (5)$$

Между средней молекулярной массой отрезка цепи и соседними поперечными связями существует взаимосвязь:

$$N_c = \rho \frac{N_A}{M_c}, \quad (6)$$

где N_A — число Авагадро.

Степень сшивания (ν , моль/см³) рассчитывали по уравнению

$$\nu = \frac{3G_p}{RT}. \quad (7)$$

Структуру эластомерной сетки изучали на резиновых смесях акрилатного каучука с различным содержанием вулканизирующего агента. Вулканизацию проводили при температурах 140±2, 160±2 и 180±2°C.

В состав резиновых смесей входили: акрилатный каучук — 100,0 мас. ч., стеарат натрия — от 2,0 до 6,0 мас. ч., четвертичная аммонийная соль — 0,5 мас. ч., технический углерод — 60,0 мас. ч. и стеариновая кислота — 2,0 мас. ч.

Таблица 1

Изменение параметров процесса вулканизации акрилатных резин в зависимости от содержания стеарата натрия и температуры вулканизации

Показатель	Температура вулканизации, °С	Содержание стеарата натрия, мас. ч.				
		2	3	4	5	6
Максимальный крутящий момент M_{HR} , дН·м	140	19,5	20,3	21,1	21,9	22,7
	160	19,3	20,1	20,9	21,7	22,6
	180	19,1	20,0	20,8	21,6	22,4
Время начала вулканизации τ_5 , мин	140	3,5	3,3	3,0	2,8	2,5
	160	2,3	2,1	2,0	1,8	1,7
	180	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9
Время достижения оптимума вулканизации τ_{90} , мин	140	40,2	37,5	35,3	33,5	32,1
	160	26,4	25,6	25,2	25,3	25,8
	180	12,6	13,6	15,1	17,1	19,5
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	140	2,72	2,91	3,09	3,25	3,37
	160	4,14	4,26	4,30	4,26	4,15
	180	8,67	7,92	7,06	6,19	5,38
$G_p \cdot 10$, МПа	140	3,79	4,08	4,41	4,79	5,20
	160	3,58	3,90	4,26	4,66	5,09
	180	3,37	3,71	4,10	4,52	4,99
M_c , тыс. г/моль	140	30,67	28,06	25,39	22,68	19,92
	160	32,74	30,05	27,32	24,54	21,71
	180	34,80	32,05	29,25	26,40	23,51
$N_c \cdot 10^{-25}$, 1/м ³	140	2,19	2,37	2,56	2,78	3,02
	160	1,99	2,17	2,37	2,60	2,85
	180	1,78	1,97	2,19	2,42	2,68
$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	140	0,364	0,393	0,425	0,461	0,501
	160	0,329	0,360	0,394	0,431	0,472
	180	0,295	0,327	0,363	0,401	0,444

Сопоставление плотности поперечной сшивки вулканизатов при различных температурах

Показатель	Температура вулканизации, °С	Содержание стеарата натрия, мас. ч.				
		2	3	4	5	6
Степень сшивания при температуре 70°C $\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	140	1,024	1,055	1,087	1,122	1,157
	160	1,335	1,359	1,384	1,411	1,439
	180	1,646	1,662	1,680	1,700	1,721
Степень сшивания при температуре вулканизации $\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	140	0,364	0,393	0,425	0,461	0,501
	160	0,329	0,360	0,394	0,431	0,472
	180	0,295	0,327	0,363	0,401	0,444

Значения параметров вулканизации, полученные из реометрических кривых резиновых смесей на основе акрилатного каучука, и рассчитанные на их основе параметры эластомерной сетки приведены в табл. 1.

Из представленных данных (табл. 1) видно, что с увеличением содержания стеарата натрия происходит увеличение плотности поперечной сшивки, незначительное изменение индукционного периода и длительности вулканизации в главном периоде.

Большой интерес представляло сопоставление результатов, приведенных в табл. 1, и данных, рассчитанных исходя из показателей условно-равновесного модуля, измеренных на релаксометре при 70°C (табл. 2).

По-видимому, существенное снижение плотности поперечной сшивки при повышении температуры от 70 до 140–180°C связано со взаимодействием, обусловленным межмолекулярными связями, возникающими между сложноэфирными группами акрилатного каучука. Энергия этих связей не превышает 42–50 кДж/моль, что существенно меньше энергии ковалентной связи в химической сетке (252–336 кДж/моль) [6].

При температуре 70°C еще наблюдается взаимодействие сложно-эфирных группировок каучука с образованием узлов физической сетки, а при температурах 140–180°C плотность поперечной сшивки включает, по-видимому, только межмолекулярные узлы химической сшивки.

С ростом температуры вулканизации происходит некоторое уменьшение плотности химической сетки сшивок. Однако при температуре 70°C плотность поперечной сшивки с ростом температуры вулканизации возрастает. Данное явление, вероятно, объясняется тем, что увеличение плотности химических сшивок обуславливает стерические затруднения образования межмолекулярных связей между последовательностями сложноэфирных групп в соседних цепях, которые образуют физические узлы сшивки. В тоже время при очень близких значениях плотности поперечной сшивки

образцов при температурах 140, 160 и 180°C и содержании стеарата натрия 3, 4 и 6 мас. ч. соответственно значения плотности сшивки этих же образцов, измеренные при температуре 70°C, значительно отличаются между собой. Это, вероятно, обусловлено тем, что при повышении температуры вулканизации происходит более равномерное распределение химических поперечных связей в структуре вулканизационной сетки. Равномерная структура химических сшивок позволяет с большей вероятностью образовывать межмолекулярные связи между последовательностями сложноэфирных групп в соседних цепях, а также создает меньше стерических затруднений образования межмолекулярных связей.

Таким образом, на основании результатов данной работы была показана возможность применения данных, полученных расчетным методом, для описания поведения эластомерной сетки резин на основе акрилатного каучука при различных температурах.

Литература

1. Вольфсон Б. Л., Горелик В. М., Кучерский А. М. Определение условно-равновесного модуля резин на вулканометрах с биконическим ротором // Каучук и резина. – 1977. – № 6. – С. 57–58.
2. Вольфсон Б. Л., Горелик В. М. Определение модуля сдвига эластомеров на вулканометрах с биконическим ротором // Каучук и резина. – 1977. – № 1. – С. 51–54.
3. Чарлсби А. Ядерные излучения и полимеры: Пер. с англ. – М.: Издательский центр, 1962. – 210 с.
4. Резниковский М. М., Лукомская А. И. Механические испытания каучука и резины. – М.: Химия, 1968. – 525 с.
5. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Высшая школа, 1972. – 349 с.
6. Королев Г. В., Молилевич М. М., Голиков И. В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. – М.: Химия, 1995. – 276 с.