

А.Д.СЛУКИН, д-р хим.наук,
М.А.БАВБЕЛЬ, Т.В.АРХИПОВА (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА

Вулканизация является важнейшим физико-химическим процессом в синтезе резин, при котором молекулярные цепи "сшиваются" химическими поперечными связями. Каучук теряет пластические свойства; при этом увеличиваются эластичность, напряжение при растяжении и другие показатели. Изучению химизма процесса вулканизации посвящено большое число работ [1-3], однако механизм его до сих пор не установлен.

Целью данной работы и явилось изучение механизма процесса вулканизации каучука путем определения изменения параметров, которые характеризуют образующуюся пространственную сетку в процессе вулканизации методом определения равновесного модуля.

Условно-равновесный модуль рассчитывали по напряжению в образце, оставшемся после завершения быстрой релаксации исходя из зависимости напряжение — время, представленной на рис. 1. Число эффективных поперечных связей ($\gamma_{эф}$) определяли по уравнению Уолла:

$$\gamma_{эф} = E_{\infty} / 3kT,$$

где E_{∞} — условно-равновесный модуль; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, К. Исходя из равновесного модуля, вычисляли среднюю длину отрезка молекулярной цепи между поперечными связями (M_c) по формуле [4]:

$$M_c = \frac{3\rho R T}{E_{\infty}},$$

где ρ — плотность каучука; R — универсальная постоянная.

Релаксацию напряжения определяли на разрывной машине РМИ-5 при скорости 50 мм/мин и деформации 100 %.

Для изучения использовали серийный изопреновый каучук СКИ-3 и трехблочный сополимер строения стирол-изопрен-стирол (СИС), на основе которых приготавливали композиции следующих составов (мас.ч.):

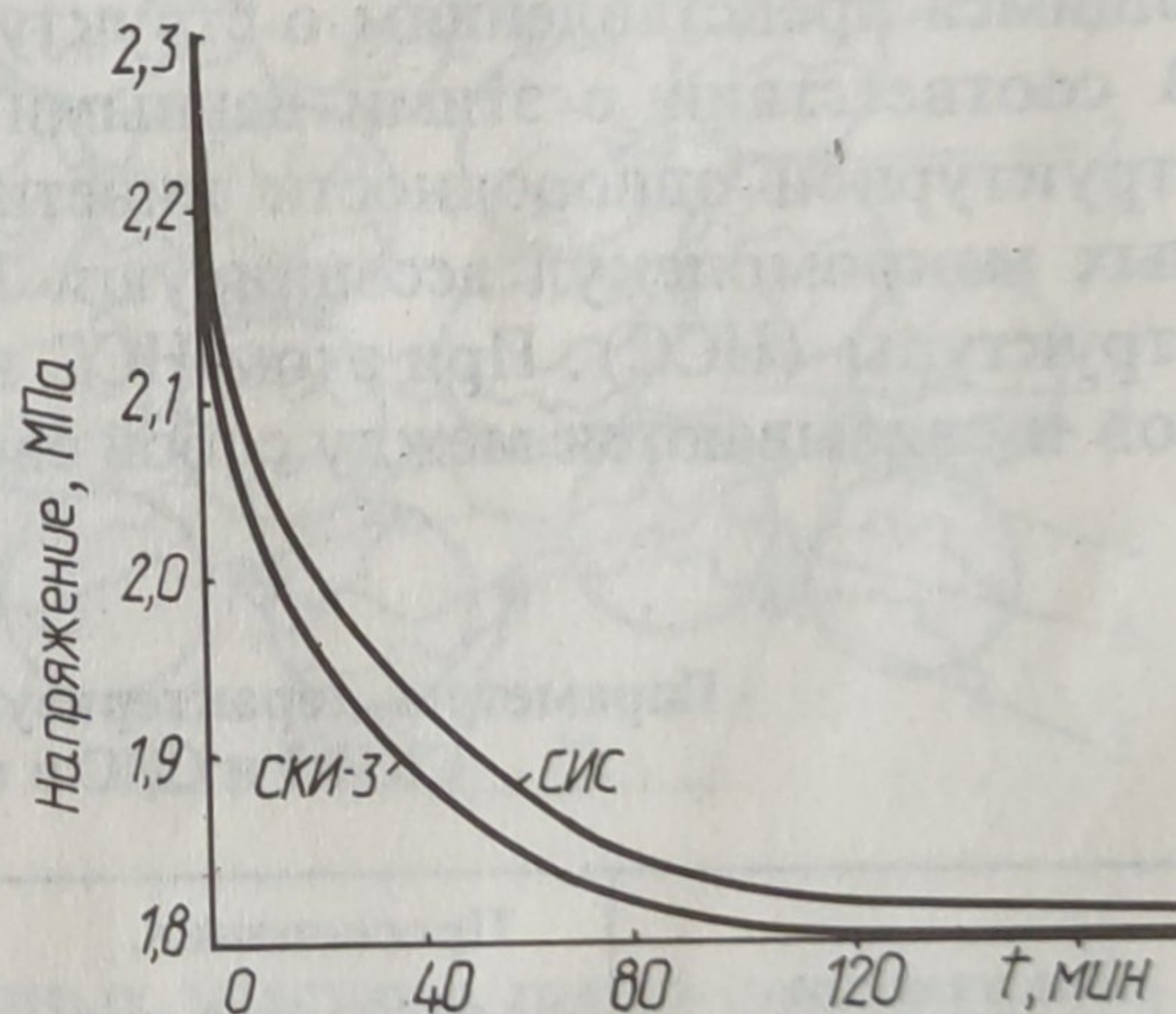


Рис. 1. Релаксация напряжения блоксополимера СИС и каучука СКИ-3.

СКИ-3	100,0	—
СИС	—	100,0
Сера	1,0	1,0
Сульфенамид Ц	3,6	3,6
Цинковые белила	5,0	5,0
Стеарин	1,0	1,0

Смешение полимеров с вулканизирующей группой проводили на лабораторных вальцах размером 320x160 мм в течение 10 мин при температуре 30–40 °С для СКИ-3 и 70–80 °С — для СИС. Во избежание деструкции каучука композиции приготавливали также высаживанием пленок из толуольных растворов. Затем пластины вулканизовали в течение 20, 40, 60, 80, 100 мин при температуре 143 °С. Образцы для испытания имели форму полосок 100x10x1 мм. Результаты испытаний вулканизаторов СКИ-3 и СИС представлены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что с увеличением времени вулканизации значения $\gamma_{эф}$ и M_c для СКИ-3 и СИС остаются постоянными. При этом M_c у СИС несколько меньше, чем у СКИ-3. Данное явление, вероятно, обусловлено напряженным состоянием полиизопреновой фазы в блок-сополимере. Показано также, что способ приготовления смесей — вальцевание и высаживание пленок из растворов — не влияет на изучаемые параметры.

Приведенные экспериментальные данные объясняются нами согласно имеющимся представлениям о структуре полимеров и развиваемым в работе [5]. В соответствии с этими данными в процессе синтеза каучуков вследствие структурной однородности кинетически независимые участки цепей различных макромолекул ассоциируют. В результате образуются надсегментальные структуры (НСС). При этом НСС взаимодействуют по поверхностям контактов и связываются между собой свободными участками цепей, которые могут

Т а б л и ц а 1

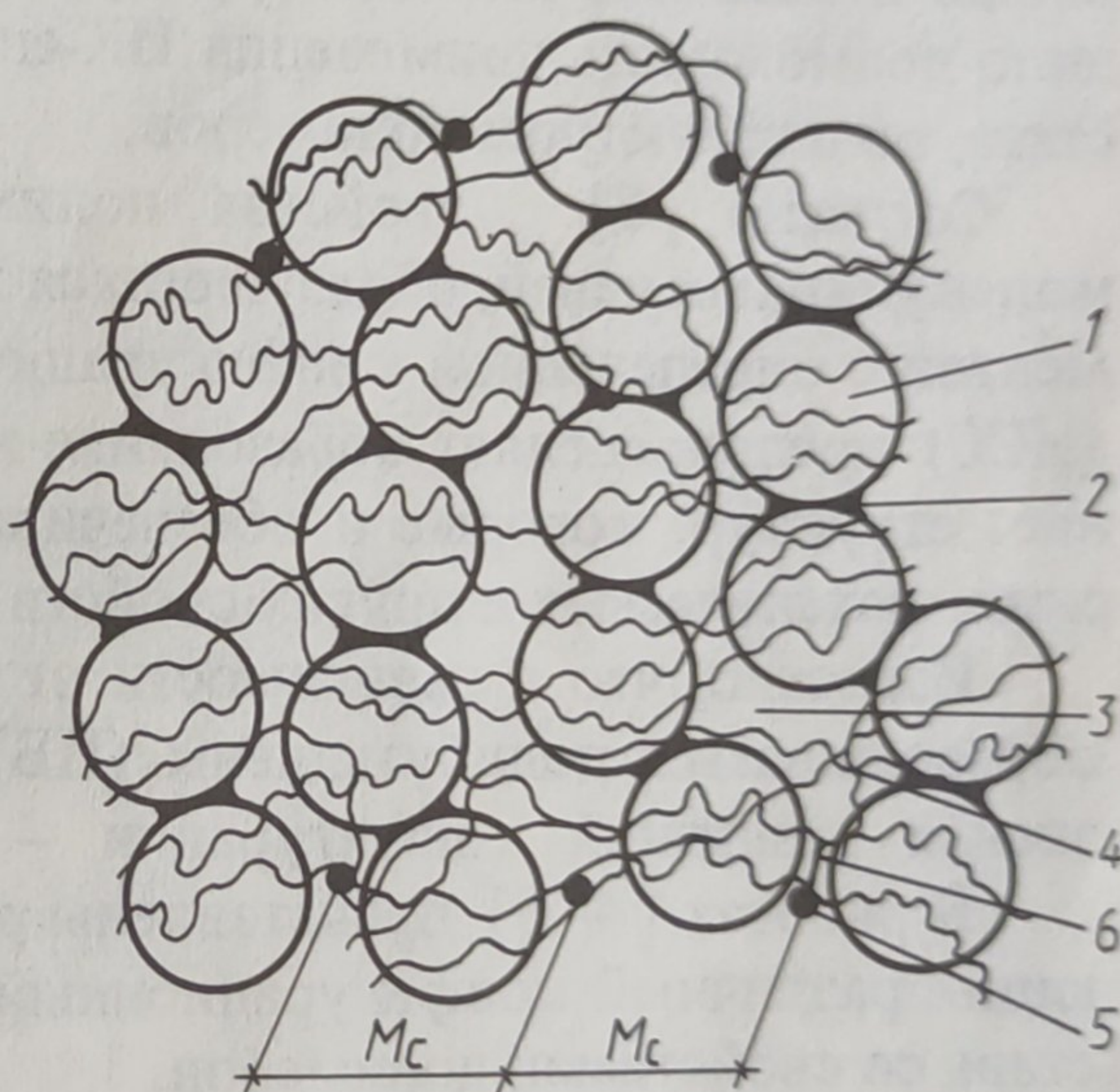
Параметры, характеризующие вулканизационную сетку
СКИ-3 и СИС в процессе вулканизации

Показатели	Прессование, 160 °С x 40 мин	Вулканизация, 143 °С x t					
		20	40	60	80	100	
СИС, высажен- ный из раствора	$\gamma_{эф} 10^{19}$	4,7	5,9	5,9	6,0	5,0	5,0
	M_c	12000	10000	10000	9000	11000	11000
СИС вальцо- ванный	$\gamma_{эф} 10^{19}$	3,8	3,8	5,5	5,5	5,9	5,9
	M_c	13000	13000	13000	11000	10000	10000
СКИ-3, высажен- ный из раствора	$\gamma_{эф} 10^{19}$	—	4,2	4,6	4,6	4,0	5,2
	M_c	—	14000	12000	12000	14000	12000
СКИ-3 вальцо- ванный	$\gamma_{эф} 10^{19}$	—	5,4	4,9	4,4	4,0	4,0
	M_c	—	13000	14000	15000	15000	16000

переплетаться и образовывать "зацепления" различного рода, играющие роль физических поперечных связей.

В настоящей работе блок-сополимеры рассматриваются нами в качестве модели. В данном предположении мы исходим из следующих соображений. Блок-сополимеры представляют двухфазную систему, полистирольные НСС которой при обычной температуре находятся в стеклообразном состоянии и образуют физические узлы пространственной сетки. Подобная сетка представляется нам идеальной, так как все эластомерные блоки своими концами связаны в узлы, вследствие чего полимер имеет только эффективные цепи. Если принять, что эластомерная цепь с молекулярной массой 80 тыс. [5], расположенная между полистирольными блоками, представляет собой M_c , то, согласно уравнению высокой эластичности, напряжение при 100 %-ном удлинении должно равняться 0,10–0,15 МПа. Фактически же оно составляет 1,9 МПа (см. рис. 1). Это соответствует размеру сегмента, т.е. M_c для СИС равно около 12000. Следовательно, M_c представляет участок цепи, заключенный между зацеплениями или переплетениями соседних НСС.

Рис. 2. Схематическое изображение структуры вулканизата: 1 — надсегментальная структура (НСС); 2 — поверхность контакта; 3 — свободный объем; 4 — свободный участок цепей; 5 — физическая поперечная связь; 6 — химическая поперечная связь.



В результате вулканизации часть свободных участков цепей связываются химическими поперечными связями. Таким образом, в процессе вулканизации химическими поперечными связями. Таким образом, в процессе вулканизации сегменты заключаются между физическими и химическими связями и не меняются по размеру, а только фиксируются. Схематическое изображение структуры вулканизата представлено на рис. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д о г а д к и н Б.А. Химия эластомеров. — М., 1981. — 376 с.
2. Г о ф м а н В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. — Л., 1968. — 462 с.
3. Д о н ц о в А.А. Процессы структурирования эластомеров. — М., 1980. — 288 с.
4. Методическое пособие для выполнения лабораторного практикума по физике и химии высокомолекулярных соединений. — Ярославль, 1974, с. 63.
5. С л у к и н А.Д. Исследование структуры и прочностных свойств блок-сополимеров бутадиена (изопрена) и стирола: Автореф. дис. ... докт. наук. — М., 1973.