

А. П. Рахматуллина, М. А. Ибрагимов, Ю. А. Ольхов,  
З. А. Саитбатталова, А. Г. Лиакумович

## ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА. ЧАСТЬ 1. МОЛЕКУЛЯРНО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СЕРНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

*Ключевые слова:* термомеханическая спектроскопия, натуральный каучук, молекулярно-топологическое строение.

*С целью изучения молекулярно-топологического строения вулканизатов и резин на основе натурального каучука была рассмотрена возможность использования термомеханической спектроскопии – нового безрастворного метода диагностики полимеров.*

*Keywords:* Thermomechanical spectroscopy, natural rubber, molecular-topological structure.

*In order to study of a molecular-topological structure of rubbers and elastomers based on a natural rubber the possibility of using Thermomechanical spectroscopy - new without solvent diagnostics of a molecular-topological structure of polymers was considered.*

### Введение

Термомеханическая спектроскопия (ТМС) - новая безрастворная диагностика молекулярно-топологического строения полимеров разработана в Институте проблем химической физики РАН [1-3]. Она базируется на термомеханическом анализе полимеров (ТМА) и позволяет осуществлять комплексное молекулярно-топологическое тестирование полимеров любой структуры и строения в ходе одного эксперимента практически в режиме экспресс-анализа.

Метод ТМС уже достаточно широко используется в анализе молекулярно-топологического строения полимеров и полимерных композиций различного состава и строения [4-17]. При этом, в исследованных композициях анализировали не только молекулярно-массовые характеристики в линейных трудно растворимых полимерах [9,10,14,17], но и в полиблочных аморфно-кристаллических системах [13,15,16], в полимерных композициях со структурой полувзаимо- и взаимопроникающих полимерных сетках [8], а также в резинах различного состава и строения [4,9]. Недавно были расширены функциональные возможности ТМС за счет количественного анализа кристаллической фракции в аморфно-кристаллических полимерах [14,17]. К настоящему времени выполнено достаточно детальное теоретическое обоснование метода ТМС [18-20]. Его аналитические возможности демонстрирует нижеприведенный перечень характеристик, измеряемых непосредственно и рассчитываемых по результатам одного эксперимента:

- молекулярно-массовое распределение (ММР) олигомеров и полимеров различной молекулярной массы и химической структуры цепи, в том числе трудно растворимых или практически нерастворимых;
- ММР и его параметры в блоках блоксополимеров, компонентов в смеси полимеров, различающихся когезионной энергией межцепного взаимодействия, количественный состав блоков в блоксополимерах, а также компонентов в смеси полимеров и композициях с минеральным наполнителем;

- ММР полимерного связующего в композициях, содержащих различные минеральные, органические и неорганические наполнители, пластификаторы и другие непolyмерные добавки;

- распределение межузловых цепей в сетчатых полимерах различной степени сшивания с построением функции распределения и вычислением ее первого и второго моментов и коэффициента полидисперсности;

- распределение межузловых цепей полимерного связующего в композиционном материале, содержащем минеральные, органические и неорганические наполнители непolyмерной природы, а также пластификаторы и другие непolyмерные добавки;

- количественное распределение между топологическими (переплетения) и химическими узлами сетки на уровне средних их значений;

- распределение межузловых цепей каждого компонента в полимерных композициях типа взаимопроникающих полимерных сеток и распределение межузловых цепей и линейного полимера в полимерной композиции типа полу- взаимопроникающей полимерной сетки;

- количественный состав компонентов в композициях типа взаимопроникающих и полу- взаимопроникающих полимерных сеток;

- количество кристаллической фазы в аморфно-кристаллических полимерах. Автономный анализ ММР в межузловых цепях аморфного блока и закристаллизованных фрагментах макромолекул в этих полимерах;

- количественное тестирование изотропно-анизотропных превращений в аморфно-кристаллических полимерах.

### Экспериментальная часть

#### Список символов и аббревиатуры

$T_c$  и  $T_{кл}$  - температуры стеклования соответственно в низко- и высокотемпературном аморфных блоках,  
 $\alpha_1$  - коэффициент линейного термического расширения вулканизата и резины в застеклованном состоянии,

$\alpha_2$  - коэффициент линейного термического расширения вулканизата и резины в высокоэластическом состоянии,  
 $\alpha_3$  - коэффициент линейного термического расширения вулканизата и резины в высокоэластическом состоянии высоко-температурного блока резины,  
 $V_f$  - геометрический свободный объем,  
 $T_\infty$  - температура начала равновесного состояния сетки низкотемпературного блока,  
 $T'_\infty$  - температура начала равновесного состояния сетки высокотемпературного блока,  
 $T_d$  - температура начала термодеструкции полисерных поперечных связей в вулканизате,  
 $T_T$  - температура начала установившегося процесса течения деструктируемой сетки вулканизата и резины,  
 $M_{cn}$  - средне-численная молекулярная масса межузловых цепей в вулканизате и в низкотемпературном блоке резины,  
 $M_{cw}$  - средне-весовая молекулярная масса в тех же сетчатых полимерах,  
 $K$  - коэффициент полидисперсности,  
 $M'_{cn}$ ,  $M'_{cw}$ ,  $K'$  - те же параметры в высокотемпературном блоке резины,  
 $E_\infty$  и  $E'_\infty$  - модуль упругости в вулканизате и резине соответственно для низко- и высокотемпературного равновесного состояний,  
 $v_{ev}$  и  $v_{cp}$  - концентрации межузловых цепей в вулканизате и резине обоих топологических блоков,  
 $W_s$  - концентрация растворимой (золь) фракции в вулканизате и резине,  
 $Q_\infty$  - степень равновесного набухания вулканизата и резины (г/г),  
 $\phi_i$  - весовая доля цепей с массой  $M_{ci}$ ,  
 $C_s$  - концентрация серы,  
 $C_c$  - концентрация наполнителя,  
 $\phi_T$  - доля топологических узлов (переплетения цепей),  
 $MMP$  - молекулярно-массовое распределение межузловых цепей,  
 $TMK$  - термомеханическая кривая,  
 $TMA$  - термомеханический анализ,  
 $TMC$  - термомеханическая спектрометрия,  
 $N\ 330$  - активный углерод,  
 $ТГФ$  – тетрагидрофуран,  
 $NR\ TSR\ 5\ Defo\ 700$  – каучук натуральный (Малайзия),  
 $Enerthane\ 1849-1$  – ускоритель вулканизации,  
 $ZNO\ RS$  – оксид цинка,  
 $Antilux\ 654$  - фотостабилизатор,  
 $Vulkanox\ HS/LG$  - антиоксидант,  
 $Vulkanox\ 4020/LG$  - антиоксидант,  
 $Schwefel$  - сера,  
 $Vulkazit\ CZ/C$  - антиоксидант

### Термомеханический анализ полимеров

ТМА проводили методом пенетрации в полимер кварцевого полусферического зонда радиусом 1 мм, динамика взаимодействия которого с поверхностью полимера проанализирована в работе [21]. Поскольку одной из измеряемых величин в этом методе является изменение линейного размера образца между подложкой и зондом, то естественно, что он должен отвечать определенным требованиям к форме и агрегатному состоянию. Образец полимера в твердом агрегатном состоянии должен иметь сплошность структуры во всем объеме. Он может иметь любую форму, но обязательно с двумя плоскопараллельными гранями, расстояние между которыми может составить величину от нескольких десятков микрон до нескольких миллиметров в зависимости от чувствительности измерительной аппаратуры и коэффициента теплового расширения

полимера. Порошкообразные полимеры перед анализом прессуют в замкнутой форме - матрице при оптимизированном давлении, равном 20 МПа.

Образец анализируемого полимера помещают в термокамеру термоанализатора марки УИП-70М [22] или любой другой модели и охлаждают со скоростью, равной 5°C/мин до температуры -120°C (на несколько десятков градусов ниже предполагаемой температуры стеклования полимеров). Образец выдерживали при этой температуре в течение 5-10 мин., нагружали застеклованный полимер грузом 5-50 г в зависимости от предполагаемого модуля сетчатого полимера и начинали нагревание со скоростью повышения температуры, равной скорости ее снижения при замораживании. С этого момента времени на регистрирующем устройстве проводили запись двух функций: деформация - время и температура-время, необходимые для построения термомеханической кривой (ТМК) в координатах деформация - температура. ТМА заканчивали при достижении температуры установившегося молекулярного течения для линейного и при термодеструкции сетчатого полимеров.

### Синтез вулканизатов и резин

Синтез вулканизатов и резин на основе натурального каучука фирмы Bayer (Leverkuzen) проведен в группе каучука доктором S. Kelbch. Ингредиентный состав композиций приведен в табл.1. Вулканизацию проводили при температуре 150°C. Для ТМА использовали прессованные пластины толщиной 1 мм.

Таблица 1 – Составы вулканизатов и резин

| Ингредиенты       | Маркировка образцов |     |     |     |
|-------------------|---------------------|-----|-----|-----|
|                   | 150                 | 151 | 152 | 153 |
| NR TSR 5 Defo 700 | 100                 | 100 | 100 | 100 |
| N 330             | ---                 | --- | --- | --- |
| Enerthane 1849-1  | 10                  | 10  | 10  | 10  |
| ZNO RS            | 3                   | 3   | 3   | 3   |
| Antilux 654       | 1                   | 1   | 1   | 1   |
| Vulkanox HS/LG    | 1                   | 1   | 1   | 1   |
| Vulkanox 4020/LG  | 1                   | 1   | 1   | 1   |
| Schwefel          | 0,5                 | 1,5 | 3   | 6   |
| Vulkazit CZ/C     | 0,33                | 1   | 2   | 4   |

### Обсуждение результатов

#### Молекулярно-топологическое строение серных вулканизатов натурального каучука

При проведении термомеханического анализа вулканизатов 150 - 153 в температурном интервале от -120 до 200°C и скорости сканирования температуры, равной 5 град/мин нагрузка Р, прилагаемая к образцу через полусферический зонд, была таковой, что вызываемая ею равновесная деформация в об-

ласти плато высокоэластичности не превышала 5% от толщины образца.

В зависимости от концентрации серы при вулканизации величина  $P$  изменялась в интервале от 2 до 5 г, хотя в принципе нагрузка не оказывает влияния ни на температуру релаксационных переходов, ни на рассчитываемые молекулярные параметры сетки [1].

В температурном интервале от  $-120^{\circ}\text{C}$  до  $-71^{\circ}\text{C}$  вулканизаты находятся в застеклованном состоянии, а их расширение с повышением температуры происходит по линейному закону и характеризуется коэффициентом линейного термического расширения  $\alpha_1$ . При температуре стеклования ( $T_g$ ) наблюдаем появление термомеханического деформирования  $H_i$  (пенетрация зонда в полимер). Это вызвано непрерывным снижением модуля физической сетки вулканизата  $E_i$ , которое происходит в результате размораживания сегментальной подвижности в межузловых полимергомологах в порядке их увеличения молекулярной массы, начиная от самых коротких (близких по массе к сегменту Куна) и заканчивая самыми высокомолекулярными при температуре  $T_{\infty}$ . Переход каждого полимергомолога с массой  $M_{ci}$  при температуре  $T_i$  в состояние «течения» или золь-состояния вызывает деформационный скачок  $\Delta H_i = H_i - H_{i-1}$ . Его величина пропорциональна весовой доле этих гомологов  $\phi_i = \Delta H_i / H_{\infty}$  ( $H_{\infty}$  - суммарная деформация при  $T_{\infty}$ ), а их огибающая формирует переходную область ТМК. Поскольку ее координатами являются: на оси ординат  $\phi_i$ , а на оси абсцисс  $T_i - T_g \sim M_{ci}$  (координаты интегральной кривой ММР полимеров), то ей самой в теории термомеханической спектроскопии [19, 20] придается функция псевдоинтегральной кривой ММР [2]. Это заштрихованная часть между ТМК и дилатометрической прямой, на основе которой рассчитывали среднечисленные ( $M_{cn}$ ) и средневесовые ( $M_{cw}$ ) значения молекулярных масс межузловых цепей сетки и их полидисперсность  $K$ . В координатах  $\phi_i - \lg M_{ci}$  строили функции их ММР. Справедливость этих положений подтверждена не только анализом модельных сеток [1], но и прямым сравнительным анализом различных сетчатых полимеров методами ТМС и Клаффа [3, 4]. Во всех случаях получили хорошее соответствие между значениями  $M_{cn}$  (по методу ТМС) и  $M_{cn} = d/v_e$  (по методу Клаффа [3]).

При температуре выше  $T_{\infty}$  начинается область равновесного термостабильного состояния сетчатой структуры вулканизата. Его расширение в этой области с повышением температуры происходит за счет увеличения свободного объема  $V_f$  и характеризуется коэффициентом линейного термического расширения  $\alpha_2$ .

Взаимосвязь свободного объема при температуре стеклования вулканизата с параметрами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  установлена Симха-Бойером в виде соотношения  $V_f = 3(\alpha_2 - \alpha_1)T_g$  [23]. Его расчет позволяет оценить плотность упаковки цепей в аморфной структуре вулканизата и сделать прогноз относительно его влияния на свойства полимера.

Термостабильное состояние вулканизационной сетки в моноблочном вулканизате сохраняется до определенной температуры. В вулканизате с 1,5 вес. частями серы это температура  $T_d = 116^{\circ}\text{C}$  и соответствует термостойкости наименее прочной полисульфидной -

С- S- связи. Выше этой температуры начинает накапливаться пенетрационная деформация в результате непрерывного снижения модуля сетки. Это результат термодегградации вулканизационной сетки полимера.

В таблице 2 сведены результаты ТМА вулканизатов, отвержденных различным количеством серы.

**Таблица 2 – Влияние серы на молекулярно-топологическое строение вулканизатов натурального каучука**

| Характеристики вулканизатов                | Концентрация серы, м.ч. |              |              |            |
|--------------------------------------------|-------------------------|--------------|--------------|------------|
|                                            | 0,5<br>(150)            | 1,5<br>(151) | 3,0<br>(152) | 6<br>(153) |
| $T_g, ^{\circ}\text{C}$                    | -69                     | -71          | -69          | -69        |
| $\alpha_1 \times 10^{-5} \text{ гр.}^{-1}$ | 10,12                   | 9,66         | 9,95         | 7,49       |
| $\alpha_2 \times 10^{-5} \text{ гр.}^{-1}$ | 25,19                   | 29,63        | 30,30        | 23,81      |
| $V_f$                                      | 0,092                   | 0,121        | 0,125        | 0,105      |
| $T_d, ^{\circ}\text{C}$                    | 128                     | 116          | 111          | 104        |
| $T_{\infty}, ^{\circ}\text{C}$             | 76                      | 8            | -12          | -26        |
| $M_{cn} \times 10^{-3}$                    | 28,99                   | 9,97         | 5,12         | 3,99       |
| $M_{cw} \times 10^{-3}$                    | 48,85                   | 16,45        | 7,71         | 5,72       |
| $K$                                        | 1,69                    | 1,65         | 1,51         | 1,43       |
| $v_{eq} \times 10^4, \text{ моль/см}^3$    | 0,32                    | 0,92         | 1,80         | 2,50       |
| $E_{\infty}, \text{ кг/см}^2$              | 2,8                     | 7,2          | 11,9         | 13,9       |
| Набухание в смеси ТГФ+толуол               |                         |              |              |            |
| $W_s, \text{ вес. \%}$                     | 13,9                    | 11,9         | 11,1         | 10,3       |
| $Q_{\infty}$                               | 6,97                    | 3,98         | 2,63         | 2,15       |

Молекулярная подвижность в межузловых цепях сетки вулканизатов не зависит от степени их сшивания - величина  $T_g$  типична для вулканизатов натурального каучука и изменяется в интервале температур от  $-69$  до  $-71^{\circ}\text{C}$ . В пределах величины, характерной для гибко цепных ( $V_f = 0,106-0,110$ ) и жестко цепных полимеров, получены и значения свободного объема  $V_f \sim (0,092-0,125)$ . Для тетрафункционального узла разветвления, который формируется в вулканизате при серной вулканизации, взаимосвязь между концентрациями межузловых цепей ( $v_e$ ) и узлов разветвления ( $N$ ) однозначна -  $N = 2 v_e$ . А поскольку  $v_e = \rho / M_{cn}$  ( $\rho$  - плотность вулканизата), то  $N = 2\rho / M_{cn}$ . При формировании сетчатой структуры вулканизата с содержанием 1 вес. части серы образуется приблизительно  $10^{-4}$  молей узлов разветвления. И оно линейно возрастает в концентрационном диапазоне серы от 0 до 3 вес.ч. При большей ее концентрации наблюдается заметное снижение  $N$  и, если исходить из полимерной природы серы [24], молекулярная масса которой изменяется от  $\sim 50000$  (для полимерной серы) и до  $\sim 100000$  (для минеральной аморфно-кристаллической серы) с температурой стеклования ее аморфной компоненты, равной порядка  $40^{\circ}\text{C}$ , то следует, что:

1. один моль серного узла разветвления приблизительно формируется из одной сотой моля введенной серы,

2. если полагать, что в формировании серного межцепного мостика вулканизата участвует восьмиатомный серный цикл, то моль введенной серы

формирует лишь порядка 100 серных мостиков из возможных 2-4 тысяч,

3. введение в маточную смесь более 3 м.ч. серы заметно снижает ее вулканизирующую активность.

Метод ТМС дает полезную информацию и в решении технологических проблем [25] - в оптимизации процесса смешения каучука с серой [26], сажей [13], а также самого процесса вулканизации резины [27].

Особенно важна технологическая стадия смешения вулканизирующей группы с каучуком. Именно от этой стадии, на которой происходит гомогенизация серы в объеме каучука, а также механодеструкция ее макромолекул на восьми атомные циклы, зависит регулярность сетчатой структуры вулканизата и резины. Кстати, проанализированные нами образцы вулканизатов имеют достаточно высокий вариационный коэффициент разброса значений  $M_{сн}$  (от 50 до 100%). Это свидетельствует о неравномерном распределении ингредиентов вулканизирующей группы в маточной смеси по ее объему. А полученный экстремальный характер ширины энергетического спектра разложения серных «узлов» разветвления ( $\Delta T = T_r - T_d$ ) от концентрации введенной серы свидетельствует еще и о ее количественном влиянии на процесс механодеструкции макромолекул серы с образованием ее вулканизационно - активных «осколков». Оптимизировать этот процесс также очень важно.

Полидисперсность вулканизационной сетки (К) определяется, как следует из данных табл. 2, концентрацией серы ( $C_s$ ) и взаимосвязана с температурным интервалом переходной области ТМК ( $\Delta T = T_{\infty} - T_c$ ).

Привлечение метода набухания в «хорошем» для натурального каучука растворителе (равнообъемных долей толуола и тетрагидрофурана (ТГФ)) не является необходимым применительно к методу ТМС. Однако, оно позволяет определить некоторые специфические параметры для сетчатых вулканизатов и резин - равновесную степень набухания  $Q_{\infty}$  и количество золь фракции  $W_s$  в их сетках. В частности, количество золь характеризует степень сшивания и отношение некоторых ингредиентов к этому процессу. Слабая зависимость величины  $W_s$  от  $C_s$  и ее абсолютная величина, равная ~10 % масс. свидетельствует, скорее всего, о количественной экстракции из вулканизата компонента вулканизирующей группы Enerthene-1849-1.

В следующей части будут рассмотрены влияние содержания наполнителя и серы на молекулярно-топологическое строения вулканизатов и резин на основе натурального каучука.

## Литература

1. Пат. России 1.763.952 (1993).
2. Пат. России 2.023.255 (1994).
3. Пат. России 1.784.861 (1993).
4. Ю.А. Ольхов, Т.Н. Смирнова, Н.Ф. Котова, Л.И. Исканов, В.К. Миличук, Химия высоких энергий, 23, 3, 13-18 (1993).
5. А.П. Рахматуллина, Ю.А. Ольхов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович, Каучук и резина, 3, 17-22 (2005).
6. А.П. Рахматуллина, Ю.А. Ольхов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович, Вестник Казанского технологического университета, 1, 322-331, (2005).
7. М.М. Файзутдинов, М.Е. Цыганова, А.П. Рахматуллина, А.Г. Ликумович, Вестник Казанского технологического университета, 15, 20, 161-163 (2012).
8. Ю.А. Ольхов, П.П. Куш, 2-я Международная конференция по композитам (Москва, Россия, 1994). Тезисы доклада, Москва, 1994. С. 238.
9. Ю.А. Ольхов, С.М. Батурин, Техника машиностроения, 4, 20 (1995).
10. Y.A. Olkhov, B. Jurkowski, J. Appl. Polym. Sci., 65, 1807-1811 (1997).
11. Y.A. Olkhov, B. Jurkowska, B. Jurkowski, O.M. Olkhova, J. Appl. Polym. Sci., 71, 729-737 (1999).
12. Y.A. Olkhov, B. Jurkowska, B. Jurkowski, J. Appl. Polym. Sci., 68, 2159-2167 (1998).
13. Y.A. Olkhov, B. Jurkowski, J. Appl. Polym. Sci., 65, 499-505 (1997).
14. Y.A. Olkhov, B. Jurkowski, S.S. Pesetskii, Y.M. Krivoguz, K. Kelar, J. Appl. Polym. Sci., 71, 1771-1779 (1999).
15. Y.A. Olkhov, D.G. Belov, G.P. Belov, J. Thermal Analysis, 46, 237-223 (1995).
16. Н.Г. Базарнова, И.Б. Катраков, В.С. Кенецкий, Ю.А. Ольхов, Пластические массы, 8, 35 (1998).
17. B. Jurkowska, Y.A. Olkhov, B. Jurkowski, O.M. Olkhova, J. Appl. Polym. Sci., 74, 3305-3315 (1999).
18. Ю.А. Ольхов, Т.Ф. Иржак, С.Е. Варюхин, С.М. Батурин, В.И. Иржак, Высокомолек. соед., A39,4, 671-676 (1997).
19. Ю.А. Ольхов, В.И. Иржак, Высокомолек. соед. Б 40, 10, 1706-1714 (1998).
20. Ю.А. Ольхов, С.М. Батурин, В.И. Иржак, Высокомолек. соед., A38, 5, 849-856 (1996).
21. I.I. Vorovich, Y.A. Ustinov, J. Appl. Math. Mech., 30, 148-172 (1959).
22. Тейтельбаум М.И. Термомеханический анализ полимеров. Наука, Москва, 1975.
23. E.F. Cluff, E.K. Glading, R.J. Pariser, J. Polym. Sci., 45, 8, 341 (1960).
24. Пат. СССР 1.540.463 (1987).
25. R. Simha, R.F. Boyer, J. Chem. Phys. 1962, 37, 5, 1003 (1962).
26. R.F. Boyer, Rubber Chem. Technol., 36, 1303 (1963).
27. B. Jurkowska, Y.A. Olkhov, B. Jurkowski, J. Appl. Polym. Sci., 68, 2159 (1998).

© А. П. Рахматуллина – д.т.н., проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, rah-al@yandex.ru; М. А. Ибрагимов – к.т.н., доцент той же кафедры, mib101@yandex.ru; Ю. А. Ольхов – к.х.н., с.н.с. лаб. полимерных связующих Института проблем химической физики РАН, director@icp.ac.ru; З. А. Саитбатталова – магистрант каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; А. Г. Ликумович – д.т.н., советник ректора, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ.