А. П. Рахматуллина, М. А. Ибрагимов, Ю. А. Ольхов,
А.А. Аристова, А. Г. Лиакумович

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА. ЧАСТЬ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ И СЕРЫ НА МОЛЕКУЛЯРНО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РЕЗИНЫ

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.

В предыдущей части были рассмотрены теоретические основы метода ТМС, области применения, характеристики, получаемые непосредственно или рассчитываемые.

Экспериментальная часть

Из приведенных в таблицах составов для вулканизатов и резин (часть 1 и 2) с различным содержанием серы и активного техуглерода N-330 выделены три серии композиций, на которых методом ТМС исследовали:

1. роль вулканизирующей группы в формировании сетчатой структуры вулканизатов;
2. влияние активного наполнителя на формирование сетчатой структуры резины;
3. взаимоотношение серы и техуглерода в процессе формирования сетчатой структуры резины.

Таблица 1 – Составы вулканизатов и резин

Ингредиенты	Маркировка образцов					
	154	155	156	157	158	159
NR TSR 5 Defo 700	100	100	100	100	100	100
N 330	50	50	50	50	20	80
Enerthane 1849-1	10	10	10	10	10	10
ZNO RS	3	3	3	3	3	3
Antilux 654	1	1	1	1	1	1
Vulkanox HS/LG	1	1	1	1	1	1
Vulkanox 4020/LG	1	1	1	1	1	1
Schwefel	0,5	1,5	3	6	1,5	1,5
Vulkazit CZ/C	0,33	1	2	4	1	1

Обсуждение результатов

Влияние наполнителя (N 330) на молекулярно-топологическое строение резины

В наиболее популярной монографии, посвященной вулканизации натурального каучука [1], отмечает-

ся, что решающее значение для выяснения строения сетки в усиленном активным углеродом вулканизате имеется проблема определения степени ее сшивания, т.е. нахождения концентрации химических поперечных связей в присутствии связей наполнитель-каучук и переплетений межузловых цепей сетки. При этом отмечается, что снятие кривых напряжение-деформация и измерение равновесного набухания представляют собой главные способы оценки густоты сетки вулканизата и резины. Однако, тут же следует оговорка о весьма затруднительном и не всегда корректном анализе степени сшивания с помощью этих методов.

Теперь проанализируем результаты исследования методом ТМС молекулярно-топологического строения резин на основе натурального каучука с различным содержанием наполнителя N330.

Топологическое строение резины, содержащей 20 частей наполнителя, отличается от структуры соответствующего вулканизата появлением второго высокотемпературного топологического блока сетчатого строения. И если сравнивать ТМК вулканизата 151 (часть 1) и резины 158, то видно, что межузловые цепи высокотемпературного блока резины - это фрагменты макромолекул каучука, которые в области высокоэластического деформирования низкотемпературного блока находятся в застеклованном состоянии и выполняют функцию «узлов» разветвления в его сетчатой структуре. Подвижность цепей в этой полиассоциативной структуре кластерного типа ограничена сорбционным взаимодействием с поверхностью активного наполнителя.

При температуре резины ($T_{кл}=107^{\circ}\text{C}$) начинается размораживание сегментальной подвижности в межузловых цепях высокотемпературного блока резины. Возникающая при этом термомеханическая деформация, как и в низкотемпературном блоке (H_i), является результатом непрерывного снижения модуля сетки этого блока E_i в результате перехода в состояние течения межузловых гомологов с массой M_{ci} . Огибающая всех деформационных скачков ΔH_i формирует переходную область ТМК этого блока, являющейся псевдоинтегральной кривой ММР его

межузловых цепей. На ее основе, по той же программе, что и при анализе низкотемпературного блока, рассчитывали молекулярные характеристики межузловых цепей блока ($M_{n(кл)}$, $M_{w(кл)}$, K), а также концентрацию межузловых цепей v_c .

При температуре достигается минимальное равновесное значение модуля резины E_∞ , а дальнейшее увеличение высокоэластической деформации с ростом температуры происходит за счет увеличения свободного объема в структуре блока. Расширение резины в области плато высокоэластического деформирования характеризуется коэффициентом линейного термического расширения того же порядка, как и в низкотемпературной области термостабильного состояния сетки резины (α_2). Узлами разветвления, формирующих сетчатую структуру высокотемпературного блока резины, являются термостабильные в области плато высокоэластичности каучуко-сажевые структуры, скорее всего, хемосорбционного взаимодействия фрагментов макромолекул каучука с поверхностью частиц наполнителя. При температуре $T_T = 215^\circ\text{C}$ начинается термодеструкция этих сеткообразующих структур с появлением деформации течения.

Диблочный характер топологической структуры резины сохранился и у резины с 50 и 80 вес. частями N 330. Но он принципиально отличается от предыдущей композиции строением высокотемпературного блока. При температуре $T'_\infty = 220^\circ\text{C}$ вместо формирования характерного для ковалентных сеток плато высокоэластичности с $\alpha_3 = \alpha_2 > \alpha_1$ у этой резины оно имеет аномальный характер. Величина α_3 имеет отрицательное значение, равное $-84,0 \cdot 10^{-5} \text{гр}^{-1}$. Это свидетельствует о значительном вкладе в сетчатую структуру резины топологических узлов (переплетения цепей) [2] разветвления. Такая структура сетки реализуется лишь при заметном снижении концентрации ковалентных или хемосорбционных каучуко-сажевых узлов разветвления. И именно такая ситуация складывается в серии резин, содержащих 50 и более весовых частей наполнителя. Увеличение концентрации N 330 с 20 вес. части и выше до минимума несколько повышает концентрацию каучуко-сажевых структур, создавая, как это не покажется странным, благоприятную ситуацию для образования топологических «узлов» переплетения в высокомолекулярной части спектра длин межузловых цепей. Относительную долю таких узлов ϕ_T рассчитывали из соотношения [3]: $\phi_T = 0,5 - 0,045 (\alpha_3 / \alpha_2) \text{P}^{-1}$. Термостабильность продуктов термодеструкции сеткообразующих каучуко-сажевых структур достигает $240-250^\circ\text{C}$.

В таблицу 2 сведены характеристики молекулярно-топологического строения резин с различным содержанием активного наполнителя N 330. Проанализируем их. Молекулярная подвижность межузловых цепей сетки как в вулканизате, так и в резине (табл. 2) не зависит от концентрации узлов разветвления любого строения, а определяется химической структурой макромолекул натурального каучука. Поскольку при вулканизации саженаяполненной маточной смеси химическая структура межузловых цепей все же претерпевает некоторые изменения изомерного состава - происходит обогащение транс-формой за счет цис-

транс-изомеризации макромолекул каучука и наблюдается, хотя и незначительное, но увеличение их жесткости. Об этом свидетельствует некоторое увеличение свободного объема V_f в саженаяполненной резине (табл. 2) в сравнении с вулканизатами.

Таблица 2 - Влияние N 330 на молекулярно-топологическое строение резины на основе натурального каучука

Характеристики резины	Концентрация N 330, вес. части			
	0,0 (151)	20 (158)	50 (155)	80 (159)
Аморфный блок				
$T_c, ^\circ\text{C}$	-71	-69	-70	-71
$\alpha_1 \times 10^5 \text{град.}^{-1}$	9,66	7,25	3,85	2,71
$\alpha_2 \times 10^5 \text{град.}^{-1}$	29,63	25,4	15,7	7,10
V_f	0,121	0,111	0,072	0,027
$T_\infty, ^\circ\text{C}$	8	34	109	111
$T_{кл} - T_\infty, ^\circ\text{C}$	108	93	20	10
$M_{сн} \times 10^{-3}$	9,97	4,87	1,49	0,59
$M_{сw} \times 10^{-3}$	16,45	7,84	2,63	1,05
K	1,65	1,61	1,76	1,77
ϕ_a	1,0	0,44	0,28	0,39
$E_\infty, \text{кг/см}^2$	7,2	14,8	45,5	149,6
Кластерный блок				
$T_{кль}, ^\circ\text{C}$	---	107	115	121
$\alpha_3 \times 10^5 \text{град.}^{-1}$	---	25,4	-74,1	-84,0
$M_{n(кл)} \times 10^{-3}$	---	12,73	9,25	1,94
$M_{w(кл)} \times 10^{-3}$	---	17,69	12,82	2,67
$K_{кл}$	---	1,39	1,39	1,38
$T'_{\infty}, ^\circ\text{C}$	---	208	216	217
ϕ_T	---	0	0,55	0,52
$\phi_{кл}$	0	0,56	0,72	0,61
T_T	158	215	242	249
Термостойкая сетка				
$M_{сн(T)} \cdot 10^{-3}$	---	7,46	8,36	2,15
$M_{сw(T)} \cdot 10^{-3}$	---	13,36	22,14	4,26
K	---			
Набухание в ТГФ+толуол				
$W_s, \text{вес.}\%$	10,6	15,4	21,5	41,0
Q_∞	3,70	3,29	3,30	4,85

Как следует из приведенных в таблице 2 результатов, введение в маточную смесь уже 20 м.ч. активного наполнителя в два раза повышает степень пространственного структурирования резины и она продолжает возрастать с дальнейшим увеличением содержания сажи в резине. Это происходит в низкотемпературной области термостабильного состояния сетчатой структуры (плато высокоэластичности) при постоянной концентрации серы. Отсюда следует два вывода. Во-первых, технический углерод N 330 может повышать эффективность серы как вулканизующего агента. И второе, он сам способен (за счет сорбции каучука на поверхности его частиц) образовывать каучуко-сажевые «узлы» разветвления различной степени термостабильности. Эта мысль, естественно, не нова. Еще Краус [4], Лоренц и Паркс [5], а также Лыкин [6] убедительно показали возможность протекания подобных процессов при

вулканизации наполненного натурального и других каучуков. В исследованной нами серии резин зависимость относительного прироста концентрации межузловых цепей сетки резины ($v_{ep}/v_{ев}$) экспоненциально возрастает с увеличением весовой доли N 330. При этом полученная нами закономерность $v_{ep}/v_{ев} - C_c$ заметно отличается от приведенной в литературе [5].

Однако, полученный в этой работе линейный характер указанной выше закономерности имеет место в сравнительно небольшом интервале изменения весовой доли сажи (C_c) и не может отражать ее истинного характера в том диапазоне, который использован в резинах фирмы Байер.

Термостабильно-равновесная сетчатая структура резин, описанная выше, существует в температурном интервале от T_∞ до $T_{кл}$. Его ширина $\Delta T = T_{кл} - T_\infty$, как видно из приведенных в таблице 3 результатов, существенно снижается с увеличением концентрации N 330. Такой же интервал термостабильного состояния сетчатой структуры, но уже в высокотемпературной области, обнаружен только в резине с минимальным содержанием сажи – резина 158. В резинах с 50 и 80 вес. частями сажи в силу аномального характера плато высокоэластичности, его температурная область не может считаться термостабильной для сетчатой структуры этих резин.

Величина равновесного модуля (E_∞) резины в пределах температурных интервалов плато высокоэластичности зависит только от температуры согласно кинетической теории высокоэластичности $E_\infty = 3 v_c RT$ (R-газовая постоянная). В пределах плато высокоэластичности высокотемпературного блока резин с 50 и 80 м.ч. наполнителя равновесный модуль, кроме температуры, определяется и долей топологических узлов переплетений (φ_r). Зависимость равновесного модуля при температуре T_∞ от концентрации N 330 проиллюстрирована данными, приведенными в таблице 2.

Для получения дополнительной структурной информации, которую не дает метод ТМС, исследовали равновесное набухание и золь-гель анализ резин и вулканизатов в смеси толуол - ТГФ. Для вулканизатов полученная зависимость типична для полимерных сеток с различной степенью сшивания и не вызывает вопросов. Аналогичная зависимость для резин с различной концентрацией серы и постоянной концентрацией N 330 по ее характеру симбатна предыдущей, но смещена относительно нее в область более высоких степеней сшивания. И если по одному значению Q_∞ для резин 158 и 159 построить гипотетические кривые, то приходим к необычному выводу относительно сетчатой структуры резин. Поскольку вулканизаты и резины с одинаковой концентрацией серы, но различным содержанием сажи (соединены -.-.- кривой), имеют различную степень сшивания при практически одинаковой степени набухания, то естественное объяснение этому парадоксу - сольватационное разрушение при набухании каучуко-сажевых структур. Но тогда возникает другой вопрос. Почему в резинах 158 и 159 с увеличением концентрации сажи возрастает содержание золь-фракции (табл. 2) без выделения в раствор частиц наполнителя при их набухании?

Мы предлагаем такой вариант ответа на оба поставленных вопроса. Он становится понятным, если

топологическую структуру резины представить в виде сфероподобных макрообразований, состоящих из большого числа микрочастиц активного углерода, связанных между собой сорбционными и, возможно, хемосорбционными связями с фрагментами макромолекул натурального каучука. Последние формируются на стадии приготовления маточной смеси на вальцах или в брабендере. Сера и другие вулканизирующие ингредиенты в процессе смешения не проникают в такие структуры, а сшивают их между собой за счет реакции поверхностно-расположенных макромолекул натурального каучука.

Набухание сетчатой структуры резины такого типа должно иметь ступенчатый характер. На приведена гипотетическая схема структуры резины 159 и кинетика ее набухания в смеси ТГФ-толуол. Ее характер подтверждает сделанное выше предположение. На приведены функции ММР в межузловых цепях сеток резин с различным содержанием N 330 в двух областях термостабильного состояния их сетчатой структуры (плато высокоэластичности). Первое равновесное состояние это область температур, соответствующая плато высокоэластичности низкотемпературного блока ($T_{кл} - T_\infty$). Сетчатая структура этого состояния резины сформирована всеми типами узлов разветвления: полисульфидные мостики (кроме моносльфидных), каучуко-сажевые структуры различного типа (сорбционные и хемосорбционные), а также переплетения цепей.

Второе равновесное состояние сетки резины наступает после термодеструкции полисерных и каучуко-сажевых сорбционных узлов разветвления. Это область температур между T_T и T'_∞ . Сетчатая структура резин в этой области сформирована только хемосорбционными каучуко-сажевыми и топологическими узлами разветвления.

Проанализируем динамику изменения ММР межузловых цепей в сетчатой структуре резины от концентрации N 330 в области двух ее равновесных состояний. В низкотемпературном блоке увеличение концентрации наполнителя приводит не только к количественному повышению степени сшивания резины (смещение максимума в низкомолекулярную область), но и появлению бимодальности на кривой ММР -выделению в высокомолекулярной области спектра длин отдельной фракции межузловых цепей вулканизационной сетки. Сравним кривые ММР вулканизата 151 с аналогичными кривыми для резин в их низкотемпературном блоке. N 330 повышает общую степень сшивания резины без раздвоения кривой ММР уже при добавлении 20 м.ч. сажи. Дальнейшее же повышение ее концентрации в резине приводит к раздвоению кривой ММР на области, по всей видимости, вулканизационного и каучуко-сажевого структурирования резины. При этом, очевиден факт повышения эффективности вулканизирующей активности серы, что подтверждает ранее сделанные выводы [7, 8].

Терморелаксация закластеризованных цепей в структуре высокотемпературного аморфного блока приводит к резкому снижению суммарной степени сшивания резины за счет термодеструкции полисульфидных серных мостиков в сетке резины. Ус-

редненные молекулярно-массовые характеристики резин ($M_{сн(т)}$ и $M_{св(т)}$) при температуре T_{∞} определяли, предварительно объединив переходные области двух топологических блоков-аморфного и кластерного в единую переходную область. Их значения для всех резин этой серии (табл. 2) зависят от концентрации активного наполнителя и имеют оптимальное значение при 50 м.ч. В области высокотемпературного равновесного состояния резин кривые ММР межузловых цепей полимодальны - при 20 м.ч. сажи - бимодальна и отражает сетчатую структуру блока, состоящую, как минимум, из цепей между термодegradируемыми полисульфидными мостиками и с моносulfидными и каучуко-сажевыми «узлами» разветвления. Поскольку моносulfидные поперечные связи более термостойкие в сравнении с полисульфидными [9-12], их присутствие в высокотемпературном равновесном состоянии сетки вполне правдоподобно. К тому же, не исключено, что наполнитель повышает не только вулканизующую способность серы, но и термостойкость моносерных связей. Поэтому и наблюдаем рост величина $T_{т}$ резины (табл. 2) с увеличением концентрации N 330. При повышении концентрации активного углерода до 50 и 80 м.ч. кривая ММР резин становится тримодальной за счет добавления к бимодальному спектру длин фрагментов межузловых цепей между хемосорбционными каучуко-сажевыми узлами разветвления.

Молекулярно-топологическое строение резины с различным содержанием серы (50 м.ч. сажи)

Топологическое строение резин этой серии не зависит от концентрации ингредиентов вулканизующей группы. ТМК характерна для дробного полимера аморфно-кластерного строения его сетчатой структуры. В температурном интервале от -100°C до T_c резина застеклована и расширяется с повышением температуры с постоянной скоростью, характеризуемой коэффициентом линейного термического расширения α_1 . При температуре в точке C (T_c) начинает размораживаться сегментальная подвижность в межузловых цепях сетчатой структуры аморфного блока резины, сопровождаемая резким увеличением скорости ее расширения до значения α_2 . Дальнейшее повышение температуры, разрушая межцепные физические связи, доводит межузловые цепи до состояния «течения» или золь-состояния. Этот процесс начинается в самых низкомолекулярных гомологах с длиной цепей в сегмент Куна и заканчивается при температуре T_{∞} в самых высокомолекулярных [3]. Совершая в каждый из таких моментов при T_i деформационный скачок ΔN_i , пропорциональный весовой доле отрелаксированных межузловых гомологов, все они в итоге формируют переходную область ТМК резины, предельные из соответствующих кривых параметры их молекулярно-топологического строения (табл. 3). Некоторое исключение из анализируемого ряда резин этой серии составляет резина -154 с минимальным содержанием серы (0,5 м.ч.). В ней, кроме серных, каучуко-сажевых (кластерных) и хемосорбционных, как и в резинах 155 и 156, узлов разветвления, обнаружены также топологические узлы переплетения цепей в количестве почти

в два раза больше, чем в остальных резинах этой серии.

Проведем сравнительный анализ молекулярно-релаксационных и количественных характеристик этих резин, сопоставляя их с аналогичными характеристиками безсажевых вулканизатов. Начнем с оценки параметров, характеризующих молекулярную подвижность цепей (T_c и V_f) в структуре низкотемпературного аморфного блока. Как следует из приведенных в таблице 3 результатов, температура стеклования вулканизатов и низкотемпературного блока резин не зависит от концентрации серы и активного наполнителя. Геометрический свободный объем (V_f) при T_c в обеих системах зависит от концентрации вулканизующей системы по экстремальной кривой.

Сажа на эту характеристику не оказывает заметного влияния, а единственно возможной причиной подобного характера изменения V_f является влияние серы или компонентов вулканизующей группы на цис-, транс-изомеризацию цепи макромолекул натурального каучука в процессе вулканизации. В этом случае, экстремальный характер кривой $V_f = f(C_s)$ может быть интерпретирован суперпозицией двух явлений: с одной стороны, возрастанием жесткости цепи и ростом V_f с увеличением степени сшивания, а с другой, повышением концентрации транс-изомеров и, как следствие, снижением V_f до значений, характерных для цепей склонных к кристаллизации. Концентрация серы порядка 2-х м.ч. является оптимальной в конкурентной борьбе этих двух явлений.

На первый взгляд необычным является нейтральное поведение наполнителя в этих процессах. Однако, предложенная нами в предыдущем разделе сферолитная макроструктура распределения сажи в объеме объясняет ее «нейтралитет». Повышение эффективности каучуко-сажевого структурирования резины с увеличением относительного содержания сажи продемонстрировано в предыдущем разделе. Увеличение же относительного содержания серы в резине, как видно из приведенных в таблице 3 результатов, заметно повышает ее степень сшивания - величина средне-численной молекулярной массы межузловых цепей ($M_{сн}$) на порядок снижается с увеличением концентрации серы с 0,5 до 6 вес. части при постоянном содержании сажи. Так, рост эффективности какого процесса приводит к подобному факту?

Приведена зависимость удельного приращения (на единицу серы содержания) концентрации межузловых цепей в сажу содержащей резине ($v_{cp}/(v_{св} \cdot c_s)$) по отношению к аналогичной величине в соответствующих вулканизатах ($v_{св}$) от содержания серы (C_s). Ее характер свидетельствует о существенной (более чем на порядок) потере вулканизующей способности серы при увеличении ее концентрации с 0.5 до 3 вес. частей в присутствии 50 вес. частей сажи и стабилизации ее лишь на 10% от максимального значения. Подобное же влияние оба конкурирующих процесса, по-видимому, оказывают и на полидисперсность вулканизационной сетки резины (табл. 2). При минимальном содержании

Таблица 3 - Влияние серы на молекулярно-топологическое строение резины на основе натурального каучука

Характеристики резины	Концентрация серы, вес. части			
	0,5 (154)	1,5 (155)	3,0 (156)	6,0 (157)
Аморфный блок				
$T_{\infty}, ^\circ\text{C}$	-68	-70	-67	-68
$\alpha_1 \times 10^5$ град. ⁻¹	3,46	3,84	3,81	3,45
$\alpha_2 \times 10^5$ град. ⁻¹	-8,50	13,6	14,0	12,9
V_f	0,062	0,060	0,063	0,058
$T_{\infty}, ^\circ\text{C}$	92	91	96	91
$M_{\text{сн}} \times 10^{-3}$	6,76	1,96	1,55	0,54
$M_{\text{св}} \times 10^{-3}$	10,71	3,51	2,68	0,85
K	1,58	1,79	1,74	1,59
ϕ_a	0,43	0,33	0,44	0,45
$E_{\infty},$ кг/см ²	10,6	45,5	63,5	95,6
$v_{\text{ср}} \times 10^4,$ моль/см ³	1,84	4,85	5,94	17,36
Кластерный блок				
$T_{\text{кль}}, ^\circ\text{C}$	135	129	121	111
$\alpha_3 \times 10^5$ град. ⁻¹	-157	-112	-78	-148
$M_{\text{п(кль)}} \times 10^{-3}$	32,70	12,80	6,44	2,07
$M_{\text{в(кль)}} \times 10^{-3}$	57,36	23,36	12,25	3,83
$K_{\text{кль}}$	1,75	1,83	1,90	1,85
$T_{\infty(\text{кль})}, ^\circ\text{C}$	177	219	203	184
ϕ_T	0,94	0,58	0,53	0,53
$\phi_{\text{кль}}$	0,57	0,67	0,56	0,55
T_T	256	243	236	201
Термостойкая сетка				
$M_{\text{сн(т)}} \times 10^{-3}$	205,8	16,0	5,74	1,94
$M_{\text{св(т)}} \times 10^{-3}$	621,6	46,56	17,12	5,31
K	3,02	2,91	2,98	2,74
Набухание в ТГФ + толуол				
$W_s,$ %мас.	38,5	14,6	16,3	13,3
Q_{∞}	9,31	3,3	2,94	1,64

серы (0,5 м.ч. у резины 154) происходит разделение спектра длин межузловых цепей на две области с различной их молекулярной массой. Разделение, по всей видимости, происходит по типу узлов разветвления - густосетчатая область (I) это каучуко-сажевые кластерного типа, а редкосшитая (заштрихованная часть) - полисульфидные и хемосорбционные узлы разветвления на бимодальной кривой ММР. Учитывая изменение количественного содержания межузловых цепей между этими типами узлов разветвления от концентрации серы, нельзя не отметить и факт полного соответствия этого предположения с результатами.

Однако, следует иметь ввиду, что бимодальная кривая ММР получена и у безсажевого вулканизата с таким же содержанием серы. Различие между ними лишь в том, что в резине эти две разноситые области на кривой ММР смещены в область более густых сеток. Повышение концентрации серы в резине до 3 вес. части, в отличие от соответствующих вулканизатов, приводит к раздвоению кривой ММР и с тем же смещением всей кривой в густосетчатую область.

При этом, наблюдается довольно заметное снижение доли высокомолекулярной области в бимодальном спектре длин межузловых цепей. Этот факт, в свою очередь, можно интерпретировать простым снижением эффективности серной вулканизации по обоим разноактивным реакционным центрам в макромолекуле каучука, не привлекая представления о количественном изменении в резине всех типов каучуко-сажевых 'узлов' разветвления.

Возможно, лишь за исключением термостойких каучуко-сажевых структур хемосорбционного типа и моносulfидных связей. Их количество, судя по величине T_T , снижается с увеличением относительной концентрации серы (по отношению к активному углероду) в резине. Аналогичную картину наблюдали в предыдущей серии резин, в которых также наблюдали подобное изменение в содержании моносulfидных связей, но с увеличением относительной доли активного наполнителя.

Повышение концентрации серы до 6 вес. части приводит к полному нивелированию активности вулканизационных центров, что дает симметричную кривую ММР межузловых цепей в сетке резины лишь с небольшим содержанием моносulfидных узлов разветвления. Прямым доказательством подобного предположения является характер изменения в этих резинах температуры начала молекулярного течения продуктов их термодеструкции (T_T в табл. 3).

Сегментальная релаксация закластеризованных цепей в сетчатой структуре каучуко-сажевого аморфного блока резин начинается при температуре в точке Д ($T_{\text{кль}}$) и, как и в низкотемпературном аморфном блоке, с появления термомеханического деформирования за счет перехода в состояние течения всех межузловых гомологов, начиная с самых низкомолекулярных и заканчивая при T'_{∞} самыми высокомолекулярными. Этот процесс происходит непрерывно и сопровождается снижением общего модуля резины, а огибающая всех деформационных скачков, возникающих в ней под воздействием постоянно приложенной нагрузки P , формирует переходную область этого фрагмента ТМК резины (кривая ДС'). Являясь псевдоинтегральной кривой ММР всех отрелаксированных в этой температурной области межузловых гомологов, она позволяет рассчитать их молекулярно-массовые характеристики ($M_{\text{п(кль)}}$ и $M_{\text{в(кль)}}$ и $K_{\text{кль}}$). по-видимому, совпадающей с температурой термодеструкции полисульфидных узлов разветвления ($T_{\text{д}}$).

Наблюдаемое же снижение величины $T_{\text{кль}}$ с ростом концентрации серы является результатом «пластифицирующего» влияния серу-содержащих

фрагментов макромолекул в каучуко-сажевых (кластерных) структурах. Их сегментальная релаксация завершается при температуре T_{∞}' . Ее зависимость от концентрации серы, как и ранее проанализированные функции $V_f = f(C_s)$, $v_{ep}/v_{cb} = f(C_s)$, имеет экстремальный характер, т.к. причина их вызывающая одна и та же. Это конкуренция двух типов сеткообразующих структур по самым различным факторам (термостойкости, подвижности цепей, плотности упаковки).

При температуре выше T_{∞}' во всех резинах этой серии реализуется второе высокотемпературное плато высокоэластичности с аномальным (отрицательным) значением коэффициента линейного термического расширения α_3 , свидетельствующем о присутствии в них топологических узлов разветвления. Естественно, что чем выше молекулярная масса межузловых цепей, тем вероятнее их образование. И нет ничего удивительного в том, что чем ниже концентрация серы, тем выше доля таких узлов (ϕ_T) в сетчатой структуре резины (табл. 3).

Температурный интервал "термостабильности" узлов разветвления этой сетки $\Delta T = (T_d - T_{\infty}')$ снижается с увеличением концентрации серы (табл. 3). Снижается в этом же ряду и температура начала установившегося течения фрагментов сетки резины (T_T) при ее термодеструкции. Оба этих факта свидетельствуют о различной природе узлов разветвления резины в области высокотемпературного равновесного состояния. С одной стороны, это безусловно хемосорбционные каучуко-сажевые «узлы», а с другой, по-видимому, термостойкие моносulfидные поперечные связи. Вероятность их образования при вулканизации резины естественно снижается с увеличением концентрации серы.

Термодеструкция кластерных "узлов" разветвления, функцию которых выполняли структуры высокотемпературного аморфного блока, приводит к существенному снижению степени сшивания резин при достижении температуры T'_{∞} . Расчет их молекулярно-массовых характеристик ($M_{cn(r)}$ и $M_{cw(r)}$) проводили, объединив предварительно переходные области аморфного и кластерного блоков в одну кривую. Их значения приведены в таблице 3. Они отражают не только общую картину распределения по массе межузловых цепей резины между всеми типами узлов разветвления, но и их относительное содержание. Термостойкость резине придают узлы разветвления, оформленные на кривой ММР заштрихованной областью, отражающей распределение межузловых цепей между термостойкими моносulfидными и хемисорбционными связями. И, если судить по температуре начала молекулярного течения продуктов термодеструкции резины, то последние преобладают в резинах с концентрацией серы не выше 3 м.ч.

Выводы

1. Вулканизаты натурального каучука, полученные при различной концентрации серы, имеют моноблочное топологическое строение сетки и зависимость от ее содержания степень полисulfидности поперечной связи. Максимальная для данного состава ингредиентов термостабильность вулканизата достигается при концентрации серы, равной 1,5 вес. части и соот-

ветствует формированию сетки с минимальной степенью полисulfидности ее поперечных связей.

2. Экстремальный характер зависимости $T_d = f(C_s)$ свидетельствует, с одной стороны, о различной вулканизирующей активности двойных связей в макромолекулах натурального каучука (1,4-цис, 1,4-транс и 1,2-цис), а с другой, о возможном влиянии серы на их цис-(транс-) изомеризацию. В результате этого процесса увеличивается доля разноактивных двойных связей. Нельзя исключить также возможность существования и разноактивных форм серы, возникающих в процессе ее смешения с маточной смесью за счет механодеструкции ее макромолекул. Очевидно, что какой бы вариант в действительности не имел место при вулканизации резины, основой ее технологического регламента должна быть кинетическая оптимизация всех процессов (смешения и отверждения).

3. Резины, полученные с различным содержанием активного наполнителя (N 330), имеют дилочную топологическую структуру, т.е. приобретают две температурные области равновесного существования их сетчатой структуры. Причем, чем выше содержание N 330, тем уже низкотемпературная ($T_{кл} - T_{\infty}$) и шире высокотемпературная ($T_T - T'_{\infty}$) области термостабильности сетки резины.

4. Введение наполнителя в маточную смесь инициирует образование в процессе вулканизации, а возможно и на стадии смешения, нового типа (помимо серных) сеткообразующих структур - термостабильных хемосорбционных каучуко-сажевых узлов разветвления. К тому же, в области высокотемпературного равновесия сетчатая структура резины сформирована не только термостойкими каучуко-сажевыми и моносulfидными узлами, но и топологическими узлами переплетения цепей. Их доля растет с увеличением концентрации активного наполнителя и снижается с увеличением серы.

5. Функции ММР межузловых цепей резин в области обоих равновесно-термостабильных состояний дают картину изменения массы цепей между узлами различного типа в зависимости от содержания в них как серы, так и наполнителя.

6. Определены молекулярно-массовые характеристики межузловых цепей термостойкой сетчатой структуры резин в зависимости от концентрации в них серы и активного наполнителя.

Литература

1. В. Jurkowska, Y.A. Olkhov, B. Jurkowski, O.M. Olkhova, J. Appl.Polym.Sci., 71, 5, 729 (1999).
2. В. Jurkowska, Y.A. Olkhov, B. Jurkowski, J. Appl.Polym.Sci., 74, 14, 490 (1999).
3. Y.A. Olkhov, B. Jurkowski, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 81, 489-500 (2005).
4. A.D. Roberts. Natural Rubber Science and Technology, Oxford New York Kuala Lumpur, Oxford University Press, 1988.
5. Пат. России 1.713.359 (1989).
6. G. Kraus, J. Appl.Polym.Sci., 7, 861 (1963).
7. O. Lorenz, C.R. Parks, J Polym.Sci., 50, 299 (1961).
8. Э.А. Анфимова, С.Б. Петров, А.С. Лыкин, Каучук и резина, 5, 15-18 (1977).

9. G.P. Mc Sweeney, N.I. Morrison, Rubb.Chem.Technol. 56, 337 (1983).
10. А.П. Рахматуллина, Ю.А. Ольхов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович, Каучук и резина, 3, 17-22 (2005).

11. А.П. Рахматуллина, Ю.А. Ольхов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович, Вестник Казанского технологического университета, 1, 322-331, (2005).
12. М.М. Файзутдинов, М.Е. Цыганова, А.П. Рахматуллина, А.Г. Ликумович, Вестник Казанского технологического университета, 15, 20, 161-163 (2012).

© **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; **А. А. Аристова** – магистрант каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; **А. Г. Ликумович** – д.т.н., советник ректора, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ.