

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	100	N	330	50	50	50	50	20	80							
Enerthane	1849-1	10	10	10	10	10	10	10	10	ZNO	RS	3	3	3	3	3	3	Antilux	654	1	1	1	1	1	1	1	1								
Vulkanox	HS/LG	1	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], отмечается, 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 (Ткл=107°С) начинается размораживание сегментальной подвижности в межузловых цепях высокотемпературного блока резины. Возникающая при этом термомеханическая деформация, как и в низкотемпературном блоке (Н₁), является результатом непрерывного снижения модуля сетки этого блока E₁ в

результате перехода в состояние течения межузловых гомологов с массой M_{ci} . Огибающая всех деформационных скачков DH_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 ($M_n(\text{кл})$, $M_w(\text{кл})$, K), а также концентрацию межузловых цепей n_e . 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 (a_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 $a_3 = a_2 > a_1$ у этой резины оно имеет аномальный характер. Величина a_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 j_t рассчитывали из соотношения [3]: $j_t = 0.5 - 0.045 (a_3 / a_2) \cdot P^{-1}$. 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 саженаполненной 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 саженаполненной 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 $a_1 \times 10^5$ град.-1 9,66 7,25 3,85 2,71 $a_2 \times 10^5$ град.-1 29,63 25,4 15,7 7,10 V_f 0,121 0,111 0,072 0,027 $T_g, ^\circ\text{C}$ 8 34 109 111 $T_{кл} - T_{\text{ж}}, ^\circ\text{C}$ 108 93 20 10 $M_{сн} \times 10^{-3}$ 9,97 4,87 1,49 0,59 $M_{св} \times 10^{-3}$ 16,45 7,84 2,63 1,05 K 1,65 1,61 1,76 1,77 j_a 1,0 0,44 0,28 0,39 $E_{\text{ж}}, \text{кг/см}^2$ 7,2 14,8 45,5 149,6 Кластерный блок $T_{кл}, ^\circ\text{C}$ --- 107 115 121 $a_3 \times 10^5$ град.-1 --- 25,4 -74,1 -84,0 $M_n(\text{кл}) \times 10^{-3}$ --- 12,73 9,25 1,94 $M_w(\text{кл}) \times 10^{-3}$ --- 17,69 12,82 2,67 $K_{кл}$ --- 1,39 1,39 1,38 $T'_{\text{ж}}, ^\circ\text{C}$ --- 208 216 217 j_t --- 0 0,55 0,52 $j_{кл}$ 0 0,56 0,72 0,61 T_t 158 215 242 249 Термостойкая сетка $M_{сн}(т) \times 10^{-3}$ --- 7,46 8,36 2,15 $M_{св}(т) \times 10^{-3}$ --- 13,36 22,14 4,26 K --- Набухание в ТГФ+толуол W_s , вес.% 10,6 15,4 21,5 41,0 $Q_{\text{ж}}$ 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 вулканизирующего 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 ($пер/нев$) экспоненциально возрастает с увеличением весовой доли N 330. При этом полученная нами закономерность $пер/нев - C_c$ 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 $T_{\text{ж}}$ до $T_{\text{кл}}$. Его ширина $\Delta T = T_{\text{кл}} - T_{\text{ж}}$, 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 ($E_{\text{ж}}$) резины в пределах температурных интервалов плато высокоэластичности зависит только от температуры согласно кинетической теории высокоэластичности $E_{\text{ж}} = 3 \rho_e RT$ (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 (j). Зависимость равновесного модуля при температуре $T_{\text{ж}}$ 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 $Q_{\text{ж}}$ 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 ($T_{кл} - T'_{\text{ж}}$). Сетчатая структура этого состояния резины сформирована всеми типами узлов разветвления: полисульфидные мостики (кроме моносulfидных), 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 $T'_{\text{ж}}$. 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. Усредненные молекулярно-массовые характеристики резин ($M_{sp}(T)$ и $M_{sw}(T)$) при температуре $T'_{\text{ж}}$ 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 термодеградируемыми полисульфидными мостиками и с моносulfидными и

каучуко-сажевыми «узлами» разветвления. Поскольку моносulfидные поперечные связи более термостойкие в сравнении с полиsulfидными [9-12], их присутствие в высокотемпературном равновесном состоянии сетки вполне правдоподобно. К тому же, не исключено, что наполнитель повышает не только вулканизирующую способность серы, но и термостойкость моносерных связей. Поэтому и наблюдаем рост величина T_t 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 вулканизирующей группы. ТМК характерна для диблочного 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 $K_{\text{уна}}$ и заканчивается при температуре $T_{\text{ж}}$ в самых высокомолекулярных [3]. Совершая в каждый из таких моментов при T_i деформационный скачок DH_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 без сажевых вулканизаторов. 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 вулканизаторов 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 вулканизирующей 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 вулканизирующей 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_{cn}) 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 серу содержания) концентрации межузловых цепей в сажу содержащей резине ($\frac{\text{пер}}{(\text{нев} \times \text{cs})}$) по отношению к аналогичной величине в соответствующих вулканизатах (нев) от содержания серы (C_s). Ее характер свидетельствует о существенной (более чем на порядок) потере вулканизирующей 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 $T_c, ^\circ\text{C}$		-68	-70	-67	-68
$a_1 \times 10^5 \text{ град.}^{-1}$		3,46	3,84	3,81	3,45
$a_2 \times 10^5 \text{ град.}^{-1}$		-8,50	13,6	14,0	12,9
V_f		0,062	0,060	0,063	0,058
$T_{\text{ж}}, ^\circ\text{C}$		92	91	96	91
$M_{cn} \times 10^{-3}$		6,76	1,96	1,55	0,54
$M_{cw} \times 10^{-3}$		10,71	3,51	2,68	0,85
K		1,58	1,79	1,74	1,59
j_a		0,43	0,33	0,44	0,45
$E_{\text{ж}}, \text{ кг/см}^2$		10,6	45,5	63,5	95,6
$\text{пер} \times 10^4, \text{ моль/см}^3$		1,84	4,85	5,94	17,36
Кластерный блок $T_{\text{кл}}, ^\circ\text{C}$		135	129	121	111
$a_3 \times 10^5 \text{ град.}^{-1}$		-157	-112	-78	-148
$M_n(\text{кл}) \times 10^{-3}$		32,70	12,80	6,44	2,07
$M_w(\text{кл}) \times 10^{-3}$		57,36	23,36	12,25	3,83
$K_{\text{кл}}$		1,75	1,83	1,90	1,85
$T_{\text{ж}}(\text{кл}), ^\circ\text{C}$		177	219	203	184
j_t		0,94	0,58	0,53	0,53
$j_{\text{кл}}$		0,57			

0,67 0,56 0,55 Tt 256 243 236 201 Термостойкая сетка M_{сн}(τ) x10⁻³ 205,8 16,0 5,74 1,94 M_{сw}(τ) x10⁻³ 621,6 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 разношитые 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 моносουλфидных связей. Их количество, судя по величине Tt, 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 моносулфидных 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 моносулфидных узлов разветвления. Прямым доказательством подобного предположения является характер изменения в этих резинах температуры начала молекулярного течения продуктов их термодеструкции (Tt в табл. 3). Сегментальная релаксация закластеризованных цепей в сетчатой структуре каучуко-сажевого аморфного блока резин начинается при температуре в точке Д (Тк_л) 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 ($M_n(\text{кл})$ и $M_w(\text{кл})$ и $K_{\text{кл}}$). по-видимому, совпадающей с температурой термодеструкции полисульфидных узлов разветвления (T_d). Наблюдаемое же снижение величины $T_{\text{кл}}$ с ростом концентрации серы является результатом «пластифицирующего» влияния серо- содержащих фрагментов макромолекул в каучуко-сажевых (кластерных) структурах. Их сегментальная релаксация завершается при температуре $T_{\text{ж}}$. Ее зависимость от концентрации серы, как и ранее проанализированные функции $V_f = f(C_s)$, $n_{\text{ер}}/n_{\text{ев}} = f(C_s)$, 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 $T_{\text{ж}}$ 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 (j_t) в сетчатой структуре резины (табл. 3). Температурный интервал «термостабильности» узлов разветвления этой сетки $DT = (T_d - T_{\text{ж}})$ 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 моносουλфидные 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 $T_{\text{ж}}$. Расчет их молекулярно-массовых характеристик ($M_{\text{сн}}(t)$ и $M_{\text{св}}(t)$) 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 моносульфидными 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 зависимую от ее содержания степень полисульфидности поперечной связи. Максимальная для данного состава ингредиентов термостабильность вулканизата достигается при концентрации серы, равной 1,5 вес. части и соответствует формированию сетки с минимальной степенью полисульфидности 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 возможности 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 диблочную топологическую структуру, т.е. приобретают две температурные области равновесного существования их сетчатой структуры. Причем, чем выше содержание N 330, тем уже низкотемпературная ($T_{кл} - T_{\text{ж}}$) и шире высокотемпературная ($T_{т} - T'_{\text{ж}}$) 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 моносульфидными 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.