

УДК 678.7

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-5-288-88-96

*Г. В. Коробейников¹, Е. С. Бочкарев¹, И. А. Колиев¹, Д. С. Востриков²
С. С. Смирнова¹, М. А. Ваниев¹, И. А. Новаков¹*

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ СЕТКИ РЕЗИН
С ВИДАМИ ДИАГРАММ «КОУЛ – КОУЛ»**

¹ Волгоградский государственный технический университет

² ООО «РПК», г. Волжский

E-mail: vaniev@vstu.ru

В работе представлен анализ диаграмм «Коул – Коул» наполненных резин, полученных в результате динамических испытаний при воздействии сдвиговых деформаций. Показаны основные отличия типов диаграмм для полиизопренового, полибутадиенового, бутадиен-метилстирольного и бутадиен-нитрильных каучуков в зависимости от стандартной серной, эффективной тиурамной и пероксидной вулканизирующих групп, что позволяет сформировать типичные зависимости. В результате представлены модели поведения зависимостей с учетом влияния степени свободы макромолекул от типа сшивки и соотношения химической и физической составляющих плотности сшивания резин.

Ключевые слова: эластомерные материалы, вулканизация, динамические характеристики, диаграммы «Коул – Коул», плотность сшивки.

Оценка изменения комплексного динамического модуля (G^*) и его составных частей: модуля накоплений (G'), характеризующего эластические свойства, и модуля потерь (G''), характеризующего пластические свойства, позволяет проводить первичную оценку сформированной структуры типа «наполнитель-наполнитель» и «полимер-наполнитель». Подробнее о разрушении агломератов наполнителя по зависимости изменения модуля G' от деформации авторами описано в исследованиях [1–4]. Краткой выдержкой [3, 4] можно отметить, что Пейн А. Р. выделяет три участка с описанием предполагаемого процесса.

На первом участке при малых деформациях агломераты наполнителя движутся, не разрушаясь. На втором участке при некоторых больших значениях деформации происходит разрушение агломератов наполнителя до некоторого минимального размера, график характеризуется падением значения модуля. На третьем участке модуль снова не зависит от деформации растяжения, поскольку агломераты достигли минимального размера. Снятие приложенной деформации приводит к изменению эластичности вулканизата. Также автором отмечено, что значение модуля потерь G'' имеет максимум в области, где модуль накоплений G' изменяется наиболее быстро.

Из полученных данных можно построить диаграммы, описывающие неоднородность структуры вулканизатов, иначе называемые

«Коул – Коул». Модель «Коул – Коул» была заимствована для описания поведения резин из теории несовершенных диэлектриков с утечкой электрического тока [5]. Подобное можно наблюдать и в эластомерных материалах при рассмотрении комплексного динамического модуля (G^*) и его составных частей. Модель «Коул – Коул» определяется одним временем релаксации (один пик). В реальной среде гетерогенность зачастую определяет множество времен релаксации, что говорит о существовании нескольких фаз.

Применение диаграмм типа «Коул – Коул» для эластомеров, пластмасс и других полимерных материалов, в том числе содержащих наполнитель, представлены в работах [6–8]. В исследовании [6] динамические свойства материалов, полученных на основе бутадиен-нитрильного латекса и наполненных натриевой глиной до 10 массовых частей, исследовались методом динамического механического анализа (ДМА) от -50 до 150 °C при частоте 1 Гц, с предварительной деформацией 1 %. Полученные данные модуля накоплений и модуля потерь использованы авторами для построения диаграмм типа «Коул – Коул» для определения из графиков параметров: модуля полимера в резиноподобном состоянии, модуля полимера в стеклообразном состоянии параметров сегментарной подвижности цепей и физические и химические сшивки систем. При этом модуль в застеклованном состоянии, при увеличении

содержания наполнителя от 0 до 10 масс. ч. возрастает от 2,18 до 11,57, а параметры сегментарной подвижности цепей и физические и химические сшивки снижаются от 0,902 и 0,660 до 0,737 и 0,576 соответственно. Авторы связывают такое поведение со снижением сегментарной подвижности полимерной цепи и сильным взаимодействием на границе раздела между слоями глины.

В работе [7] проведены динамические исследования сополимера этилена и винилацетата (СЭВА), наполненного графитом, вспененного и дополнительно сшитого. Построенная зависимость типа «Коул – Коул» представляет время релаксации цепи полимера с помощью полукруга. В работе отмечено, что любое отклонение от одного времени релаксации проявляется в более несовершенном полукруге и дополнительной дуге при более низких температурах, что указывает на наличие динамической неоднородности в системе и проявляется при различном времени релаксации цепей. Так же авторы указывают на необходимость дальнейшего изучения данного эффекта, поскольку добавление пенообразователей влияет на релаксацию всех полимерных цепей после процесса пенообразования.

В работе [8] представлено изучение реологического поведения композитов на основе полиэтилена, содержащего наполнитель от 0 до 40 % масс. Линейные вязкоупругие характеристики, полученные из результатов реологических измерений, также показаны авторами в виде диаграмм «Коул – Коул». Авторы отмечают, что диаграмма должна описываться идеальным полукругом, если структуры взаимодействия полимер-наполнитель отсутствуют. При этом релаксационное поведение расплава можно описать одним временем релаксации. Однако в случае наличия гетерогенности систем термопластов, содержащих физическую или химическую сетку, упругая составляющая может возрастать. Авторами отмечено, что добавление наполнителя приводит к изменению упругого поведения композитов. Это проявляется в увеличении пика диаграмм «Коул – Коул» при большем содержании наполнителя в матрице полиэтилена и связано с наличием агрегатов наполнителя. В вышеприведенных работах [4, 6–8] было отмечено разнообразие типов диаграмм «Коул – Коул». Одновременно с этим из работы [5] известны правила поведения диаграмм для диэлектрической проницаемости эмульсий при разных частотах.

Цель данной работы заключается в обнаружении связи между параметрами вулканизационной сетки резин с видами диаграмм «Коул – Коул», получаемых при механических воздействиях сдвиговой деформации на материал в зависимости от применяемой вулканизирующей группы и типов формируемых поперечных сшивок, а также попытка классификации полученных диаграмм.

Вулканизацию резин изучали методом безроторной реометрии на реометре MonTech MDR 3000 Professional по ГОСТ Р 54547-2011 при температуре 150–160 °С. С помощью этого реометра определяли также общую плотность сшивки (v_i) в условиях сдвиговых деформаций при 100 °С. Исследование динамических характеристик вулканизированных резин проводили в соответствии с АСТМ D6601-02 и D5992-96 с помощью реометра MonTech MDR 3000 Professional в режиме работы DMDR. Условия проведения динамических испытаний были выбраны из рекомендованных стандартом: температура 100 °С, частота колебаний 10 Гц. Были запрограммированы три последовательных испытания (здесь и далее по тексту это I, II и III циклы испытания соответственно) с увеличением амплитуды деформации сдвига от 1 до 100 %. На основании полученных значений модуля потерь G'' от модуля накоплений G' были построены диаграммы «Коул – Коул».

Для численной оценки плотности поперечных связей вулканизатов использовали два метода. В первом плотность химической сшивки v_{ch} определялась по данным равновесного набухания образцов в толуоле. Расчет проводили с использованием уравнения Флори – Ренера [9] по уравнению (1):

$$v_{ch} = \frac{V_{r0}}{V_s} \cdot \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_r^{1/3} V_{r0}^{2/3} - 0.5 V_r} \quad (1)$$

где v_{ch} – плотность химической сшивки (моль/см³), V_{r0} – объемная доля каучука в равновесном набухом образце ненаполненного вулканизата, V_r – объемная доля каучука в равновесном набухом образце наполненного вулканизата, V_s – молярный объем растворителя, χ – параметр взаимодействия Хаггинса.

По второму методу, основанному на измерениях сдвиговых деформаций, характеризуют общую плотность сшивки v_i . В этом случае определяют взаимосвязь показателя v_i с равновесным динамическим модулем в соответствии с кинетической теорией эластичности резины [10, 11] по уравнению (2):

$$v_t = \frac{G_\infty}{3RT} \quad (2)$$

где v_t – полная плотность сшивки (моль/см³), G_∞ – равновесный динамический модуль (Па), R – абсолютная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/К·моль), T – температура испытания (373,15 К).

Физическая плотность сшивки определялась как разность между общей и химической плотностями сшивки ($v_{ph} = v_t - v_{ch}$).

В качестве объектов исследований были выбраны непредельные каучуки и разработаны рецептуры резин на их основе, представленные в табл. 1, вулканизованные с применением агентов, оказывающих влияние на тип формируемых межмакромолекулярных сшивок и их длину [12].

Таблица 1

Рецептуры резиновых смесей, отличающиеся вулканизирующей группой

Ингредиенты	Шифр	П	ТД	СЦ
Каучук*		100	100	100
Оксид цинка		5	5	5
Стеариновая кислота		1	1	1
Глицерин		1	1	1
Белая сажа БС-120		50	50	50
Ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензол (Луперокс Ф-40)		4 (3)**	–	–
Тетраметилтиурамдисульфид (Тиурам Д)		–	3 (2)	–
Циклогексилбензотиазосульфенамид-2 (Сульфенамид Ц)		–	–	0,8 (1,5)
Сера молотая		–	–	1,5 (2,0)

* – в качестве каучука использовали: БНКС-18АН, БНКС-28АН, БНКС-40АН, СКН26 ПВХ30, СКИ-3, СКМС-30АРКМ-15, СКН-НД.

** – в скобках указаны дозировки для каучуков СКИ-3, СКМС-30АРКМ-15, СКН-НД.

Для оценки изменения типа диаграмм «Коул – Коул» при снижении подвижности макромолекул каучука дополнительно исследовались рецептуры резиновой смеси на основе каучука БНКС-40 АН с содержанием вулканизирующего агента пероксидного типа – ди(трет-бутилпероксиизопропил) бензола от 0 до 16 масс. ч. Все резины были получены в условиях достижения оптимального времени вулканизации.

Обсуждение результатов

Полученные резины были охарактеризованы значениями общей, химической и физиче-

ской плотностей сшивки, представленными в табл. 2. Для каучуков, вулканизованных с применением серосодержащих систем, значения степени сшивки близкие, за исключением бутадиен-стирольного каучука, имеющего минимальное значение при вулканизации тиурамом Д, что косвенно можно объяснить стерическим фактором и плохой совместимостью с вулканизирующим агентом. Максимальными же значениями химической плотности сшивки характеризовались резины, полученные с применением пероксидной вулканизирующей группы.

Таблица 2

Численные значения плотности сшивки вулканизатов в зависимости от типа каучука и вулканизирующей группы

Каучук в основе резины	Вулканизирующая группа	v_t моль/см ³ 10 ³	v_{ch} моль/см ³ 10 ³	v_{ph} моль/см ³ 10 ³	M_c г/моль
СКИ-3	П	1,72	0,13	1,59	7874
	ТД	0,76	0,09	0,68	11024
	СЦ	0,86	0,10	0,76	9055
СКД-НД	П	3,02	1,26	1,76	791
	ТД	1,52	0,26	1,26	3782
	СЦ	1,73	0,26	1,47	3621
СКМС-30 АРКМ-15	П	2,41	0,32	2,09	3105
	ТД	0,84	0,11	0,72	8026
	СЦ	1,22	0,16	1,17	6162

Окончание табл. 2

Каучук в основе резины	Вулканизирующая группа	v_t моль/см ³ 10 ³	v_{ch} моль/см ³ 10 ³	v_{ph} моль/см ³ 10 ³	M_e г/моль
БНКС -18АН	П	3,27	0,63	2,64	1584
	ТД	1,35	0,16	1,19	6269
	СЦ	1,41	0,18	1,23	5612
БНКС -28АН	П	2,86	1,14	1,72	879
	ТД	1,36	0,24	1,12	4037
	СЦ	1,66	0,41	1,25	2411
БНКС -40АН	П	2,47	1,45	1,02	691
	ТД	1,36	0,93	0,43	1063
	СЦ	1,84	0,88	0,96	1123

П р и м е ч а н и е : v_t – общая плотность сшивки; v_{ch} – химическая плотность сшивки; v_{ph} – физическая плотность сшивки.

Диаграммы «Коул – Коул», представленные на рис. 1, показывают различия в поведении полученных резин в зависимости от типа вулканизирующей группы для всех каучуков. В области высоких деформаций происходят отклонения от классического вида диаграмм «Коул – Коул», в определенной степени связанные с проскальзыванием переплетения макромолекул (глобул) каучука относительно друг друга и их вытягиванием. Эффект был отмечен в работах Пейна А. Р. [1, 4]. Иначе говоря, каучуки, сшитые тиурамом Д и системой сульфенамид Ц с серой, имеют меньшее время релаксации эла-

стомера при больших значениях деформаций за счет вытягивания и ориентации «малосшитых» макромолекул. Это также подтверждается низкими значениями химической плотности сшивки данных резин и высокими значениями средней молекулярной массы между двумя узлами сшивки (табл. 2). Отклонение формы полученных зависимостей от полукруга определяется неоднородностью распределения напряжений в массе эластомера и проявляется за счет отличий в показателе времени релаксации для различных участков полимерной матрицы.

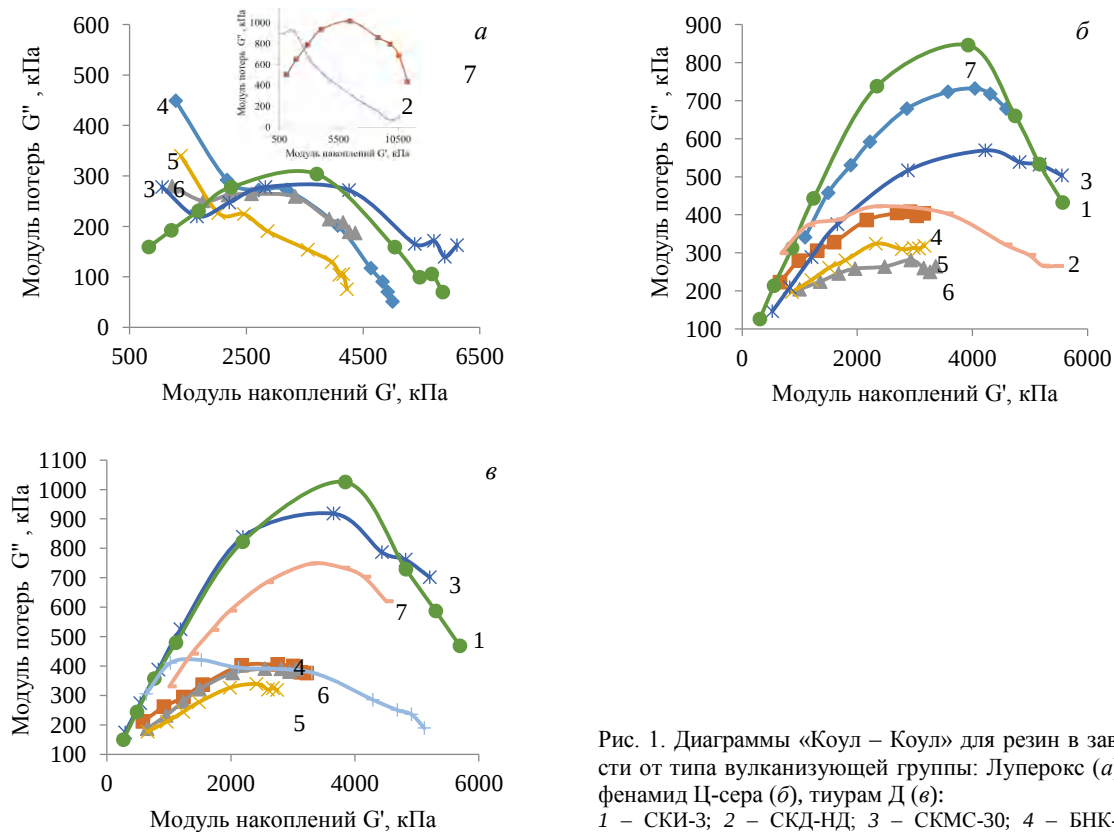


Рис. 1. Диаграммы «Коул – Коул» для резин в зависимости от типа вулканизирующей группы: Луперокс (а), сульфенамид Ц-серы (б), тиурам Д (в): 1 – SKI-3; 2 – SKD-ND; 3 – SKMS-30; 4 – БНК-18 АН; 5 – БНК-28 АН; 6 – БНК-40 АН; 7 – SKN-26 ПВХ-30

В диаграммах пероксидных резин при больших деформациях наблюдается значительное увеличение значения динамического модуля потерь, который, вероятно, связан с образованием внутриглобулярной сшивки, мешающей макромолекулам разворачиваться и перемещаться относительно друг друга под нагрузкой. Этот факт определяется значительно более высокими значениями химической плотности сшивания и низкими значениями средней молекулярной массы между двумя узлами сшивки (табл. 2). Также отмечено, что максимумы в области средних значений деформации сдвига для серосодержащих резин превышают характеристики, полученные в присутствии пероксида. Повышение значений динамического модуля

потерь происходит за счет разрушения эластомерных сшивок из-за ограниченности межмолекулярного перемещения в условиях приложенной нагрузки. Угол наклона скошенного плеча на примере каучука СКМС-30 АРКМ-15 составил 0,348, 0,156 и 0,005 для тиурамной, серной и пероксидной систем соответственно. В том же ряду увеличивается и химическая плотность сшивки, в связи с чем можно говорить о взаимосвязи данного параметра с долей подвижного каучука.

Проверку данной гипотезы о пероксидных вулканизатах провели на бутадиен-нитрильном каучуке с разным содержанием вулканизирующего агента ди(трет-бутилпероксиизопропил) бензола от 0 до 16 масс. ч. (рис. 2).

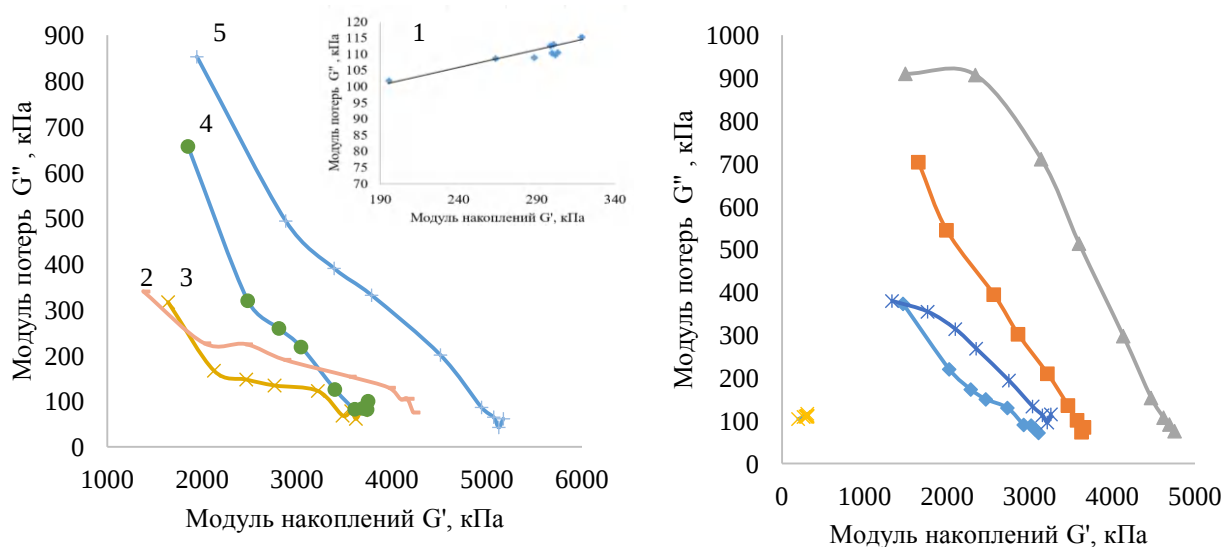


Рис. 2. Изменение типа диаграмм «Коул – Коул» в зависимости от количества вулканизирующего агента и цикла нагружения на примере резин на основе каучука БНКС-40 АН содержание ди(трет-бутилпероксиизопропил) бензола: 1 – 0 масс.ч.; 2 – 4 масс. ч.; 3 – 8 масс. ч.; 4 – 12 масс. ч.; 5 – 16 масс. ч.

Данные рис. 2 демонстрируют изменение угла наклона от плотности химической сшивки. Видно, что для несшитого каучука, а также слабосшитой резины ($v_t = 0,34 \cdot 10^{-3}$ моль/см³), модуль потерь незначительно снижается при увеличении деформации сдвига. В случае сильноносшитой резины ($v_t = 4,25 \cdot 10^{-3}$ моль/см³) при содержании вулканизирующего агента 16 масс. ч. меняется знак угла наклона кривой, а значение модуля потерь сильно зависит от деформации сдвига.

Для резин на диаграммах можно выделить три основные области поведения материала: в области I при малых значениях деформаций (высокие значения G') основной вклад в составляющие комплексного модуля вносят

структуры, образованные активным наполнителем. При повышении деформации (снижение значения G') происходит разрушение сформированных структур из-за десорбции макромолекул с поверхности агломератов наполнителя, при этом на графиках «Коул – Коул» наблюдается экстремум. При дальнейшем увеличении деформации изменение составляющих комплексного модуля определяется в основном подвижностью матрицы эластомера, зависящей от соотношения количества физических и химических плотностей сшивок.

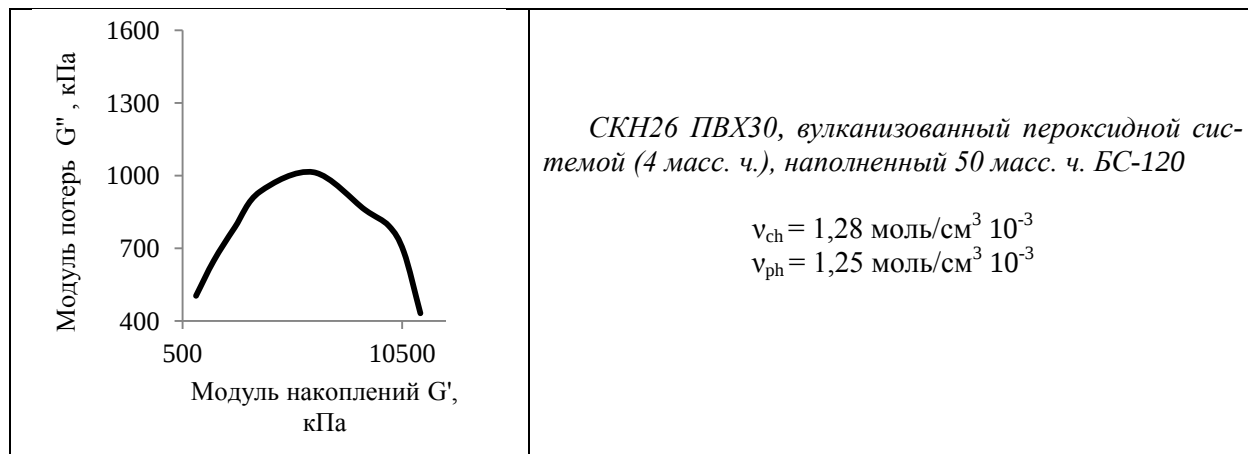
Полученные диаграммы «Коул – Коул», демонстрирующие поведение макромолекул наполненных резин при действии динамических нагрузок, были классифицированы с точки зре-

ния подвижности макромолекул по предложенным правилам, аналогичным для эмульсий [5].

1. Правило полукруглой дуги для распределения времени релаксации

На примере каучука СКН-26 ПВХ-30, вул-

канизованного пероксидом, можно отметить близкие значения химической и физической плотностей сшивок $1,28$ и $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ соответственно. В результате диаграмма представляет собой симметричную дугу.

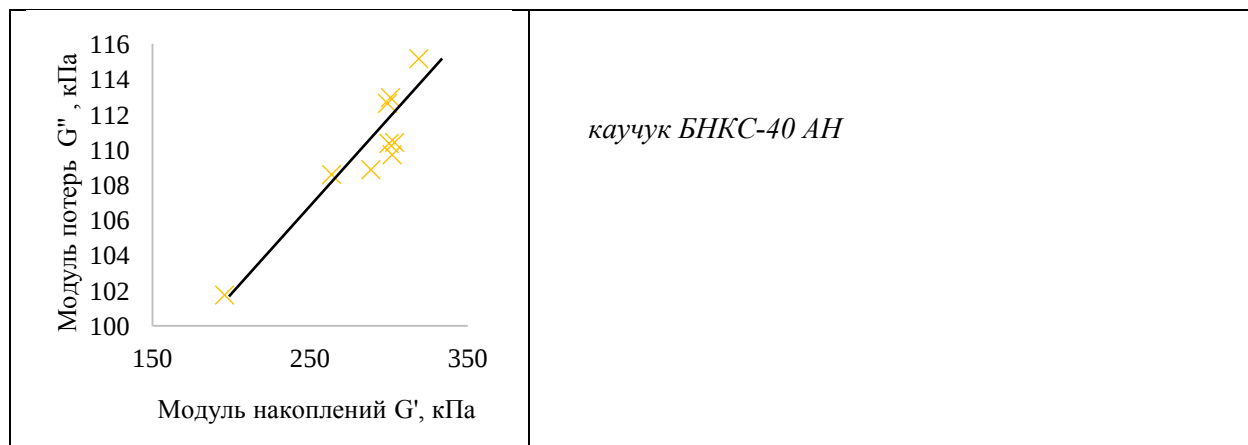


При больших удлинениях резин в области высоких деформаций не происходит проскальзывание макромолекул из-за большого количества физических сшивок и, вероятно, сформированной структуры ПВХ в резине [13].

2. Правило t -степени (Клиновой тип)

Данное правило характерно для несшитых материалов, в которых значения модулей нако-

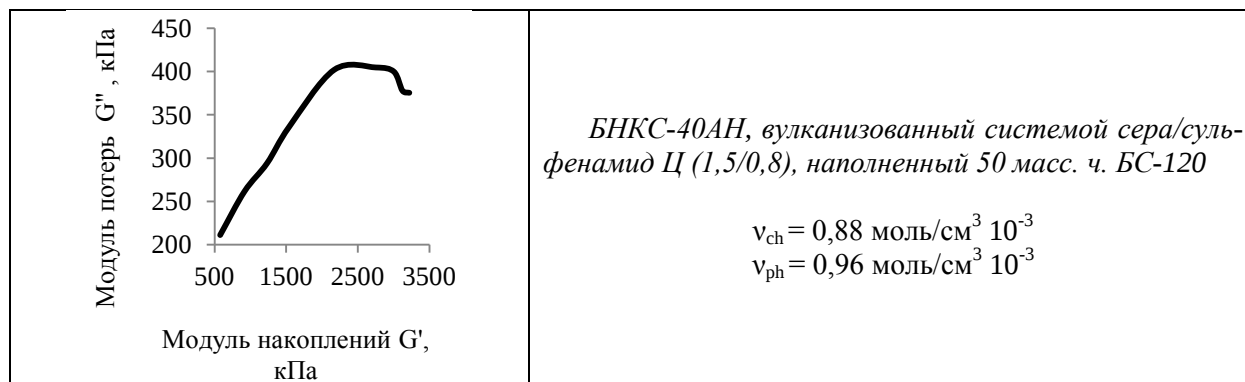
плений и потерь незначительно меняются или снижаются с увеличением деформации образца. Данные материалы имеют большие остаточные удлинения и высокую ползучесть. Поскольку каучук способен создавать непрочную структуру, на диаграммах на первом цикле испытаний при малых деформациях наблюдается отклонение от прямой линии.



3. Правило скошенной дуги для распределения времени релаксации

Время релаксации при малых значениях деформации сдвига (большие значения модуля накоплений) изменяется при увеличении деформации сдвига, иначе говоря, время релаксации эластомера при малых значениях деформации в несколько раз больше, чем при высоких, за счет вытягивания и ориентации «малосши-

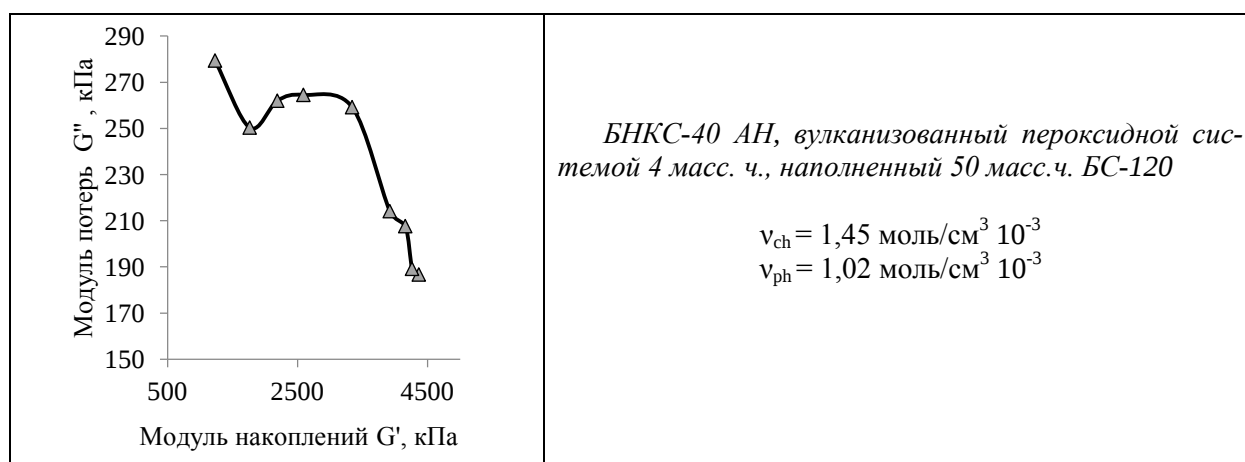
тых» макромолекул. Это также подтверждается низкими значениями химической плотности сшивки данных резин и высокими значениями средней молекулярной массы между двумя узлами сшивки. Для резин на основе каучука БНКС-40 АН значения химической и физической плотностей сшивок составляли $0,88$ и $0,96 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ соответственно.



4. Правило частичной ограниченной подвижности

Сущность данного эффекта состоит в повышении модуля потерь за счет частичной ограниченности движений макромолекул каучука. Отклонение данного типа от полукруга связано с исчезновением подвижной фазы каучука

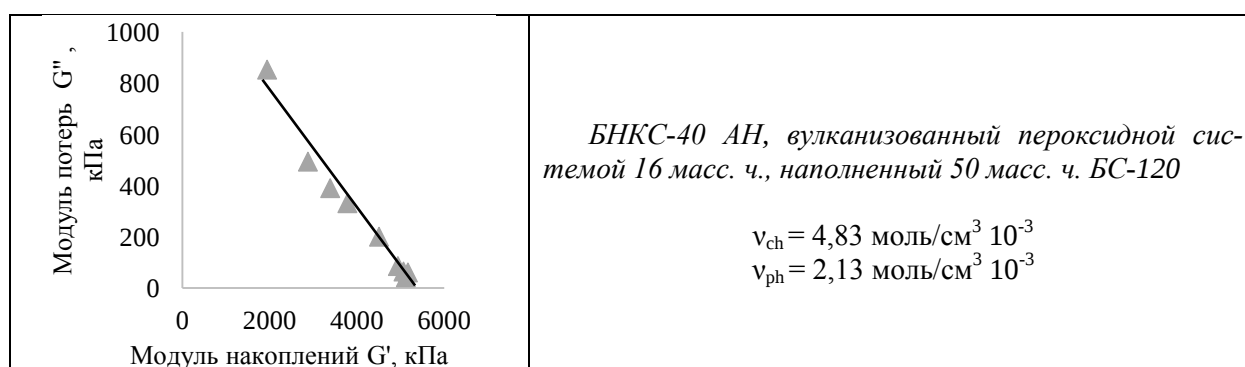
и ее ориентации по направлению приложения нагрузки. Частичное наличие подвижной фазы снижает модуль потерь за счет ее ориентации и прекращения перемещения внутри вулканизата. Дальнейший рост модуля потерь связан с разрушением напряженных участков макромолекул.



5. Правило полной ограниченной подвижности

На примере бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40 АН, сшитого 16 масс. ч. пероксида, видно, что наклон кривой сменяется на противоположный несшитому каучуку. Вероятно, это связано с образованием внутриглобулярной сшивки, мешающей макромолекулам разворачи-

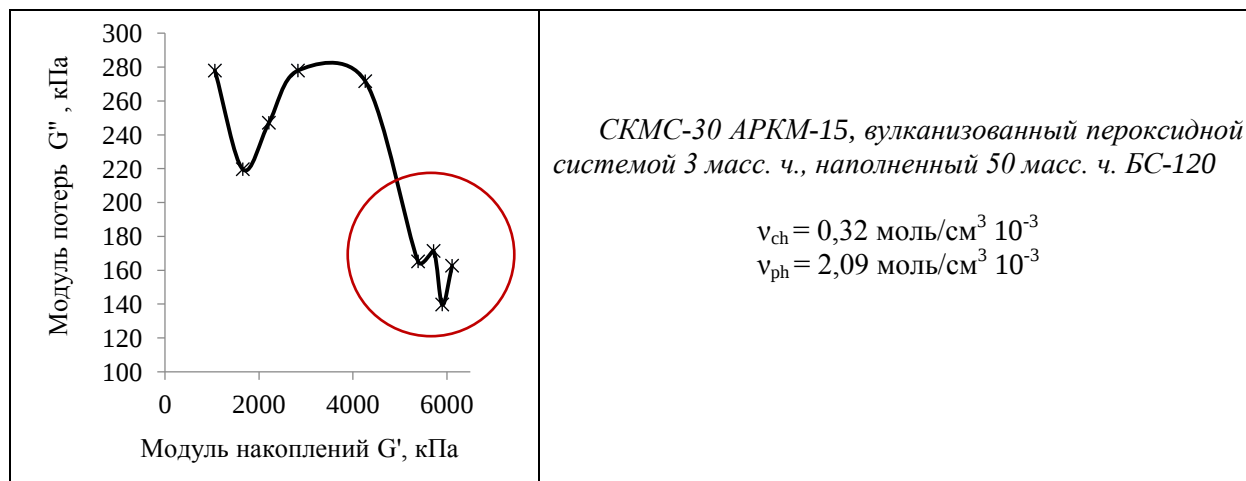
ваться и проскальзывать относительно друг друга в результате приложенной нагрузки. Данное правило характерно для перешитых резин и эбонитов (в случае серной вулканизации), в которых модуль потерь возрастает за счет разрушения сформированных структур вулканизата из-за отсутствия подвижных макромолекул каучука.



6. Поляризация поверхности раздела

При введении активного наполнителя происходит образование на границе раздела фаз каучук-наполнитель (окклюдированный каучук), отличающейся от основного объема матрицы значениями времени релаксации и величиной модуля. При этом для таких систем значительный вклад в прочность материала вносит физическая составляющая плотности сшивки.

Для представленного правила на примере каучука СКМС-30 АРКМ-15, вулканизированного пероксидной системой, значения химической и физической плотностей сшивок составляли $0,32$ и $2,09 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ соответственно. Разрушение данных физических связей и потеря приложенной механической энергии приводит к первичному возрастанию модуля потерь при малых деформациях сдвига.



В результате исследования была проведена оценка взаимосвязи параметров вулканизационной сетки резин с видами получаемых диаграмм «Коул – Коул» и предложены правила для их классификации. Описанные правила характеризуют вид получаемых диаграмм с учетом влияния степени свободы макромолекул от типа сшивки и соотношения химической и физической составляющих плотности сшивания резин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Wrana, C. Dynamic Mechanical Analysis of Filled Elastomers. Amplitude Dependent Measurements under Mono- and Bimodal Sinusoidal Excitation / C. Wrana, V. Härtel // KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2008. – P. 647–655.
2. Elastomers Reinforcement by Precipitated Silicas / L. Guy, Y. Bomal, L. Ladouce-Stelandre, Ph. Cochet // Kautschuk Gummi Kunststoffe 58. Jahrgang, Nr. 1–2/2005. – P. 43–49.
3. Payne, A. R. The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I // Journal of applied polymer science, 1962. – № 19. – P. 57–63.
4. Payne, A. R., Whittaker R.E. Low strain dynamic properties of filled rubbers // Rubber Chem. Technol. – 1971. 44. – P. 440.
5. Шерман, Ф. Эмульсии / Пер. с англ. под ред. А. А. Абрамзона. // «Химия», Л., 1972. – 448 с. – 24 табл. – 146 рис.
6. Kader, M. A., Kim K., Lee Y.-S., Nah C. Preparation and properties of nitrile rubber/montmorillonite nanocomposites via latex blending // J Mater Sci. 2006. – № 41. – P. 7341–7352.
7. Yousefzade, O., Hemmati F., Garmabi H., Mahdavi M. Assisted heterogeneous multinucleation and bubble growth in semicrystalline ethylene-vinyl acetate copolymer/expanded

graphite nanocomposite foams: Control of morphology and viscoelastic properties // eXPRESS Polymer Letters. 2015. – № 10. – P. 932–944.

8. Viviane, Alves Escócio and etc. Rheological Behavior of Renewable Polyethylene (HDPE) Composites and Sponge Gourd (Luffa cylindrica) Residue // International Journal of Polymer Science. – 2015. – P. 7.
9. Kraus, G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates // J Appl Polym Sci. – 1963. – № 7. – P. 861–871.
10. ASTM Standard D6601-02, “Standard Test Method for Rubber Properties-Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer,” ASTM International, West Conshohocken, PA (2002).
11. Sperling, L. H. Introduction to Physical polymer Science. John Wiley & Sons Inc. – 2006. – P. 504.
12. Влияние ингредиентов на старение резин под действием озона и атмосферных факторов / Е. С. Бочкарев, О. О. Тужиков, М. А. Ваниев, Б. А. Бураков, С. Г. Губин, Данг Минь Тхуи, Фан Нгок Ту, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 (264) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2022. – С. 7–19.
13. Ливанова, Н. М. Внутри- и межфазное сшивание в композитах бутадиен-нитрильных каучуков с поливинилхлоридом и их озоностойкость / Н. М. Ливанова, А. А. Попов // Химическая физика. – 2019. – Т. 38. – № 3. – С. 64–69.

REFERENCES

1. Wrana, C. Dynamic Mechanical Analysis of Filled Elastomers. Amplitude Dependent Measurements under Mono- and Bimodal Sinusoidal Excitation / C. Wrana, V. Härtel // KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe. – 2008. – P. 647–655.
2. Guy, L. Elastomers Reinforcement by Precipitated Silicas / L. Guy, Y. Bomal, L. Ladouce-Stelandre, Ph. Cochet // Kautschuk Gummi Kunststoffe 58. Jahrgang, Nr. 1-2/2005. – P. 43–49.

3. *Payne, A. R.* The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I // *Journal of applied polymer science*. – 1962. – № 19. – P. 57–63.
4. *Payne, A. R., Whittaker R.E.* Low strain dynamic properties of filled rubbers // *Rubber Chem. Technol.* – 1971. 44. – P.440.
5. *F. SHerman.* Emul'sii / Per. s angl. pod red. A. A. Abramzona. // «Himiya», L., 1972, 448 s., 24 tabl., 146 ris.
6. *Kader, M. A., Kim K., Lee Y.-S., Nah C.* Preparation and properties of nitrile rubber/montmorillonite nanocomposites via latex blending // *J Mater Sci.* – 2006. – № 41. – P. 7341–7352.
7. *Yousefzade, O., Hemmati F., Garmabi H., Mahdavi M.* Assisted heterogeneous multinucleation and bubble growth in semicrystalline ethylene-vinyl acetate copolymer/expanded graphite nanocomposite foams: Control of morphology and viscoelastic properties // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2015. – № 10. – P. 932–944.
8. *Viviane, Alves Escócio* and etc. Rheological Behavior of Renewable Polyethylene (HDPE) Composites and Sponge Gourd (*Luffa cylindrica*) Residue // *International Journal of Polymer Science*. – 2015. – P. 7.
9. *Kraus, G.* Swelling of filler-reinforced vulcanizates // *J Appl Polym Sci.* – 1963. – № 7. – P. 861–871.
10. ASTM Standard D6601-02, “Standard Test Method for Rubber Properties-Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer,” ASTM International, West Conshohocken, PA (2002).
11. *Sperling, L. H.* Introduction to Physical polymer Science. John Wiley & Sons Inc. – 2006. – P. 504.
12. Vliyanie ingredientov na starenie rezin pod dejstviem ozona i atmosfernih faktorov / E. S. Bochkarev, O. O. Tuzhikov, M. A. Vaniev, Buravov B.A., Gubin S.G., Dang Min' Thui, Fan Ngok Tu, Novakov I.A // *Izvestiya VolgGTU* – 2022. – № 5(264). – S. 7–19.
13. *Livanova, N. M.* Vnutri- i mezhfaznoe sshivanie v kompozitah butadien-nitril'nyh kauchukov s polivinilhloridom i ih ozonostojkost' / N. M. Livanova, A. A. Popov // *Himicheskaya fizika*. – 2019. – T. 38. – № 3. – S. 64–69.

*G. V. Korobejnikov¹, E. S. Bochkarev¹, I. A. Koliev¹, D. S. Vostrikov²
S. S. Smirnova¹, M. A. Vaniev¹, I. A. Novakov¹*

CORRELATION OF RUBBER VULCANIZATION NETWORK PARAMETERS WITH TYPES OF “COLE – COLE” DIAGRAMS

¹Volgograd State Technical University
²ООО “RPK”, Volzhsky

Abstract. The paper presents an analysis of “Cole – Cole” diagrams of filled rubber obtained as a result of dynamic tests under the influence of shear deformations. The main differences in the types of diagrams for polyisoprene, polybutadiene, butadiene-methylstyrene and butadiene-nitrile rubbers are shown depending on the standard sulfur, effective thiuramic and peroxide vulcanizing groups, which allows the formation of typical dependencies. As a result, models of dependence behavior are presented, taking into account the influence of the degree of freedom of macromolecules on the type of crosslinking and the ratio of chemical and physical components of the density of crosslinking of rubbers.

Keywords: elastomer materials, vulcanization, dynamic properties, “Cole – Cole” diagrams, crosslinking density.