

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1962

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ИХ АДГЕЗИЮ
К ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИМ ПОЛИМЕРАМIII. ВЛИЯНИЕ ТИПА ВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИН НА ИЗМЕНЕНИЕ
ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННОГО ШВА*В. Г. Раевский, С. С. Вуюцкий, И. В. Ливанова*

Ранее [1, 2, 3] было рассмотрено изменение адгезии эластомеров к пленкам некоторых волокнообразующих полимеров в процессе вулканизации серой в присутствии меркаантобензотиазола¹. В настоящем сообщении рассматривается влияние вулканизации одним тетраметилтиурамдисульфидом (на примере резины из натрийбутадиенового каучука) и окислами поливалентных металлов (резина из полихлоропренового каучука). В качестве субстратов применялись пленки из гидратцеллюлозы (целлофан) и поликаапролактама (перфолевая пленка ПК-4).

Невулканизованные резиновые смеси из натрийбутадиенового и полихлоропренового каучуков наносили на пленки методом каландрования, аналогично получению ранее исследованных образцов [1, 2, 3]. Вулканизацию проводили на непрерывном вулканизаторе типа «Берсторф» в тех же условиях, как это имело место в указанных выше работах. Состав резиновых смесей приведен в таблице.

Влияние продолжительности вулканизации серой и тетраметилтиурамдисульфидом (тиурамом) натрийбутадиенового каучука СКБ-35р на сопротивление расслаиванию образцов представлено на рис. 1.

Состав резиновых смесей

Наименование компонентов	Содержание компонентов в весовых частях		Наименование компонентов	Содержание компонентов в весовых частях	
СКБ-35р	100,0	—	Стеариновая кислота	2,0	2,0
Натрий А	—	100,0	Окись магния	—	5,0
Тиурам	3,0	—	Сажа ламповая	25,0	25,0
Окись цинка	3,0	5,0			

Аналогично ранее исследованному изменению прочности адгезионного шва при вулканизации серой бутадиенстирольных и бутадиеннитрилакрильного сополимеров, а также бутилкаучука [2] и полибутадиеновых эластомеров [3], при вулканизации натрийбутадиенового каучука тетраметилтиурамдисульфидом также наблюдается максимум прочности адгезионного шва, отвечающий определенному времени вулканизации. Однако в этом случае максимум наступает значительно раньше, чем при вулканизации серой.

Это обстоятельство может быть объяснено исходя из рассмотрения скорости структурирования резины при вулканизации. Сравнение изображенной на рис. 2 зависимости структурирования от времени вулканизации при 143° в присутствии серы или тетраметилтиурамдисульфида (тиу-

¹ В дальнейшем изложении мы называем такую вулканизацию просто вулканизацией серой, а полученные вулканизаты — серными.

рама) позволяет разделить процесс вулканизации на две стадии. В первой стадии (до 20 мин.) степень структурирования резины из натрийбутадиенового эластомера всегда выше в присутствии тиурама по сравнению с вулканизацией серой.

Особенно большое различие по степени структурирования наблюдается в течение первых 5—7 мин. вулканизации. Дальнейшая вулканизация мало изменяет степень структурирования тиурамного вулканизата, тогда

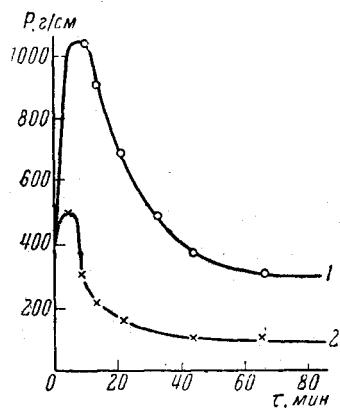


Рис. 1

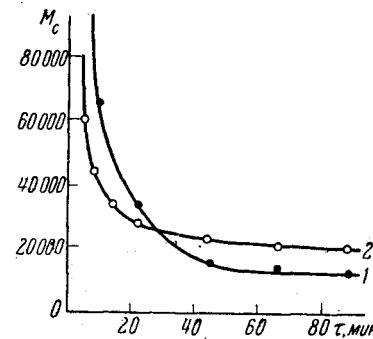


Рис. 2

Рис. 1. Влияние продолжительности вулканизации (τ) на прочность адгезионного шва (P), образуемого СКБ с поликарбонатной пленкой:

1 — вулканизация серой; 2 — вулканизация тиурамом

Рис. 2. Влияние продолжительности вулканизации (τ) на молекулярный вес отрезка цепи (M_c) СКБ:

1 — вулканизация серой; 2 — вулканизация тиурамом

как для серного вулканизата наблюдается заметное увеличение степени структурирования. Это приводит к тому, что после 25—30 мин. вулканизации густота сетки тиурамного вулканизата становится меньше густоты сетки, достигаемой при вулканизации серой. Поэтому, при одном и том же времени вулканизации в первой ее стадии и особенно в первые 5 мин. тиурамный вулканизат теряет способность к диффузии в большей степени, чем серный, и напряжения в граничном слое, возникающие вследствие усадки резин при вулканизации, будут большие.

Указанное обстоятельство приводит к тому, что в случае вулканизации тетраметилтиурамдисульфидом момент, когда эффект роста напряжений в граничном слое (вследствие усадки резины) начнет перекрывать увеличение прочности адгезионного шва (вследствие диффузии), наступает раньше, чем при вулканизации серой. Этим же обстоятельством обусловлена, очевидно, и меньшая максимальная прочность адгезионного шва, достигаемая при вулканизации тиурамом.

Некоторые дополнительные данные можно получить при рассмотрении зависимости прочности адгезионного шва от степени структурирования натрийбутадиенового эластомера при вулканизации тиурамом, которая представлена на рис. 3. При вулканизации тетраметилтиурамдисульфидом, так же как при вулканизации серой, наблюдается наличие предельной степени структурирования, после достижения которой имеет место ослабление адгезионного шва. Однако, если предельная степень структурирования при вулканизации серой для этого эластомера отвечает значению молекулярного веса отрезка цепи, заключенного между двумя узлами пространственной сетки — $M_{c\text{ пред}} \approx 50000$, то падение прочности адгезионного шва при вулканизации тиурамом наступает еще раньше, при $M_{c\text{ пред}} \approx 65000$. Это обстоятельство может служить прямым

доказательством заметного влияния на диффузию типа связей между макромолекулами, образующихся при вулканизации.

Действительно, если предельная степень структурирования (независимо от времени ее достижения) меньше в случае вулканизации тиурамом по сравнению с вулканизацией серой, то, следовательно, кроме влияния густоты сетки, имеет место влияние типа «мостика», связывающего цепи

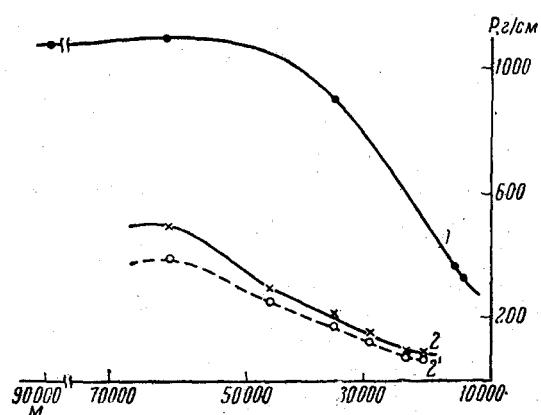


Рис. 3. Влияние степени структурирования (M_c) на прочность адгезионного шва (P), образуемого СКБ с различными субстратами:

1 — вулканизация серой; 2 — вулканизация тиурамом;
2' — поликарболактамовая пленка; 2'' — гидратированная пленка

меров, имеющих звенья, соединенные в положении 1—2, происходит не только по двойным связям основных цепей с образованием «мостика» между цепями, но и внутримолекулярно, по двойным связям боковых винильных групп. Можно думать, что такое присоединение серы приводит к меньшему снижению диффузионной способности эластомера, чем присоединение более громоздкого тиурама, которое, возможно, тоже имеет место.

Обращает на себя внимание также то, что падение прочности шва после достижения предельной степени структурирования в случае вулканизации тетраметилтиурамдисульфидом происходит менее резко, чем при вулканизации серой. Это может быть обусловлено несколько большей скоростью и степенью структурирования серой во второй стадии вулканизации (рис. 2) по сравнению с вулканизацией тиурамом и, следовательно, несколько большей скоростью усадки резин при их вулканизации серой.

Таким образом, вулканизация резины тетраметилтиурамдисульфидом, приводя к образованию жестких связей между макромолекулами, снижает прочность связи резин с волокнообразующими полимерами по сравнению с вулканизацией серой и сдвигает оптимум по адгезии в сторону меньшей степени структурирования. При этом наблюдается увеличение прочности адгезионного шва до достижения оптимума в первой стадии вулканизации и ее падение после достижения определенной степени структурирования во второй стадии вулканизации.

Известно, что сера и тиурам, общепринятые вулканизующие агенты для бутадиеновых полимеров и сополимеров, не вызывают структурирования некоторых других эластомеров, например полихлоропренового каучука (наирита). Вулканизация резиновых смесей на основе этого эластомера производится в присутствии окислов цинка и магния. Поэтому представляло интерес изучить влияние вулканизации этими окислами на изменение прочности адгезионной связи резин с волокнообразующими

макромолекул в пространственную сетку. Вулканизация в присутствии тиурама приводит к образованию в основном $\text{C}=\text{C}$ - и $\text{C}=\text{S}-\text{C}$ -связей между макромолекулами [4]. Понятно, что такие «мостики» более жестко связывают макромолекулы между собой и появление каждого такого узла снижает подвижность большего числа звеньев макромолекул, лежащих по обе стороны, чем в случае менее жестких и более подвижных полисульфидных связей $\text{C}-\text{S}_n-\text{C}$.

Кроме того, как уже отмечалось [3], присоединение вулканизующего агента в случае вулканизации эластомера

полимерами, тем более что указанные окислы являются вулканизующими агентами и для ряда других эластомеров, например карбоксилсодержащих сополимеров, хлорсульфополиэтилена и пр.

Зависимость прочности адгезионного шва полихлоропренового эластомера с поликаапролактамовой и гидратцеллюлозной пленками от продолжительности вулканизации представлена на рис. 4. Последняя осуществлялась в нашем случае при совместном присутствии окислов цинка и магния в качестве вулканизующих агентов. Из рис. 4 следует, что и в этом случае, как и во всех ранее рассмотренных, наблюдается ярко выраженный максимум на кривой «сопротивление расслаиванию — время вулканизации». Это указывает на то, что применение окислов металлов в качестве вулканизующих агентов не изменяет общего характера зависимости прочности адгезионного шва от продолжительности вулканизации.

Сдвиг оптимума в сторону меньшего времени вулканизации по сравнению с резинами, вулканизованными серой, обусловлен в этом случае, очевидно, теми же причинами, которыми был объяснен подобный сдвиг при тиуратной вулканизации каучука СКБ. Низкие значения прочности адгезионной связи, характерные для наирита при вулканизации свыше 20 мин., вызваны, по всей вероятности, высокой степенью структурирования,

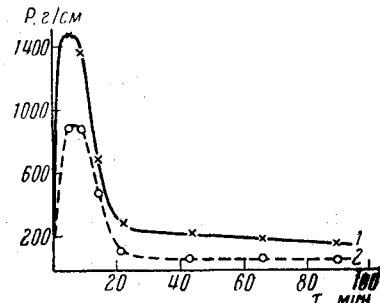


Рис. 4. Влияние продолжительности вулканизации (t) на прочность адгезионного шва (P), образуемого наиритом с различными субстратами:

1 — поликаапролактамовая пленка; 2 — гидратцеллюлозная пленка

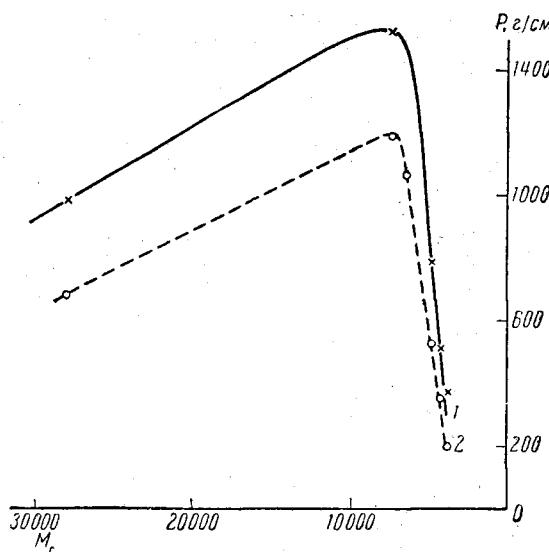


Рис. 5. Влияние степени структурирования (M_c) на прочность адгезионного шва (P), образуемого наиритом с различными субстратами:

1 — поликаапролактамовая пленка; 2 — гидратцеллюлозная пленка

характерной для этого полимера, которая достигает за этот период густоты сетки, соответствующей значению $M_c \approx 6000$.

К интересным результатам приводит рассмотрение изображенной на рис. 5 зависимости прочности адгезионного шва от степени структурирования этого эластомера при вулканизации. Ярко выраженный максимум прочности шва, отвечающий определенной степени структурирования, наблюдается и в этом случае. Характерно, что величина $M_{c\text{ пред}}$ и характер спада прочности шва после ее достижения весьма близки к соответствующему значению $M_{c\text{ пред}}$ и характеру спада полученных при вулканизации серой других эластомеров, не содержащих звеньев, соединенных в положении 1—2. Действительно, было показано [2], что величина $M_{c\text{ пред}}$ при вулканизации бутадиенстирольных и бутадиеннитрилакрильного сополимера, а также бутилкаучука составляла 5000—6000.

При вулканизации полихлоропренового каучука падение прочности адгезионного шва тоже начинается при $M_{c\text{ пред}} \approx 7-7500$ и заканчивается при $M_c \approx 5000$.

Таким образом, изменение прочности адгезионного шва при вулканизации эластомеров, звенья молекулярных цепей которых соединены в положении 1—4, мало зависит для изученных эластомеров от типа вулканизующей группы и проходит одинаково как при вулканизации серой, так и при вулканизации окислами цинка и магния.

Выводы

1. Рассмотрено изменение прочности адгезионного шва резин с некоторыми волокнообразующими полимерами при вулканизации в присутствии тетраметилтиуралдисульфида (тиурама) и проведено сравнение с вулканизацией серой. Показано, что применение тиурама не изменяет характера зависимости изменения прочности адгезионного шва от продолжительности и степени вулканизации, но приводит к снижению прочности, достигаемой в оптимуме, и сдвигает достижение оптимума в сторону меньшей степени структурирования.

2. На примере вулканизации образцов с покрытием из полихлоропренового эластомера (наирита) рассмотрено влияние вулканизации резин в присутствии окислов цинка и магния на изменение прочности их адгезионной связи с волокнообразующими полимерами. Показано, что при этом также не изменяется общий характер найденной ранее зависимости. По значению $M_{c\text{ пред}}$ и интенсивности падения прочности связи после ее достижения вулканизация наирита окислами цинка и магния мало отличается от случаев вулканизации серой эластомеров, не имеющих звеньев, соединенных в положении 1—2.

Таким образом, значение $M_{c\text{ пред}}$ зависит в основном от содержания боковых винильных групп и в меньшей степени от типа связей между макромолекулами.

Московский институт тонкой химической технологии

им. М. В. Ломоносова

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию

31 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Раевский, С. С. Вуюцкий, Докл. АН СССР, 135, 133, 1960.
2. В. Г. Раевский, С. С. Вуюцкий, И. В. Ливанова, З. Д. Штейнберг, Высокомолек. соед., 3, 1827, 1961.
3. В. Г. Раевский, С. С. Вуюцкий, И. В. Ливанова, Высокомолек. соед., 4, 366, 1962.
4. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Высокомолек. соед., 1, 58, 1959.

**EFFECT OF STRUCTURATION OF ELASTOMERS ON THEIR ADHESION
TO FIBER-FORMING POLYMERS**

**III. EFFECT OF THE TYPE OF VULCANIZATION OF RUBBERS ON THE CHANGE
IN STRENGTH OF THE ADHESION BOND**

V. G. Raevskii, S. S. Voyutskii, I. V. Livanova

S u m m a r y

The change in strength of the adhesion bond of rubber to some fiber-forming polymers in the process of vulcanization in the presence of tetramethylthiuramdisulfide (thiuram) as compared with sulfur has been investigated on the example of sodium-butadiene rubber (with thiuram alone) and polychloroprene rubber in the additional presence of zinc and magnesium oxides. It has been shown that thiuram does not change the nature of the relation between the adhesion bond strength and the duration and degree of vulcanization, but it does lead to diminished strength at the optimum and shifts the latter in the direction of lower degree of structuration. The general character of the previously found relationship also does not change in the vulcanization of nairite by zinc and magnesium oxides. The value of the ultimate structuration ($M_{g,lim}$) and the rate of fall in bond strength are in this case very close to those obtained earlier for elastomers the macromolecular units of which become joined to each other in the 1—4 position on vulcanization with sulfur. Hence the value of $M_{g,lim}$ largely depends upon whether the elastomer does or does not contain vinyl side chains and to a less extent upon the type of bonds between the molecules.