

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 1

1968

УДК 678.76:678.01:53

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТОВ КАРБОКСИЛЬНЫХ
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ КАУЧУКОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Н. Д. Захаров, Г. И. Кострыкина

В практике резиновой промышленности достаточно широко известна двухстадийная вулканизация, при которой вторая стадия осуществляется в термостате при более высоких температурах, чем первая. Двухстадийную вулканизацию применяют, например, для получения резин из полисилоксановых, полиакриловых, фторсодержащих каучуков. Вторая стадия вулканизации существенно улучшает свойства резин. Улучшение свойств на второй стадии вулканизации обычно связывают [1—3] с повышением степени структурирования при прогреве в воздушной среде без давления. Так, если вести длительную вулканизацию полисилоксанового каучука в прессе, то это ведет к падению равновесного модуля; при довулканизации на воздухе модуль растет, что свидетельствует о продолжающемся структурировании [3]. При прогреве на воздухе происходит удаление влаги и других летучих веществ, например продуктов распада перекисей и окисленных групп, вызывающих процессы деструкции связей или полимерной цепи [1, 2, 4].

Ранее было показано [5—7], что у некоторых видов вулканизатов карбоксилсодержащих каучуков, хлорсульфополиэтилена и бутадиенметилметакрилатных каучуков также существенно улучшаются свойства при последующем их термостатировании после прессовой вулканизации. Во всех случаях существенное улучшение свойств имеет место тогда, когда структурная сетка вулканизатов образуется в основном относительно слабыми связями типа ионных.

Более подробно изучено изменение структур и свойств вулканизатов карбоксилсодержащего каучука СКС-30-1 в результате последующего их прогрева при разных температурах [5]. Было установлено, что у резин, имеющих только (или в основном) ионные связи (вулканизованных окисью магния, комбинацией окиси магния и эпоксидной смолы Э-41, комбинацией окиси магния, гипериза и триэтаноламина), при выдержке в термостате происходит резкое увеличение сопротивления разрыву; относительное удлинение несколько увеличивается в начальный момент, дальше не меняется; параллельная выдержка в прессе при этих же условиях ведет к понижению сопротивления разрыву и относительного удлинения. Резины, вулканизованные комбинацией окиси магния, тиурама и небольшого количества серы, содержат сравнительно немного ионных связей; последующая выдержка их в термостате или прессе приводит к одному и тому же эффекту — падению сопротивления разрыву и относительного удлинения, т. е. обычному явлению старения.

На рис. 1 приведены изменения равновесного модуля представителей двух видов вулканизатов. Из рис. 1 следует, что выдержка в термостате сопровождается некоторым ростом равновесного модуля; при выдержке в прессе происходит падение модуля, при этом соответствующим образом

изменяется сопротивление разрыву и относительное удлинение. В вулканизатах второй группы (рис. 1, б) в сравнимых условиях понижение прочности и удлинения сопровождается или некоторым повышением, или относительной неизменностью модуля. Улучшение (или ухудшение) свойств резин в результате прогрева в термостате или прессе объяснялось явлениями дополнительного структурирования и рекомбинации связей (или распада связей) соответственно; ухудшение свойств серно-тиурамных резин связывалось с явлениями обычного старения [5]. Неясным оставался вопрос, чем вызвано различие в поведении разных вулканизатов карбоксильных каучуков при нагревании в термостате или прессе.

С целью выяснения этого вопроса было проведено исследование процесса вулканизации и последующего термостатирования каучука СКС-30-1 при помощи ИК-спектроскопии. Исследовали три типа вулканизатов: металлоксидный, серный и перекисный.

Навеску 10–15 г каучука заправляли на микровальцах вулканизующим агентом и вальцевали в течение 10 мин. Полученные смеси растворяли в хлороформе с образованием 2–3%-ного раствора. Пленки каучука и резиновых смесей получали выливанием растворов на подложку из бромистого калия и постепенного испарения растворителя. Толщину пленки подбирали в зависимости от величины поглощения необходимых полос и изменяли в пределах 20–40 мк. Для полного удаления растворителя и уменьшения возможности окисления пленки сушили до постоянного веса в вакуум-эксикаторе. Вулканизацию проводили при 151° за 40 и 80 мин. и остаточном давлении 40 мм рт. ст. Последующий прогрев вулканизатов осуществляли в термостате при нормальном давлении и 151° в течение 3 час. с одной пленки на разных стадиях вулканизации с одинаковой обработкой на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14А с призмами из NaCl и LiF. Интерпретацию спектров производили в соответствии с литературными данными [8–10].

Процесс вулканизации карбоксилодержащего каучука различными окислами металлов подробно изучен [10]; изменения спектров, представленные на рис. 2, а, подтверждают результаты, полученные в цитируемой работе. Вступление в реакцию групп COOH с окисью магния наблюдается уже на стадии смешения (полное исчезновение полосы валентных колебаний C=O в области 1700 см⁻¹).

В процессе вулканизации серой (рис. 2, б) интенсивность полосы 1700 см⁻¹ не изменяется; значительно уменьшаются полосы 1350 и 1305 см⁻¹ (деформационные колебания групп CH и CH₂ соответственно); несколько убывает полоса 1645 см⁻¹, связанная с валентными колебаниями C=C. Как видно, при вулканизации карбоксильных каучуков серой по существу не наблюдается заметных отклонений от типичных изменений строения каучуков в результате взаимодействия с серными вулканизирующими системами.

При перекисной вулканизации (рис. 2, в) происходит уменьшение интенсивности полос 1350 и 1305 см⁻¹ (веерные колебания групп CH и CH₂); уменьшаются также полосы 1700 и 1240 см⁻¹, характерные для групп C=O и OH, появляется слабая полоса, соответствующая сложно-эфирным группам (1730 см⁻¹). В данном случае нет также каких-либо оснований для отличающихся от обычных истолкований процесса вулка-

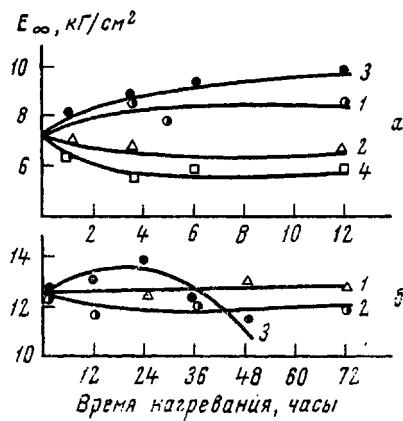


Рис. 1. Изменение равновесного модуля (E_∞) металлоксидно-эпоксидных (а) и металлоксидно-тиурамных (б) вулканизатов каучука СКС-30-1 при нагревании после вулканизации в прессе при 143° в течение 45 мин. (б) и 60 мин. (а)

Вулканизационная смесь (вес. ч.): а: MgO — 5, смола Э-41 — 3; б: MgO — 3, ZnO — 1, тиурам — 3, сера — 0,1. Выдержка после вулканизации: в термостате 100° (1а, 2б), 150° (3а), 70° (1б); в прессе 100° (2а, 3б), 150° (4а)

Спектры снимали для каждого вида вулканизата с одной пленки на разных стадиях обработки на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14А с призмами из NaCl и LiF. Интерпретацию спектров производили в соответствии с литературными данными [8–10].

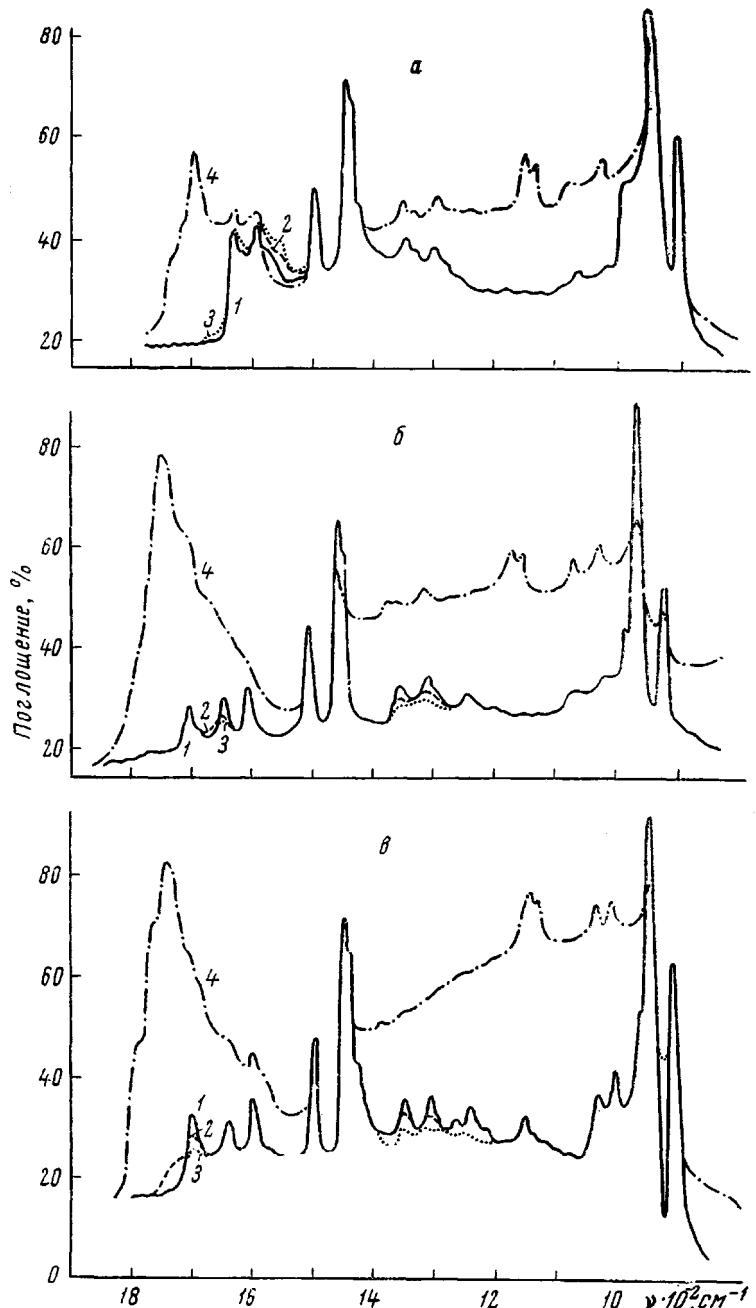


Рис. 2. Изменение ИК-спектров поглощения каучука СКС-30-1 в процессе вулканизации 10 вес. ч. MgO (а), 3 вес. ч. серы (б) и 3 вес. ч. перекиси дикумиля (в) и последующего термостатирования:

1 — невулканизированная смесь; 2, 3 — вулканизированная в течение 40 и 80 мин. соответственно; 4 — смесь вулканизирована 40 мин. и термостатирована в течение 3 час.

низации каучука перекисью [11]. Некоторое уменьшение полос, связанных с карбоксильными группами, и появление сложноэфирных групп можно связать со вторичными реакциями продуктов разложения перекиси с карбоксильными группами каучука, по-видимому, не ведущими к процессам спшивания.

Таким образом, полученные данные подтверждают известные ранее положения, что основными видами связей в металлоксидных вулканизатах карбоксильных каучуков являются ионные связи типа солевых, в серных и перекисных вулканизатах — ковалентные связи $C-S_x-C$ и $C-C$.

Как было показано ранее [5], в исследуемых случаях комбинированной вулканизации серой, тиуромом и окисью магния содержание ионных связей очень невелико (не более 20%). Солевые связи могут быть как в виде средних, так и основных солей [12]; однако в более поздних работах по структуре металлоксидных вулканизатов карбоксилсодержащих каучуков отмечено, что образуются средние соли и лишь при недостатке окисла металла возможны еще координационные связи [10].

Из рис. 2 следует прежде всего, что термостатирование вулканизатов сопровождается сильным окислением: в спектрах появляются полосы, характерные для сложноэфирных групп (1735 cm^{-1}), групп OH и $\text{C}-\text{O}$ ($1160, 1070, 1040\text{ cm}^{-1}$). Однако характер и относительный результат окисления в случае различных вулканизующих групп различны. Так, интенсивность полосы $1735-1740\text{ cm}^{-1}$ сильно падает в ряду вулканизатов: серный — перекисный — металлоксидный; отношение I_{1740}/I_{1450} соответственно равно 1,3; 1,17; 0,8 (I_{1450} — интенсивность полосы CH_2 до окисления). Содержание двойных связей у серных вулканизатов понижается примерно на 25%, у перекисного меньше, а у металлоксидного практически не меняется (полоса 960 cm^{-1}). В разной степени уменьшается также интенсивность полосы 1450 cm^{-1} — наибольшее понижение наблюдается у серных вулканизатов.

Снимали также ИК-спектры исходного каучука, смесей и вулканизатов бутадиенметилметакрилатного сополимера СКММА-20-А. Каучук вулканизировали серой, гидроокисью бария или перекисью дикумила. Принципиально нового по сравнению с соответствующими видами вулканизации карбоксилсодержащих каучуков не обнаружено, вследствие этого спектры смесей и вулканизатов не приведены.

Последующее термостатирование вулканизатов при 150° в течение 3 час., так же как и термостатирование вулканизатов карбоксильного каучука, вызывает сильное окисление с уменьшением содержания двойных связей, групп CH_2 и пр. Однако спектры расшифровываются значительно труднее из-за большого содержания кислородных групп в исходном каучуке.

Обсуждение результатов

Дегтевой и Кузьминским [13, 14] показано, что после присоединения серы к каучуку ионасыщенность вулканизата падает более интенсивно, чем при окислении вулканизата без серы. Развитие процессов спшивания после первоначальной деструкции наиболее ярко выражено у вулканизатов без серы. Повышение степени вулканизации увеличивает реакционную способность полимера по отношению к кислороду [15]. Необходимо также иметь в виду, что свободные радикалы типа RO' или RO_2 при реакциях с различными олефинами в основном отрывают водородный атом с образованием соответствующих спиртов и гидроперекисей [16], серусодержащие радикалы в значительной степени реагируют по двойным связям [17].

Эти представления объясняют различия в характере окисления описанных выше трех видов вулканизатов карбоксильных каучуков: более резкое понижение содержания двойных связей, более интенсивное окисление и большее количество сложноэфирных групп в серных вулканизатах. Окисление ведет к явлениям деструкции и структурирования; в процессе структурирования образуются поперечные связи типа $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, а также сложноэфирные за счет взаимодействия карбоксильных групп со спиртовыми, появившимися в процессе окисления.

Сопоставление полученных данных с результатами прежних экспериментов [5], а также с приведенными выше позволяет дать предположительное объяснение явлениям, происходящим при прогреве вулканизатов в прессе и термостате.

Прежде всего улучшение свойств при нагревании в термостате наблюдается только в вулканизатах, имеющих достаточно высокое содержание ионных (слабых) связей. Улучшение свойств сопровождается или относительной неизменностью или (чаще) повышением равновесного модуля, что можно было бы связать с образованием дополнительных связей. Образование этих связей может происходить в результате реализации непрореагировавших активных групп, которые остаются в спиртом полимере вследствие ограничения подвижности макромолекул и уменьшения скорости обрыва цепей [18]. Но при этом повышение равновесного модуля и улучшение свойств резин должно было бы происходить и в прессе и в термостате. На самом деле в прессе происходит обратное явление.

Образование дополнительных связей легко объяснить, если учесть, что при прогреве в термостате имеют место сильно развитые окислительные процессы, приводящие к образованию дополнительных прочных связей. Процессы структурирования в такого рода вулканизатах, имеющих слабые связи, идут сравнительно легко, из-за относительно высокой подвижности макромолекул [15, 18]. Вследствие этого и происходит повышение модуля. Однако показано [19, 20], что образование дополнительных прочных связей ведет (при определенном соотношении их) к повышению прочности резин. С нашей точки зрения улучшение свойств резин объясняется не только образованием дополнительных прочных связей, но и процессами рекомбинации солевых связей при прогреве. Эти связи легко вступают в обменные реакции [12, 19], приводящие к наиболее равномерному распределению их и вновь образующихся прочных связей, закрепляющих создавшуюся структуру.

Дополнительная выдержка вулканизатов в прессе прежде всего отличается тем, что окисление здесь может происходить только за счет кислорода, находящегося в смеси, который практически израсходован еще в момент вулканизации. Поэтому окислительные процессы при выдержке в прессе играют незначительную роль [21]. Ухудшение свойств вулканизатов в результате дополнительной выдержки в прессе может быть связано с распадом связей, обусловленным реакциями декарбоксилирования, легко протекающими при нагревании и определенном расположении карбоксильных групп [22]. Более вероятным все же является, видимо, гидролиз солевых связей содержащейся в смеси и выделяющейся в процессе реакции водой. При термостатировании условия отвода летучих резко улучшаются. Как указывалось выше, этим объясняют необходимость проведения второй стадии вулканизации для других видов резин. Реакции декарбоксилирования или гидролиза связей (в меньшей степени) могут протекать и при термостатировании, но они маскируются интенсивным окислительным структурированием.

Ухудшение свойств вулканизатов второй группы (серы + тиурам + + MgO) происходит вне зависимости от вида дополнительного прогрева и изменений равновесного модуля. При прогреве в прессе в начальный момент происходит повышение модуля, что можно объяснить дополнительным структурированием за счет «законсервированных» активных групп, неизрасходованных полностью вулканизирующими веществами, уменьшения степени сульфидности связей. Однако установление дополнительного количества прочных связей, в отличие от предшествующего случая, не ведет к улучшению свойств резин вследствие того, что исходные резины содержали достаточно большое количество прочных связей. Выдержка в термостате приводит к отмеченным выше особенностям окисления серных вулканизаторов и более энергичному развитию деструктивных процессов. Повышенная роль деструктивных процессов связана также с более высо-

кой степенью структурирования и наличием большого количества прочных связей, ограничивающих подвижность цепей и увеличивающих вероятность актов неполезного обрыва цепей [18]. При этом протекают также процессы дополнительного структурирования; наложение этих процессов приводит только к небольшим изменениям равновесного модуля, но свойства вулканизатов ухудшаются.

В работах [6, 23] было показано, что в зависимости от применяемой вулканизующей группы, в резинах из хлорсульфополиэтилена или бутадиенметилметакрилатных сополимеров устанавливаются только (или преимущественно) ионные или ковалентные связи примерно того же типа и прочности, что и в карбоксилсодержащих каучуках. Поведение соответствующих вулканизатов при термостатировании аналогично. Исходя из этого, мы считаем, возможным распространить основные выводы, касающиеся превращений вулканизатов при их дополнительном прогреве на соответствующие вулканизаты бутадиенметилметакрилатных каучуков. С учетом определенных особенностей строения хлорсульфополиэтилена эти выводы могут быть применены также и для его вулканизатов.

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии исследован процесс вулканизации и дополнительного термостатирования ненаполненных смесей на основе карбоксилсодержащего и бутадиенметилметакрилатного каучуков в присутствии разных вулканизующих веществ. Отмечено отличие в ИК-спектрах разных вулканизатов карбоксилсодержащего каучука при их термостатировании.

2. Дано объяснение процессам, происходящим при нагревании различных вулканизатов.

Ярославский
технологический институт

Поступила в редакцию
15 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторокаучуки и резины на их основе, изд-во «Химия», 1966.
- W. B. Spengler, Industr. and Engng Chem., 45, 1297, 1953.
- А. С. Новиков, К. Ф. Калуженина, Химич. пром-сть, 1954, № 1, 21.
- А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, Химич. наука и пром-сть, 4, 63, 1959.
- Н. Д. Захаров, Химия и химич. технология, Сб. Ярославского технологического ин-та 1(18), 169, 1962.
- Н. Д. Захаров, В. М. Подерухина, Каучук и резина, 1963, № 10, 9.
- Н. Д. Захаров, В. В. Благова, Н. М. Миронова, П. А. Виноградов, Проблемы сырья и его переработки в резиновой промышленности. Тезисы докл. конференции, Днепропетровск, Киев, 1967, вып. 1, стр. 37.
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
- Л. Кросс, Введение в практическую спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961.
- К. В. Нельсон, А. Б. Кулькова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 108.
- Г. А. Блох, Органические ускорители вулканизации каучуков, изд-во «Химия», 1964.
- H. P. Rawlin, Rubber Chem. and Technol., 36, 931, 1963.
- Т. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский, Ж. прикл. химии, 28, 1314, 1955.
- Т. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский, Ж. прикл. химии, 29, 90, 1956.
- Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, изд-во иностр. лит., 1959.
- Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Е. И. Федотова, Успехи химии, 21, 379, 1952.
- Е. И. Тилякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, Ж. общ. химии, 28, 1632, 1958.
- M. Mendelson, Industr. and Engng Chem., Product Res. and Development, 3, 67, 1964.
- Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, И. И. Гольберг, К. Г. Куанышев. Коллоидн. ж., 24, 141, 1962.
- Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, И. И. Гольберг, К. Г. Куанышев. Коллоидн. ж., 28, 353, 1966.

21. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
 22. К. Д. Неницеску, Органическая химия, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1962.
 23. Н. М. Миронова, Н. Д. Захаров, П. А. Виноградов, К. Е. Гавшипова, Л. Г. Кучарина, Каучук и резина, 1964, № 8, 5.
-

CHANGES OF STRUCTURE OF VULCANIZATES OF CARBOXYL AND METHYLMETHACRYLATE RUBBERS AT HEATING

N. D. Zakharov, G. I. Kostrykina

S u m m a r y

Vulcanization and following thermostating of vulcanizates of three types (metalloxide, sulphur and peroxide) of rubbers SKS-30-1 and SKMMA-20A has been studied by infrared spectroscopy and the accepted reaction schemes have been confirmed. Thermostating causes strong oxidation of especially sulphur vulcanizates. Bettering of properties of vulcanizates with mainly ionic links in course of thermostating is attributed to formation of additional knots, their recombination and more uniform distribution.
