

УДК 678.76:678.01:54

ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-бис-
МЕТАКРИЛАТОМ*Л. А. Новикова, Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова,
А. С. Шашков*

В ранее проведенных исследованиях [1—4] была показана зависимость динамической и статической прочностей вулканизатов от характера поперечных связей. Для обычных серных вулканизатов статическая прочность (P) при нормальных скоростных и температурных условиях испытания возрастает соответственно ряду превалирующих связей:

$$P_{\text{C-C}} < P_{\text{C-S-C}} < P_{\text{C-S}_{x-n}\text{-C}} < P_{\text{C-S}_x\text{-C}}$$

Динамическая прочность, в зависимости от условий испытания, соответствует указанному или обратному ряду. Для дальнейшего изучения влияния структуры вулканизата на его физико-механические свойства представляет интерес выявить особенности вулканизатов, обладающих длинными и гибкими поперечными связями с высокой термической стойкостью. Для этой цели и были исследованы вулканизаты, полученные при взаимодействии каучука с диметакриловыми эфирами гликолей с различной длиной молекулярной цепи.

Таблица 1

Количество связанныго ЭГБМА при вулканизации
с 0,45 вес. ч. перекиси дикумила в течение
40 мин. при 153°

Введено в смесь ЭГБМА, г	Экстрагировано ацетоном ЭГБМА из вулканизата		Связано с каучуком ЭГБМА	
	г	% от введенного	г	% от введенного
5,0	1,3	26,0	3,7	74
15,0	0,9	6,0	14,1	94
30,0	0,3	1,0	29,7	99

В этом сообщении приводятся данные о свойствах вулканизатов на основе бутадиенстирольного каучука СКС-30 АРК и бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30 АРК, полученных при вулканизации этиленгликоль-бис-метакрилатом (ЭГБМА) в присутствии перекиси дикумила.

Ненаполненные смеси приготовлены на лабораторных вальцах в обычном режиме.

Количество прореагированного ЭГБМА определяли по разности между введенным в смесь и извлекаемым в экстракт обработкой вулканизатов ацетоном в течение 24 час. в среде азота при комнатной температуре. В табл. 1 приведены данные для смесей с различным содержанием ЭГБМА (от 5,0 до 30,0 вес. ч. каучука) при содержании 5 вес. ч. окиси цинка и

0,45 вес. ч. перекиси дикумилла в расчете на каучук. Из этих данных видно, что относительное количество прореагированного ЭГБМА возрастает с увеличением его содержания в смеси.

На рис. 1 изображена кинетика структурирования по изменению предела набухания вулканизуемых смесей в ксиоле. По максимуму набухания рассчитана концентрация поперечных связей и количество ЭГБМА, пошедшее на образование этих связей, исходя из предположения, что на каждую поперечную связь расходуется одна молекула ЭГБМА (табл. 2). При соблюдении такого допущения получается, что на образование поперечных связей идет меньшая часть прореагированного ЭГБМА. При этом с возрастанием содержания ЭГБМА уменьшается относительная доля его, идущая на образование этих связей.

Однако во всех случаях из общего количества поперечных связей 70–80% образуется за счет ЭГБМА.

Избыток прореагированного ЭГБМА над рассчитанным количеством для поперечных связей может быть объяснен следующим: а) присоединением ЭГБМА к каучуку без образования поперечных связей; б) протеканием полимеризационных процессов, в результате чего в поперечных связях находятся полимерные молекулы ЭГБМА; в) протеканием полимеризационных процессов с образованием самостоятельной фазы полимера ЭГБМА, нерастворимого в ацетоне; г) образованием сетки полимера ЭГБМА, связанной с вулканизационной сеткой каучука.

Рис. 1. Кинетика структурирования по обратной величине предела набухания вулканизатов с различным содержанием ЭГБМА и 0,45 вес. ч. перекиси дикумилла

Количество ЭГБМА (вес. ч.): 1 — 0; 2 — 3,0; 3 — 5,0; 4 — 10,0; 5 — 15,0; 6 — 30,0

Некоторые данные для выбора из указанных возможностей были получены при рассмотрении температурного хода второго момента спектра ядерного магнитного резонанса изучаемых смесей и вулканизатов. Как видно из рис. 2, кривая $\Delta H_2^2 = f(T)$ для полимера ЭГБМА в отличие от аналогичной зависимости для бутадиенстирольного каучука имеет 2 осо-

Таблица 2

Количество поперечных связей в вулканизатах, образовавшихся в присутствии 0,45 вес. ч. перекиси дикумилла и различных дозировок ЭГБМА

Количество ЭГБМА, г введен о в каучук	Связано с каучуком	Общее число связей $\times 10^{-19}$, см ³	Число связей, образовавшихся за счет		Количество ЭГБМА, израсходованное на образование поперечных связей	Количество ЭГБМА, связанного с каучуком без образования поперечных связей	
			перекиси дикумилла $\times 10^{-19}$, см ³	ЭГБМА $\times 10^{-19}$, см ³		г	% от связанных
5,0	3,7	8,4	—	6,0	1,6	42,7	2,1
15,0	14,1	11,0	2,4	8,6	2,3	16,1	11,8
30,0	29,7	14,6	—	12,2	3,2	10,8	26,5

бых участка, где второй момент заметно увеличивается с падением температуры. Низкотемпературный подъем ΔH_2^2 при $\sim -130^\circ$, вероятно, связан с замораживанием вращения метильных групп вокруг связи $-\text{C}-\text{C}-$, второй подъем при $\sim -60^\circ$ — с замораживанием вращения групп $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ вокруг шарнирных кислородных связей.

Кривая $\Delta H_2^2 = f(T)$ для бутадиенстирольного каучука равномерно спадает в широком интервале температур. Только в области температуры

стеклования этот спад становится более резким. Введение ЭГБМА в смесь приводит к появлению перегиба на кривой $\Delta H_2^2 = f(T)$, связанного с вращением групп CH_3 , который наблюдается и в невулканизированной смеси и в вулканизате (рис. 2, кривые 1, 4). В отличие от полимера ЭГБМА у вулканизата этот перегиб смешен в область более высоких температур, вероятно, вследствие того, что вращение метильных групп в вулканизате, полученном с ЭГБМА, заторможено. Это связано с взаимодействием цепей ЭГБМА и каучука.

При размораживании сегментов цепи кривые 3 и 4 (рис. 2) совпадают. Это также указывает на отсутствие механической смеси полимеров, так

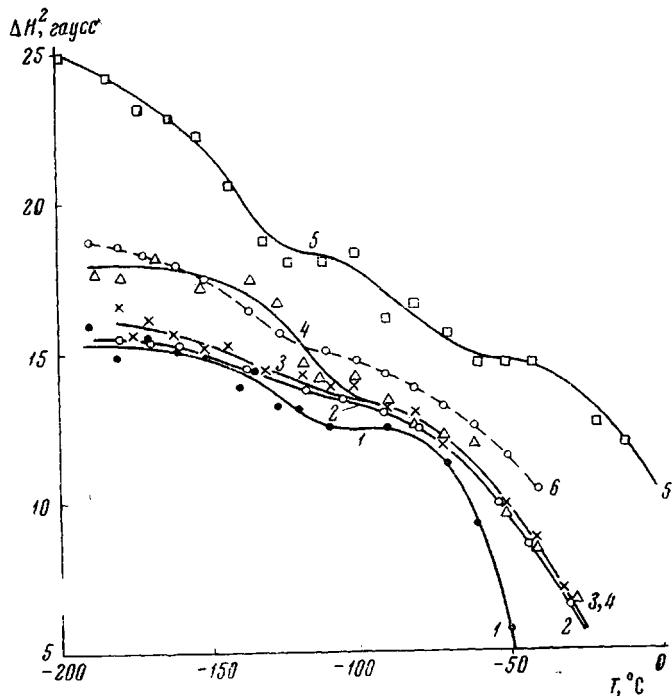


Рис. 2. Зависимость второго момента линий ЯМР от температуры для не-вулканизированной смеси бутадиенстирольного каучука с ЭГБМА (1), не-вулканизированной смеси без ЭГБМА (2), перекисного вулканизата (3), вулканизата, полученного с перекисью дикумила и 30,0 вес. ч. ЭГБМА (4), и полимера ЭГБМА (5); кривая, рассчитанная для смеси полимеров (6)

как в случае последней кривая для вулканизата с ЭГБМА заняла бы положение, указанное пунктирной линией, которая получена сложением экспериментальных вторых моментов для ЭГБМА и каучука при различных температурах с учетом мольных долей того и другого компонента.

Изменение хода кривой $\Delta H_2^2 = f(T)$ для совместных полимеров аналогично изменению хода кривой для механической смеси полимеров. Только два полимера с тесно взаимодействующими решетками дают отклонение от суммарной кривой, что именно наблюдается в нашем случае.

Таким образом, на основании анализа зависимости второго момента от температуры можно сделать вывод о том, что имеет место присоединение ЭГБМА к полимерным цепям бутадиенстирольного каучука с одновременной полимеризацией и образованием структуры «сетка в сетке».

Механические свойства полученных вулканизатов представлены на рис. 3 и 4. Как и следовало ожидать, сопротивление разрыву вулканизатов, полученных действием ЭГБМА в присутствии перекиси дикумила, существенно выше, чем прочность аналогичных вулканизатов, получен-

ных с одной перекисью дикумилла или с серой и N-циклогексилбензотиазилсульфенамидом в качестве ускорителя (рис. 3). Сопротивление разрыву возрастает в линейной зависимости от содержания ЭГБМА до 20,0 вес. ч. на каучук (рис. 3).

Релаксация напряжения вулканизатов с ЭГБМА на воздухе при 130° характеризуется той же кинетикой ($K_p = 0,15 \times 10^{-3}$ мин. при $N = 11,0 \cdot 10^{-19}$ связей в 1 см³), как и у перекисных вулканизатов ($K_p = 0,09 \cdot 10^{-3}$ мин.), и резко отличается от кинетики релаксации серных вулканизатов (рис. 4). Это позволяет сделать вывод о том, что характер-

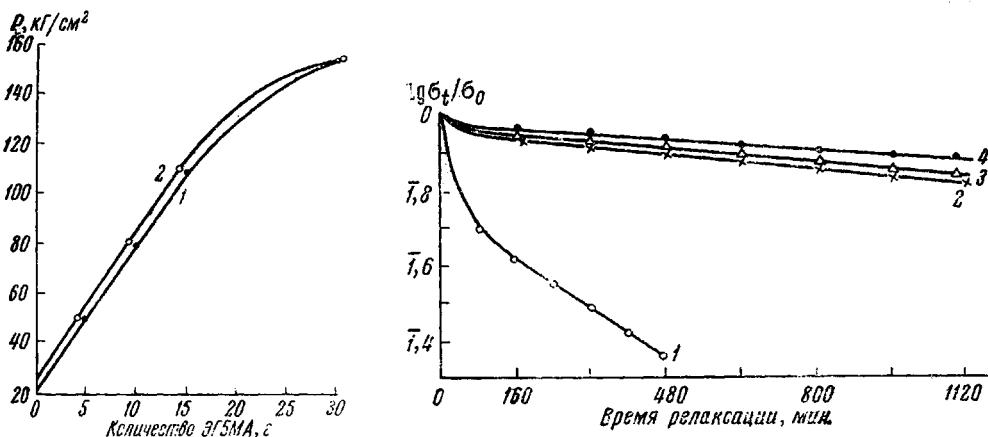


Рис. 3

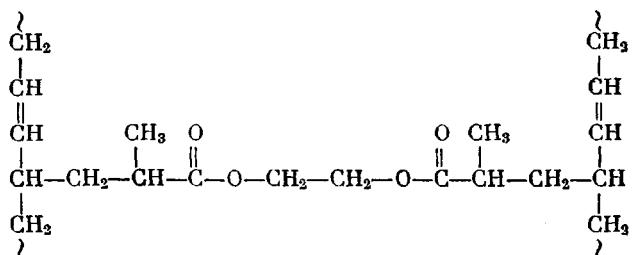
Рис. 3. Изменение прочности вулканизатов, полученных при совместной вулканизации перекисью дикумилла и ЭГБМА, в зависимости от введенного (1) и связанного (2) количества ЭГБМА

Рис. 4

Рис. 4. Кинетика релаксации напряжения вулканизатов на основе бутадиенстирольного каучука, полученных при вулканизации:

1 — серой (2,0 вес. ч.) и сантонокором (1,3 вес. ч.); 2 — перекисью дикумилла и ЭГБМА (30,0 вес. ч.); 3 — перекисью дикумилла и ЭГБМА (5,0 вес. ч.); 4 — перекисью дикумилла

ные для вулканизатов с ЭГБМА поперечные связи обладают энергией углерод-углеродных связей. Вместе с тем, они являются более подвижными, что может быть объяснено наличием в них связей C—O—C [7] в соответствии со схемой:



Таким образом, вулканизаты бутадиенстирольного каучука, полученные действием ЭГБМА с инициатором перекисью дикумилла, обладают, по крайней мере, двумя типами вулканизационных связей: а) тетрафункциональными связями $—\text{C}—\text{C}—$, вызываемыми непосредственным действием перекиси дикумилла, и б) длинными, подвижными связями, состоящими из молекул этиленгликоль-бис-метакрилата и его полимера. Как было показано в работе [8], при известном сочетании таких связей вулканизат обладает высокой статической прочностью. Однако тот факт, что прочность изучаемых вулканизатов находится в линейной зависимости от содержания ЭГБМА, указывает на превалирующее значение эфирных связей и полимерной сетки этиленгликоль-бис-метакрилата.

Выводы

1. Исследована структура и механические свойства вулканизатов бутадиенстирольного каучука, полученных действием этиленгликоль-бис-метакрилата (ЭГБМА) и перекисью дикумила.
2. В условиях вулканизации происходит присоединение ЭГБМА к каучуку с образованием эфирных поперечных связей. Одновременно происходит полимеризация ЭГБМА с образованием полимерной сетки, связанной с каучуком.
3. Сопротивление разрыву полученных ненаполненных вулканизатов существенно выше, чем сопротивление разрыву серных и перекисных вулканизатов, причем оно линейно возрастает с увеличением содержания ЭГБМА (до 20,0 вес. ч. на каучук).
4. Исследованные вулканизаты обладают повышенной термической стойкостью. Константа релаксации при 130° соответствует релаксации радиационных и перекисных вулканизатов и существенно выше серных вулканизатов.
5. Дается объяснение повышенной статической прочности исследованных вулканизатов.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. Ломоносова
Научно-исследовательский институт
шинной промышленности
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
6 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Коллоидн. ж., 15, 347, 1953.
2. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, И. О. Гольдберг, Proceed IV, Rubber Techn. Conference, London, May, 1962.
3. Б. А. Догадкин, Kautschuk und Gummi, 12, WT-5, 1959.
4. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, А. С. Лыкин, К. Т. Куанышев, Коллоидн. ж., 28, 353, 1966.
5. L. T. Eby, J. V. Fusco, Rubber Age, 91, 949, 1962.
6. З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 25, 695, 1963.
7. T. J. White, R. I. Coop, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2921, 1953.
8. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, И. О. Гольдберг, К. Т. Куанышев, Коллоидн. ж., 24, 151, 1962.

VULCANIZATION OF RUBBER WITH ETHYLENEGLYCOLE-*bis* METHACRYLATE

L. A. Novikova, B. A. Dogadkin, Z. N. Tarasova, A. S. Shashkov

Summary

Structure and behavior of vulcanizates of butadienestyrene rubber obtained in presence of ethyleneglycole-*bis*-methacrylate and dicumene peroxide have been studied. Vulcanizates posess enhanced tensile strength linearly increasing with ethyleneglycole-*bis*-methacrylate content and also high heat resistance. As shown by NMR vulcanization procedes as addition of ethyleneglycole-*bis*-methacrylate to polymer chains of the rubber with simultaneous polymerization and formation of «network in network». The enhanced mechanical properties are explained.
