

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 7

1968

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 681.087.4:620.192.53:678.684

МЕТОД НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГИСТРАЦИИ ПРОЦЕССА НАБУХАНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ИССЛЕДОВАНИЮ ВУЛКАНИЗАТОВ ТИОКОЛА

Б. Я. Тейтельбаум, А. Е. Таврин

Для исследования набухания вулканизатов нами разработан прибор, позволяющий автоматически регистрировать кинетику этого процесса путем непрерывного измерения толщины набухающего образца; в этом приборе используются некоторые особенности методики, описанной Васениным [1].

В основу измерительного механизма (рис. 1) положена часть установки для регистрации термомеханических кривых полимеров [2]. Исследуемый образец в виде плоского диска диаметром 6—8 мм и толщиной до 2 мм помещается на основание прибора между двумя пластинами из пористого стекла, в верхнюю из которых упирается измерительная штанга. Собственный вес штанги и связанных с ней деталей уравновешивается с помощью коромысла с регулируемым противовесом. В случае необходимости на штангу может быть наложен груз, оказывающий давление на образец и противодействующий набуханию. К противоположному концу коромысла подвешен сердечник из мягкого железа, который по мере набухания образца вводится в индукционный датчик. Датчик представляет собой катушку с двумя коаксиальными обмотками, причем первичная питается стабилизированным переменным током 50 гц, а вторичная включена в измерительную схему. Ток вторичной катушки после выпрямления регистрируется электронным потенциометром (ЭПП-09 или ПС-1).

Электрическая схема прибора [3] смонтирована на шасси лабораторного вакуумметра ВТ-2А с использованием ряда его частей. Предусмотрена регулировка чувствительности датчика путем изменения тока в первичной обмотке, а также возможность смещения нуевой точки записи. Датчик имеет линейную характеристику в достаточном интервале хода сердечника.

Градуировка шкалы потенциометра осуществляется путем измерения величины вертикального хода штанги и соответствующего ему отброса пера на шкале. Замер хода штанги производится либо с помощью микрометрического винта, укрепляемого над штангой, либо по калиброванным шаблонам. Определение линейных размеров может быть проведено с точностью не менее $\pm 5 \text{ мк}$.

Использовали следующую методику эксперимента. На штангу накладывается груз, создающий прижимное усилие 5 г/см^2 , что обеспечивает плотное прилегание пластин к образцу, но не оказывает значительного противодействия набуханию. Толщину образца определяли по разнице отсчетов, производившихся без образца и с образцом. После этого нижняя часть измерительного механизма погружается в терmostатируемый стакан с растворителем и одновременно включается лентопротяжный механизм потенциометра. По регистрируемой кривой набухания можно определить как равновесную степень набухания, так и промежуточные значения в любой момент времени.

По описанной методике изучали кинетику набухания в бензole вулканизатов тиокола, полученных из смесей состава: ди-(β -хлорэтил)формалевый тиокол, содержащий 2% трихлорпропановых звеньев ($M_n = 3700$) — 100 вес. ч., MnO_2 — 5 вес. ч., дифенилгуанидин (ДФГ) — 0,5 вес. ч. Наполненные вулканизаты, кроме того, содержали 30 вес. ч. сажи. Вулканизацию проводили при комнатной температуре в течение 800 час. Длительное время вулканизации позволяет предположить, что степень спивки у ненаполненных и наполненных вулканизатов практически одинакова. Для определения величины объемного набухания по изменению толщины образца необходимо было независимым методом убедиться в изотропности его набухания. Для этого прямоугольные пластинки вулканизата размером $6 \times 4 \times 2 \text{ мм}$ насаживали верти-

кально на тонкие горизонтально расположенные иглы, закрепленные в металлических держателях. Производили замер образцов с помощью микрокатетометра (КМ-6), затем их погружали на 6–7 час. в бензол, залитый в стеклянную кювету с плоскими параллельными стенками; последующие измерения производили в этом положении. Одновременно устанавливали до пяти образцов: набухание определяли как по длине, так и по ширине и толщине пластинок.

Набухание исследуемых вулканизатов тиокола, как показали измерения, происходит вполне изотропно, что позволяет по изменениям линейных размеров определять объемное набухание вулканизатов, а также сравнивать данные обоих методов. Данные таблицы показывают, что воспроизводимость по обоим методам вполне удовлетворительная. Величина равновесного набухания Q_p , полученная при автоматической регистрации, несколько ниже, чем при измерении с катетометром, что объясняется наличием некоторой нагрузки на образец при измерении по первому методу.

Температурная зависимость Q_p ненаполненных вулканизатов противоположна по знаку зависимости, предсказываемой уравнением Флори — Ренера [4], что можно объяснить наличием в вулканизационной сетке слабых солевых связей, образованных взаимодействием тиольных групп с двуокисью марганца, скорость распада которых при набухании обусловлена температурным фактором. Кинетические кривые набухания ненаполненных вулканизатов (рис. 2, кривые 2, 4) также подтверждают это предположение. Они имеют необычный вид: вслед за начальным подъемом не наступает насыщения, а наблюдается протяженный почти линейный участок подъема, который лишь в дальнейшем переходит в горизонталь, соответствующую Q_p . Аналогичную картину наблюдали Поддубный с сотр. [5] при исследовании набухания карбоксилсодержащих каучуков.

Можно предположить, что появление линейных участков на кривых набухания наполненных вулканизатов вызвано не только распадом солевых связей, но и распадом слабых связей вулканизационной сетки, обусловленных взаимодействием полимера с сажей. Сравнение кривых набухания 4 и 3 (рис. 2) отчетливо показывает наличие указанного эффекта.

В то же время несомненно отсутствие в вулканизационной сетке узлов, образованных прочными химическими связями между тиоколом и сажей, поскольку экспериментальное значение Q_p (при 20°) наполненного вулканизата совпадает с соответствующим значением для ненаполненного, рассчитанным на то количество тиокола, которое содержится в наполненном образце.

Равновесное набухание Q_p вулканизатов тиокола в бензоле

Тип вулканизата	$T, ^\circ C$	по кри- вым на- бухания	измере- ние кате- тометром
Ненаполненный	20	0,381	0,415
То же	20	0,398	0,403
» »	20	0,396	0,408
» »	50	0,451	—
Наполненный	20	0,302	0,313
То же	20	0,293	0,306
» »	20	0,296	0,311
» »	50	0,372	—

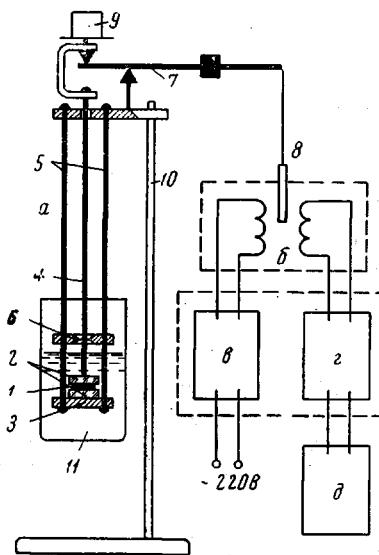


Рис. 1. Схема установки для автоматической регистрации набухания:

а — измерительный механизм, б — индукционный датчик перемещений, в — блок питания датчика, г — выпрямительный блок, д — самописец. 1 — Исследуемый образец, 2 — пористые стеклянные пластины, 3 — опорное основание, 4 — мерительная штанга, 5 — поддерживающие штанги, 6 — направляющее кольцо, 7 — коромысло с противовесом, 8 — сердечник индукционного датчика, 9 — груша, 10 — штативная стойка, 11 — стакан с растворителем

Автоматическая регистрация набухания весьма удобна при исследовании явлений, связанных с перестройкой, а также деструкцией сетки под влиянием агентов, проникающих в полимер вместе с растворителем. Например, при набухании нерасщепленного тиокола (возможно, содержащего незначительное число тиольных групп) в 1%-ном бензольном растворе ДФГ под нагрузкой $0,28 \text{ кГ/см}^2$ (рис. 3, 1) наблюдается постепенное уменьшение толщины, свидетельствующее о течении образца. Это явление, очевидно, обусловлено расщеплением полисульфидных связей полимера под действием ДФГ и последующей реакцией полисульфидного обмена.

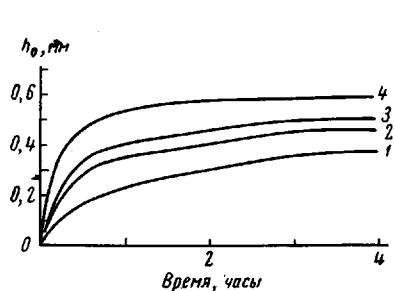


Рис. 2. Кривые набухания вулканизатов тиокола в бензоле:

1 — саженаполненный, 20°; 2 — ненаполненный, 20°; 3 — саженаполненный, 50°; 4 — ненаполненный, 50°.
Толщина образцов $h_0 = 1,6 \text{ мм}$

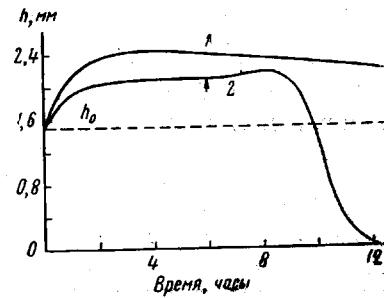


Рис. 3. Кривые набухания тиокола в бензоле с примесью 1% ДФГ:

1 — нерасщепленный тиокол при 20°;
2 — вулканизат тиокола при 50°. Стрелкой отмечена момент добавления в раствор 5% низкомолекулярного тиокола

на. Действие ДФГ на набухающие вулканизаты расщепленного тиокола не вызывает течения даже при повышенной температуре (50°), однако последующее введение в раствор низкомолекулярного тиокола (5%) приводит к полному разрушению образца (рис. 3, 2). Эта деструкция, по-видимому, обусловлена реакцией тиол-дисульфидного обмена. Проведенные нами исследования по деструкции вулканизатов тиокола в бензоле показывают, что этот процесс зависит от ряда факторов: концентрации низкомолекулярного тиокола и основания, величины нагрузки на образец, температуры, содержания серы в полимере и условий вулканизации. Результаты этих исследований будут изложены в дальнейшем.

Авторы благодарны В. А. Быльеву за активное участие в обсуждении работы.

Выводы

- Предложен прибор для непрерывной регистрации на электронном потенциометре процесса набухания полимеров.
- Исследование набухания вулканизатов тиокола показало, что в создании вулканизационной структуры при холодной вулканизации, помимо основной сетки, участвуют солевые связи, а в наполненных вулканизатах также и связи, образованные взаимодействием полимера с сажей, легко распадающиеся при набухании.

Показана способность набухших вулканизатов к химическому течению и деструкции под действием низкомолекулярного тиокола в присутствии основания — дифенилгуанидина.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 6, 1700, 1964.
- Б. Я. Тейтельбаум, Передовой научно-технический и производственный опыт, ЦИТЭТН, 1961, № II-61-4/2; Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.

3. Б. Я. Тейтельbaum, Высокомолек. соед., А10, 969, 1968.
4. P. Flory, I. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
5. И. Я. Поздубный, Е. Г. Эренбург, Е. И. Старовойтова, Докл. АН СССР, 120, 535, 1958.
-

METHOD OF CONTINUOUS REGISTRATION OF SWELLING AND ITS APPLICATION TO STUDYING OF THIOKOL VULCANIZATION

B. Ya. Teitelbaum, A. E. Tavrin

Summary

Apparatus for registration of curves of polymer swelling by change of samples thickness using electronic potentiometer has been proposed. Study of thiokols enables to conclude that the crosslinking is achieved along with the main network by «salt» bonds formed by reaction of thiol groups with manganese dioxide and in filled vulcanizates also by bonds due to interaction with carbonblack. The bonds break at swelling. Vulcanizates are liable to chemically flow and degradation caused by low molecular weight thiokol in presence of base such as diphenylguanidine is observed.
