

УДК 678.01:54:678:[(762+745)-13+744]-13

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ВУЛКАНИЗАЦИИ
БУТАДИЕННИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И СТРУКТУРА
ЕГО ВУЛКАНИЗАТОВ С ПОЛИЭФИРАКРИЛАТОМ ****Н. В. Белозеров*

Бессерные ненаполненные вулканизаты бутадиеннитрильных каучуков с полиэфиракрилатом 7-20 **, полученные в присутствии альтакса, обладают высоким пределом прочности при растяжении и повышенными условиями модулями, а вулканизаты СКН-26, кроме того, отличаются пониженной температурой хрупкости, что является отражением особенностей структуры вулканизатов СКН с полиэфиракрилатом [1]. Вулканизирующая группа, примененная для вулканизации этих смесей, состояла из 4 вес. ч. альтакса, 5 вес. ч. окиси цинка и 2 вес. ч. стеариновой кислоты на 100 вес. ч. каучука.

В данной работе было проведено исследование влияния серы на процесс вулканизации и изучены некоторые свойства полученных вулканизатов, позволяющие расширить представления о действии полиэфиракрилата 7-20 и особенностях структуры образующихся вулканизатов.

При добавлении серы в смеси СКН с полиэфиром эффект действия последнего резко снижается: падает предел прочности при растяжении, одновременно с этим происходит изменение других показателей, свидетельствующее об увеличении степени структурирования: понижаются относительное и остаточное удлинения, эластичность по отскоку, ацетоновый экстракт, равновесная степень набухания и повышается твердость (табл. 1). Серные вулканизаты не обладают повышенной ударопрочностью при низких температурах, температура хрупкости их понижается до уровня, соответствующего серным ненаполненным вулканизатам СКН-26 без полиэфира.

Перечисленные факты могут иметь следующее объяснение.

Альтакс способен инициировать вулканизацию по радикальному механизму с образованием —С—С—связей [2] и, очевидно, способствует гомополимеризации полиэфира 7-20 и химическому взаимодействию его с каучуком с образованием поперечных связей.

При бессерной вулканизации в присутствии альтакса молекулы полиэфира, присоединяясь к каучуку, образуют подвески, часть которых в ходе реакции превращается в мостичные связи между молекулами каучука, подобно тому, как это показано [3] для случая взаимодействия этиленгликоль-*бис*-метакрилата с каучуком СКМС-30АРК при вулканизации в при-

* В проведении экспериментальной части работы участвовали А. Д. Воронин, И. П. Ковалькова.

** Полиэфиракрилат 7-20 — октаметакрилтрипентаэритритдиадипнат — ненасыщенный полифункциональный олигомер, способный к трехмерной полимеризации, получаемый взаимодействием пентаэритрита с адипиновой и метакриловой кислотами, вязкая жидкость коричневого цвета.

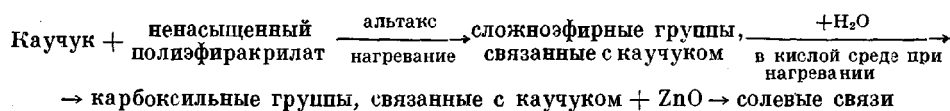
сутствии перекиси дикумила. Образующиеся связи могут иметь разную длину в зависимости от того, какие из двойных связей молекулы полиэфира участвуют в реакции сшивания. Благодаря наличию групп $-(CH_2)_4-$ мостичные связи и подвески обладают значительной гибкостью [4], чем, по-видимому, и объясняется повышенная морозостойкость вулканизатов СКН-26 с полиэфиром, определяемая при ударной нагрузке.

Таблица 1

Свойства ненаполненных вулканизатов СКН-26 с полиэфиром 7-20

Тип вулканизатов	Бессерные			Серные		
Содержание вес. ч.:						
полиэфира	—	30	30	30	30	30
альтакса	4	4	4	4	4	4
серы	—	—	—	0,5	0,75	1,0
Температура вулканизации, °С	160	160	143	143	143	143
Время вулканизации, мин.	60	60	80	80	80	80
Модуль при растяжении на 300%, $кГ/см^2$	9	35	16	16	21	19
Модуль при растяжении на 500%, $кГ/см^2$	—	103	34	41	55	47
Предел прочности при растяжении, $кГ/см^2$	58	155	152	76	69	55
Относительное удлинение, %	880	594	1090	720	560	530
Остаточное удлинение, %	40	12	32	8	4	6
Твердость по ТМ-2	46	59	46	48	49	50
Эластичность по отскоку, %	48	30	34	34	33	32
Равновесная степень набухания в <i>m</i> -ксилоле, %	—	2,8	4,0	3,0	2,8	2,7
Ацетоновый экстракт, %	—	10,3	15,3	14,6	14,1	13,5
Температура хрупкости, °С	-43	-45	-46	-39	-38,5	-38,5

Наряду с этим возможно образование мостичных солевых связей за счет карбоксильных групп, возникающих при гидролизе сложноэфирных групп, присоединенных к каучуку по схеме:



Влага, всегда присутствующая в небольших количествах в резиновых смесях, а также реакционная вода, образующаяся при взаимодействии окиси цинка со стеариновой кислотой, способствуют гидролизу сложноэфирных групп.

Наличие в вулканизатах, наряду с $-C-C-$ связями, длинноцепочечных гибких подвижных мостичных образований с подвижными сложноэфирными группами и соевыми связями является одной из основных причин, приводящих к значительному повышению прочности, модуля эластичности и понижению температуры хрупкости вулканизатов СКН-26 с полиэфиракрилатом 7-20 [5].

Возможными причинами неблагоприятного влияния серы на предел прочности и температуру хрупкости вулканизатов являются следующие:

а) взаимодействие серы с радикалами, образующимися при распаде альтакса, дезактивирует их влияние на химическое взаимодействие каучука с полиэфиром 7-20;

б) образование серных связей является конкурирующим процессом, затрудняющим взаимодействие каучука с полиэфиром;

в) происходит частичная замена длинноцепочечных мостичных образований менее подвижными серными мостиками;

г) высокая активность серы в качестве вулканизующего агента, при-

водящая к тому, что густота сетки становится выше критической и это затрудняет растяжение и ориентацию молекулярных цепей каучука [6], понижая их гибкость.

Для выяснения особенностей взаимодействия каучука с полиэфиром в процессе бессерной вулканизации производили определение равновесной степени набухания вулканизатов (Q), содержащих различное количество полиэфира, а также средней величины молекулярного веса отрезка цепи между соседними узлами (M_c) и константы Хаггинса (μ), характеризующей межмолекулярное взаимодействие полимер — растворитель.

Равновесную степень набухания в бензоле и дибутилсебадинате определяли с учетом суммарного относительного содержания полимеров (F) и доли растворимых фракций (S) [7, 8].

Для смесей с полиэфиром плотность полимера ρ_k определяли как среднюю взвешенную по плотности каучука и полиэфира 7-20. Долю растворимых фракций определяли путем сушки образцов, набухших в бензоле до равновесного состояния. Суммарное относительное содержание полимеров (F) в смеси рассчитывали по рецептуре смесей. Все вулканизаты были приготовлены при одинаковой продолжительности и температуре вулканизации.

На рис. 1 приводится полученная при испытаниях зависимость равновесной степени набухания вулканизатов в бензоле от соотношения полимеров в смеси.

На рис. 1 приводится полученная при испытаниях зависимость равновесной степени набухания вулканизатов в бензоле от соотношения полимеров в смеси.

Равновесная степень набухания структурированного полиэфира в бензоле мала, в соответствии с этим на рис. 1 проведена условно пунктирная прямая линия, характеризующая изменение равновесной степени набухания, рассчитанной по аддитивности, что соответствует тому случаю, когда структурирование полимеров в процессе вулканизации происходило бы совершенно независимо друг от друга, а степень структурирования каждого из полимеров была бы постоянной и не зависела от их содержания в смеси. Как видно из рис. 1, экспериментальная кривая, характеризующая изменение равновесной степени набухания от содержания полиэфира, имеет вогнутость, что свидетельствует об увеличении степени структурирования благодаря введению полиэфира 7-20.

На основании уравнения Флори — Ренера можно было ожидать, что между величиной Q и M_c не существует прямой пропорциональности, но, как показали проведенные исследования, у изученных вулканизатов отличающихся по содержанию полиэфиракрилата, существует прямая пропорциональность между равновесной степенью набухания и средним молекулярным отрезком цепи между соседними узлами (рис. 2), который является непосредственной характеристикой степени структурирования. Это подтверждает правильность только что сделанного вывода об активировании процессов структурирования при введении полиэфира 7-20.

В условиях вулканизации имеет место полимеризация полиэфиракрилата, и активирование процесса структурирования смеси полимеров происходит в результате передачи цепи на каучук. Поэтому способность каучука к сополимеризации возрастает и наблюдается повышение общего эффекта структурирования смеси каучука с полиэфиром.

Определение среднего молекулярного веса отрезка цепи M_c производили по величине растяжения образцов, набухших в дибутилсебадинате [9—11].

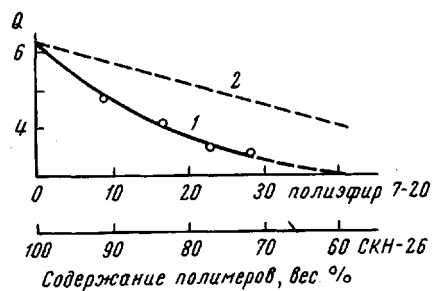


Рис. 1. Зависимость равновесной степени набухания вулканизатов СКН-26 в бензоле (Q) от весового соотношения полимеров;

1 — по экспериментальным данным;
2 — по аддитивности

На рис. 3 дается графическая зависимость M_c от содержания полиэфира 7-20 в вулканизате. С увеличением содержания полиэфира величина M_c убывает, т. е. плотность поперечных шивок увеличивается. По величине M_c (рис. 3) и результатам равновесного набухания образцов в бензоле определяли константу Хаггинса (μ) на основании уравнения Флори — Ренера [12, 13].

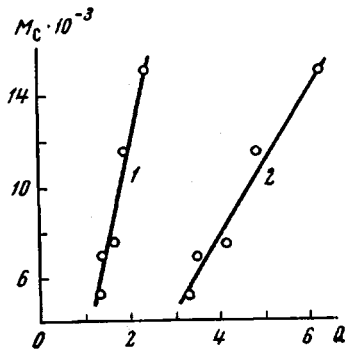


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость M_c от равновесной степени набухания для вулканизатов СКН-26 с полиэфиром:
1 — в дибутилсебацinate, 2 — в бензоле

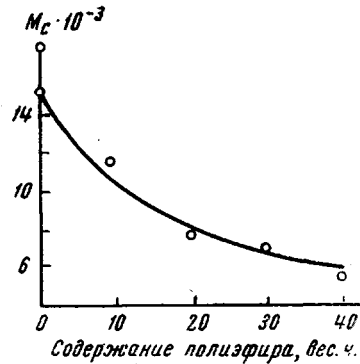


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость M_c от содержания полиэфира в вулканизатах СКН-26

Результаты расчетов μ приведены в табл. 2. Оказалось, что константа μ возрастает по мере увеличения содержания полиэфиракрилата и представляет аддитивную величину.

Пользуясь правилом аддитивности, по величине константы μ , характеризующей межмолекулярное взаимодействие каучука СКН-26 с бензолом, определенной по вулканизату 1 (см. табл. 2) и μ , определенной по вулка-

Таблица 2

Константы межмолекулярного взаимодействия СКН-26 — бензол по результатам равновесного набухания бессерных вулканизатов СКН-26 с полиэфиракрилатом 7-20

Вулканизат, №	Содержание полиэфира 7-20, вес. ч.	Константа Хаггинса μ	
		по уравнению Флори — Ренера	рассчитанная по аддитивности
1	0	0,422	—
2	10	0,436	0,436
3	20	0,442	0,448
4	30	0,459	0,459
5	40	0,463	0,467

низату 2 с 10 вес. ч. полиэфира, можно определить константу μ для системы полиэфир — бензол. Она оказалась равной 0,582. Такая величина характерна для плохих растворителей [14, 15] и указывает на плохую растворяющую способность бензола по отношению к структурированному полиэфиру 7-20; в то же время исходный неструктурированный полиэфир 7-20 хорошо растворяется в бензоле.

По полученным значениям констант μ для каучука и структурированного полиэфира были рассчитаны по аддитивности константы μ для вул-

канизатов 3—5; они оказались близки к величинам, определенным по уравнению Флори — Ренера (табл. 2).

Рассмотренные результаты исследований и установленная аддитивность величины μ для вулканизатов СКН-26 с полиэфиракрилатом позволяет считать, что весь полиэфир участвует в процессе трехмерной полимеризации; в то же время некоторое его количество одновременно принимает участие в сшивании молекул каучука. В свою очередь это означает, что μ продукта взаимодействия каучука с полиэфиром обладает также аддитивностью и по своей величине не отличается от μ для соответствующей смеси структурированных полимеров; в противном случае константы μ для вулканизатов СКН-26 с полиэфиром не обладали бы аддитивными свойствами.

Высокий предел прочности и пониженная температура хрупкости бессерных вулканизатов СКН-26 с полиэфиракрилатом, полученных в присутствии альтекса, объясняются наличием между молекулами каучука поперечных связей, обладающих разной энергией, длиной и отличающихся гибкостью и способностью к перегруппировкам, которые дополняются межмолекулярным взаимодействием. Не исключается и другой, одновременно действующий механизм повышения прочности вулканизатов с полиэфиром, предложенный нами ранее [1].

Это согласуется также с высказанной точкой зрения [4], согласно которой структурированный сетчатый полимер, возникающий при структурировании полиэфиракрилатов, представляет собой набор ограниченных по размерам сетчатых агрегатов, в которых звенья макромолекул пространственно связаны между собой за счет химических связей, а сами агрегаты соединены как химическими, так и ван-дер-ваальсовыми или водородными связями. Естественно, что сетчатые агрегаты полиэфиракрилата могут быть связаны друг с другом и посредством молекул каучука, что сообщает такой структуре повышенную гибкость и способность к высокоэластическим деформациям.

Выводы

1. Продолжено исследование свойств бессерных вулканизатов СКН с полиэфиракрилатом 7-20.

2. Значительное повышение предела прочности и понижение температуры хрупкости, наблюдаемые при бессерной вулканизации СКН полиэфиракрилатом, утрачиваются при добавлении серы, что связано с изменением свойств и концентрации мостичных образований.

3. На основании данных равновесного набухания показано, что полиэфир активизирует структурирование смеси полимеров.

4. Определены константы межмолекулярного взаимодействия с растворителем для структурированных полимеров и вулканизатов их смесей; установлено, что для вулканизатов смесей двух полимеров константы аддитивны, изменяются пропорционально содержанию полиэфиракрилата 7-20 и не зависят от отклонения степени структурирования рассмотренной смеси полимеров от аддитивности.

5. Полиэфиракрилаты являются источником получения нового типа мостичных связей, приводящих к повышению прочности и модификации других свойств вулканизатов каучуков.

Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию
28 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Белозеров, Л. М. Киселева, С. В. Лукьянов, Т. Ф. Морева, К. В. Милонова, Синтетические смолы в резиновой, кабельной, легкой и асбоботехнической промышленности, Материалы совещания (г. Днепропетровск, 1965 г.), Изд-во Института технической информации Госплана УССР, 1966.

2. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Успехи химии, **30**, 1013, 1961.
3. Л. А. Новикова, Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, А. С. Шашков, Высокомолек. соед., **A10**, 211, 1968.
4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев. Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
5. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, А. С. Лыкин, К. Г. Куанышев, Коллоидн. ж., **28**, 335, 1966.
6. Б. А. Догадкин, Вулканизация резиновых изделий. Сб. докладов и статей, ЦБТИ Ярославского Совнархоза, 1960.
7. H. E. Adams, R. L. Johnson, Industr. and Engng Chem., **45**, 1530, 1953; Химия и химическая технология, 1954, № 4, 267.
8. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
9. А. Г. Шварц, Ж. физ. химии, **32**, 718, 1958.
10. T. J. Dudek, F. Vuesche, Rubber Chem. Technol., **37**, 894, 1964.
11. C. J. Sheehan, A. L. Bisio, Rubber Chem. Technol., **39**, 149, 1966.
12. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
13. Л. Я. Раппопорт, Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина, Каучук и резина, 1965, № 8, 2.
14. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1965, № 4, 39.
15. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964.

**ABOUT VULCANIZATION OF BUTADIENE-NITRILE RUBBER
AND STRUCTURE OF ITS VULCANIZATES WITH POLYESTERACRYLATE**

N. V. Belozero

Summary

Mechanism of increase of strength, modulus, decrease of brittality temperature in vulcanizates of LKN-26 at introduction of polyesteracrylate 7-20 has been studied. By variation of vulcanization system and by determination of equilibrium degree of swelling it has been shown that the effect is due to reaction of polyesteracrylate with the rubber and to type of crosslinks. Additivity of μ -constant characterizing interaction of vulcanizates with solvent, made up of constants of vulcanized pure rubber and structured polyesteracrylate, has been established. Conclusion about intensive structuration of the latter simultaneously with its reaction with the rubber has been made. Unsaturated polyesteracrylates are sources of new type of bonds which bring about enhancement of vulcanizate strength.