

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАУЧУКА С КОМПОНЕНТАМИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ СОВМЕСТНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

*E. V. Резцова, K. П. Маслихова, H. A. Словохотова,
E. Г. Вострокнутов*

Интенсификация режимов обработки и применение активных химических ингредиентов позволяет предположить наличие некоторого химического взаимодействия каучуков с ингредиентами резиновых смесей уже на стадии смешения, которые могут вызвать определенные структурные изменения в макромолекулах полимера и тем самым оказать влияние на свойства сырых смесей и вулканизатов.

До сих пор изучались, главным образом, процессы, протекающие в каучуках с низкомолекулярными добавками при вулканизации при 140—150° [1—4], а также при облучении ультрафиолетовым светом и γ -лучами растворов полимеров [5]. В то же время было показано, что интенсивная механическая обработка чистых полимеров уже сама по себе может приводить к существенным структурным изменениям, особенно для классов полибутадиеновых (ПБ) каучуков [6].

В связи с этим в качестве основного объекта исследования выбран ПБ-каучук типа СКД с содержанием 1,4-*цис* — 91,5%, 1,4-*транс* — 4,1% и 1,2-присоединений — 4,4%, с молекулярным весом 200 000. Для сравнения использовали сильнодеструктирующиеся при обработке полизопреновые (ПИ) каучуки типа СКИ-3 и НК. Из низкомолекулярных добавок выбраны основные компоненты резиновых смесей, приемлемые для любого класса полимеров, а именно: N-циклогексил-2-бензоизопропилсульфениамид (сантокюр), дibenзотиазолидисульфид (альтакс) и фталевый ангидрид в количестве 5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука.

Совместную обработку экстрагированных и неэкстрагированных каучуков с ингредиентами резиновых смесей проводили при 30, 60 и 90° в течение 30 и 90 мин. на микровальцах 80 × 175 мм с фрикционой 1 : 1,45.

Изменения в структуре каучуков определяли методом ИК-спектроскопии на приборе ИКС-14 с призмой из NaCl в диапазоне частот 2000—600 см^{-1} . Образцы приготавливали в виде пленок толщиной 15—20 мк из 1%-ного раствора каучука в бензоле. Дополнительно определяли относительную вязкость 1%-ного раствора и когезионную прочность двухкомпонентных систем.

Интенсивная механическая обработка каучука СКД с сантокюром и альтаксом приводит к заметным структурным изменениям в макромолекулах каучука (рис. 1, *a, b*). Как видно из рисунка, наблюдается увеличение полосы поглощения при 965 см^{-1} , соответствующей 1,4-*транс*-конфигурации, и уменьшение полосы поглощения при 720 см^{-1} , соответствующей 1,4-*цис*-конфигурации, что наблюдается в процессе *цис*-*транс*-изомеризации. Характерно, что изомеризация каучука происходит при 80—90° для технических и при 60—70° для экстрагированных образцов. Действие одного подогрева при указанных выше температурах и временах не приводит к каким-либо изменениям в ИК-спектрах каучуков с ускорителями и практически совпадает с видом ИК-спектра исходного полимера. Повышение температуры и увеличение времени обработки приводят к возрастанию содержания 1,4-*транс*- и убыли 1,4-*цис*-двойных связей. Проведение опытов в строго сравнимых условиях с сантокюром и альтаксом показало, что наибольшая изомеризация происходит при совместной обработке с альтаксом.

Обработка каучуков СКИ-3 и НК с серой, сантокюром, альтаксом, а также СКД с серой в этих же условиях не приводит к изменениям в ИК-спектрах. Отсутствие изомеризации в ПИ-каучуках, по-видимому, связано с наличием метильной группы, расположенной рядом с двойной связью и оказывающей стабилизирующее действие на данную конфигурацию при изомеризации. Добавление стеариновой кислоты и окиси цинка к каучуку с ускорителями заметно замедляет процесс изомеризации.

(рис. 1, в). Количественные определения увеличения содержания транс-двойных связей при изомеризации определяли по методике, разработанной в НИИРПе [7]. При обработке каучука СКД с сантокюром количество 1,4-транс-двойных связей возрастает до 9,3, с альтаксом — 10,3%, при добавлении к каучуку с сантокюром стеариновой кислоты и окиси цинка — до 6%.

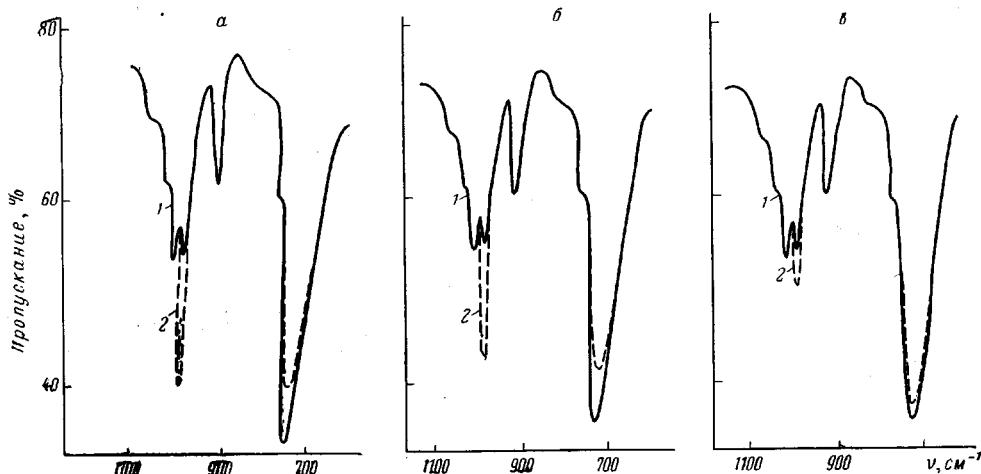


Рис. 1. ИК-спектры необработанного (1) и обработанного (2) полибутадиенового каучука:

а — СКД с альтаксом; б — СКД с сантокюром; в — СКД с сантокюром, стеариновой кислотой и окисью цинка

При введении 5% фталевого ангидрида в СКД и СКИ-3 появляются в спектре новые интенсивные полосы поглощения 1770, 1270, 910, 700 cm^{-1} , принадлежащие этому соединению. При обработке каучуков с фталевым ангидридом при 80—90° в течение 90 мин. происходит уменьшение этих полос поглощения вплоть до полного исчезновения их (рис. 2). Такой характер изменения спектров свидетельствует об интенсивном расходе этого продукта при обработке без существенных изменений в структуре полимеров.

Обращено внимание, что *чис-транс*-изомеризация осуществляется только в ПБ-каучуках, что хорошо согласуется с повышенной реакционноспособностью макрорадикалов этих полимеров, возникших в результате деструкции в цепи полимера. Наряду с этим следует учитывать, что сантокюр и альтакс сами по себе являются источниками свободных радикалов при высоких температурах и в присутствии инициирующих агентов. Можно предположить, что в условиях интенсивной механической обработки возникают условия, приводящие к образованию низкомолекулярных радикалов типа RS^\cdot при более низких температурах, и в то же время механи-

Изменение относительной вязкости и когезионной прочности каучука СКД после обработки на вальцах с сантокюром и фталевым ангидридом

| Наименование каучука | Чтотн. | | | Прочность, $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$ | | |
|-----------------------------------|-------------|----------------|--------------------------|---|----------------|--------------------------|
| | без добавки | с 5% сантокюра | с 5% фталевого ангидрида | без добавки | с 5% сантокюра | с 5% фталевого ангидрида |
| СКД, исходный | 5,64 | 6,19 | 5,60 | 0,60 | — | — |
| СКД, обработанный 90 мин. при 30° | 5,54 | 5,19 | 5,33 | 0,42 | 0,35 | 0,20 |
| СКД, обработанный 90 мин. при 90° | 4,89 | 4,07 | 4,33 | 0,62 | 0,25 | 0,17 |

ческая обработка активирует двойные связи в полимерах, что приводит к изомеризации при более низких температурах.

Проведение опытов с неэкстрагированными каучуками при температурах, соответствующих реальным процессам смешения, свидетельствует

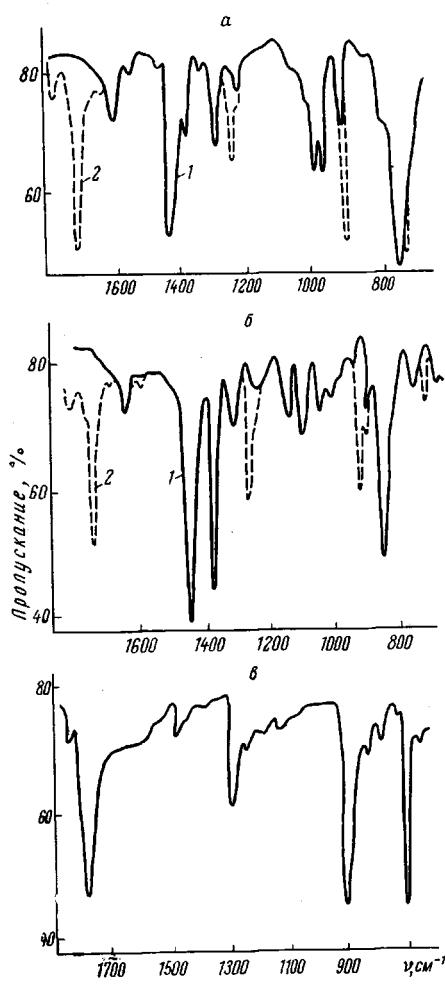
о частичном изменении структуры ПБ-каучуков в процессе изготовления резиновых смесей, что, в свою очередь, должно найти отражение в свойствах готовых резин.

Данные об изомеризации и активном расходе добавок при совместной механической обработке каучуков с компонентами резиновых смесей показывают, что смешение является не простым диспергированием компонентов в высоковязкой среде полимера, а активным физико-химическим взаимодействием, приводящим к изменению структуры полимера и добавки.

Наряду с изменением ИК-спектров, введение добавок изменяет структурные параметры каучука, выражющиеся в изменении относительной вязкости 1%-ных растворов и когезионной прочности двухкомпонентных систем (таблица). При этом выявляется дополнительное деструктирующее действие сантокюра и фталевого ангидрида, которое особенно усиливается при повышенных температурах.

Таким образом, наряду с изомеризацией макромолекул проис-

Рис. 2. ИК-спектры обработанных (1) и необработанных (2) полибутадиенового и полизопренового каучуков:
а — СКД и б — СКИ-3 с фталевым
ангидридом; в — фталевый ангидрид



ходят заметное падение относительной вязкости растворов и уменьшение когезионной прочности систем, что указывает на достаточно сложный комплекс процессов, происходящих при обработке полибутадиенового каучука с низкомолекулярными компонентами резиновой смеси.

Выводы

- Под влиянием механической обработки обнаружены цис-транс-изомеризация двойных связей в полибутадиеновом каучуке при введении сантокюра и альтакса и активный расход фталевого ангидрида в полибутадиеновом и полизопреновом каучуках.

- При совместной обработке полибутадиеновых и полизопреновых каучуков с компонентами резиновых смесей значительно большие структурные изменения наблюдаются в полибутадиеновых каучуках, что согласуется с относительной реакционноспособностью свободных макрорадикалов этих каучуков.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bishop, J. Polymer Sci., 55, 827, 1961.
 2. Н. А. Клаузен, Б. А. Догадкин, Заводск. лаб., 28, 438, 1962.
 3. I. I. Shipman, M. A. Colub, J. Polymer Sci., 58, 1063, 1962.
 4. Н. А. Копьева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Л. И. Редькина, Э. Н. Завадовская, Высокомолек. соед., 3, 645, 1967.
 5. M. A. Colub, Rubber Chem. Technol., 30, 1142, 1957; J. Amer. Chem. Soc., 80, 1754, 1958; J. Amer. Chem. Soc. 81, 54, 1959.
 6. Е. В. Резцова, К. П. Маслихова, Н. А. Словохотова, Е. Г. Востротников, Высокомолек. соед., 69, 900, 1967.
 7. Г. П. Муромцева, А. И. Малышев, Е. Е. Ростовцева, Методы анализа и контроля производства, применяемые в резиновой промышленности. ЦНИИТНефтехим., 1967, стр. 62.
-

УДК 678.01:54:678.(743+746)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРМЕТИЛИРОВАННОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Б. А. Мухитдинова

Интерес к галогенметилированным полимерам линейного и пространственного строения возрастает с каждым годом. Они могут применяться в качестве исходного продукта при синтезе различных анионообменников [1], фосфорорганических полимеров [2], редокс-полимеров [3, 4] и т. д.

Целью данной работы является синтез и изучение свойств окислительно-восстановительных полимеров, полученных при взаимодействии хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом (ДВБ) с хиноном, антрахиноном, нафтохиноном, гидрохиноном, резорцином, пирокатехином, пирогаллолом, тиомочевиной и диалкиловыми эфирами диоксибензолов.

Таблица 2

Таблица 1
Набухание сополимера в органических растворителях

| Растворитель | Набухаемость | |
|--------------|--------------|-----|
| | мл/г | % |
| Бензол | 6,5 | 450 |
| Толуол | 6,2 | 380 |
| Диоксан | 5,2 | 370 |
| Дихлорэтан | 5,8 | 430 |

Набухание хлорметилированного сополимера в органических растворителях

| Растворитель | Набухаемость | |
|--------------|--------------|-----|
| | мл/г | % |
| Бензол | 3,2 | 230 |
| Толуол | 3,5 | 250 |
| Диоксан | 4,5 | 410 |
| Дихлорэтан | 3,6 | 250 |

Хинон, антрахинон, нафтохинон, гидрохинон, *n*-диметоксибензол, пирокатехин, резорцин, пирогаллол, тиомочевину и диацетат гидрохинона многократно перекристаллизовывали из соответствующих растворителей. Бензол, дихлорэтан, ацетон, диоксан, метиловый и этиловый спирты сушили и перегоняли. Их константы соответствовали литературным данным.

В качестве исходного продукта брали сополимер стирола с ДВБ, полученный гранульной сополимеризацией стирола и ДВБ (2%) в присутствии водного раствора поливинилового спирта и инициатора (перекись