

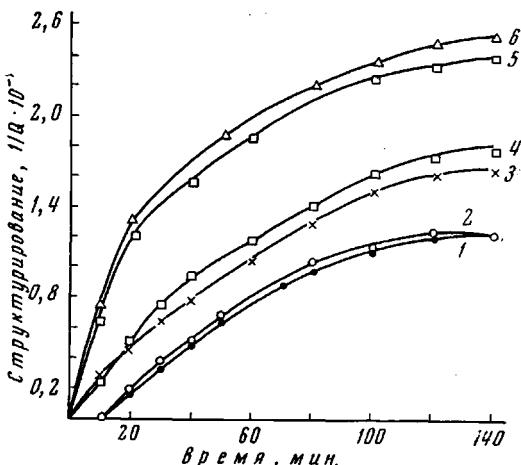
УДК 678.01:54:678.(744+76)-13:

ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКА ДИМЕТАКРИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ
ГЛИКОЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ*Л. А. Новикова, З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин*

В ранее проведенных работах [1, 2] указывалось на применение для вулканизации бутадиен-стирольного каучука этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА). Было показано, что полученные ненаполненные вулканизаты обладают повышенной статической прочностью и большей выносливостью на различных режимах утомления по сравнению с перекисными и сернистыми резинами. Это объясняется тем, что длинные поперечные связи в вулканизатах обеспечивают сегментальную подвижность даже при густых вулканизационных сетках [3—5]. Необходимым условием при этом являются термическая и химическая устойчивость связей.

Рис. 1. Кинетика структурирования по обратной величине предела набухания вулканизатов, полученных с различными диметакриловыми производными гликолем и 0,7 вес. ч. перекиси дикумила: т. вулк. 130°:

1 — ТЭГДМА — 6,4; 2 — ДМГДМА — 6,6;
3 — ДЭГДМА — 5,8 вес. ч.; 4 — без гликоля;
5 — ЭГДМА — 5,0; 6 — БГДМА —
5,7 вес. ч.



В настоящей работе рассмотрены свойства и структура вулканизатов, полученных с диметакриловыми эфирами гликолей с различной длиной молекулярной цепи.

В качестве сшивящих агентов были исследованы следующие соединения: ди- и триэтиленгликольдиметакрилаты (ДЭГДМА и ТЭГДМА) и бутилен- и декаметиленгликольдиметакрилаты (БГДМА и ДМГДМА). Константы мономеров приведены ниже.

Сшивющий агент	ЭГДМА	ДЭГДМА	ТЭГДМА	БГДМА
Мол. вес	198	242	286	226
Т, кип. °С/мм	83/2	134/2	158/2	126/2
n_D^{20}	1,4545	1,4595	1,4620	1,458
d_40^{20}	1,0465	1,0680	1,0925	1,0610

Сшивание проводили в электропрессе при температурах 130° (для получения вулканизатов, в которых определяли степень сшивания и количество присоединившихся в процессе вулканизации мономеров) и 153° (для изучения физико-механических характеристик). Диметакрилаты брали в эквивалентных количествах по отношению к 5,0 вес. ч. ЭГДМА.

На рис. 1 показана кинетика структурирования, вычисленная по обратной величине максимума набухания для вулканизатов, содержащих диметакриловые эфиры гликолей с различной длиной молекулярной цепи. Для опыта брали экстрагированный в течение 48 часов в токе азота

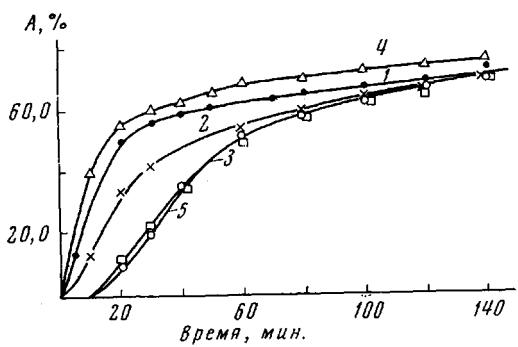


Рис. 2. Кинетика присоединения различных гликолей к каучуку в процессе вулканизации

1 — ЭГДМА; 2 — ДГДМА; 3 — ТЭГДМА; 4 — БГДМА; 5 — ДМГДМА; т. вул. 180°. A — количество связанных с каучуком гликолей

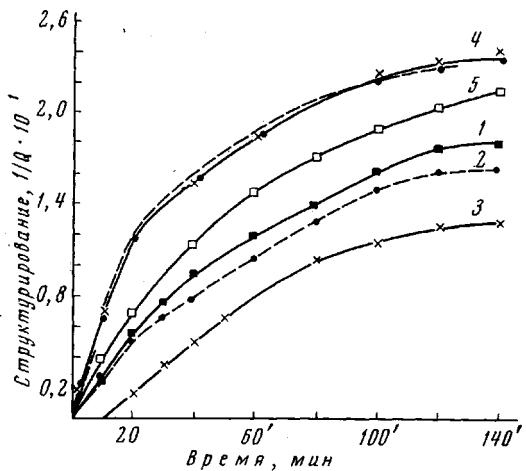


Рис. 3. Кинетика структурирования вулканизатов, полученных с применением диметакриловых производных гликолей, содержащих (сплошные линии) и не содержащих (пунктир) ингибитор; т. вулк. 130°:

1 — без гликоля; 2 — ДЭГДМА — 5,8; 3 — ТЭГДМА — 6,4; 4 — ЭГДМА — 5,0; 5 — МГФ-9 — 13,1 вес. ч.

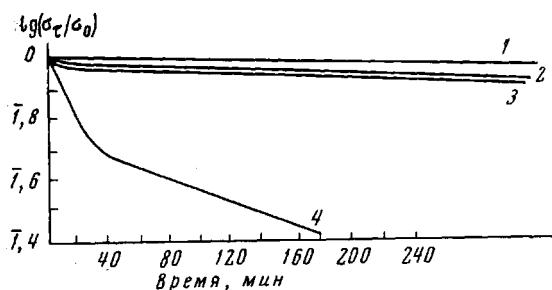


Рис. 4. Кинетика релаксации напряжения вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука, полученных при вулканизации перекисью дикумила — 2,0 (1); ЭГДМА — 5,0 и перекисью дикумила — 0,7 в. ч. (2); ТЭГДМА — 6,4 и перекисью дикумила — 0,7 (3); серой — 2,0, сантокюром — 1,3 вес. ч. (4), т. вулк. 153°

бутадиен-стирольный каучук (юроцен 1500). Как видно из рисунка, с увеличением длины цепи гликоля в ряду ЭГДМА — ТЭГДМА наблюдается заметное снижение эффекта структурирования, причем относительное количество пропреагировавших гликолей одинаково и составляет 70—80% (рис. 2). Такое же явление наблюдается и при переходе от БГДМА к ДМГДМА. ТЭГДМА и ДМГДМА не только не являются структурирующими агентами, но, как видно из рис. 1, в их присутствии происходит уменьшение эффективности спшивания перекисью (в вулканизатах, содержащих ТЭГДМА и перекись дикумила, степень структурирования значительно ниже, чем в аналогичных перекисных вулканизатах). Кроме того, на первых стадиях вулканизации вообще отсутствует структурирование; при этом, как видно из рис. 2, не наблюдается присоединения ТЭГДМА к каучуку.

В присутствии ДМГДМА происходит аналогичное явление. Степени структурирования вулканизатов, полученных в присутствии БГДМА и ДЭГДМА, отличающихся друг от друга только одним атомом кислорода в цепи, разнятся: в вулканизате с БГДМА степень структурирования значительно выше, чем степень структурирования вулканизатов с ДЭГДМА. Введение ингибиторов, замедляющих полимеризацию мономеров (метиленовая синь и гидрохинон — 0,1%), приводит к заметному возрастанию степени структурирования вулканизатов, полученных с применением ДЭГДМА, ТЭГДМА и ДМГДМА. Следует отметить, что структурирующая эффективность ЭГДМА не изменяется при введении в него ингибитора (рис. 3). Кинетика структурирования в присутствии ДЭГДМА и ТЭГДМА, содержащих ингибитор, приближается к кинетике структурирования вулка-

низаторов с ЭГДМА, т. е. структурирующие эффективности мономеров при введении в них ингибитора становятся одинаковыми и не зависят от длины цепи гликоля.

Изложенные выше результаты позволяют сделать предположение о том, что наряду с процессом структурирования каучука диметакриловыми производными гликолей возможен конкурирующий процесс, приводящий к их полимеризации в среде каучука. В работе [1] на основании изучения спектров ЯМР нами было показано, что при больших дозировках ЭГДМА в условиях вулканизации происходит образование его полимера, химически связанного с сеткой каучука.

Очевидно, наблюдаемое снижение структурирующей эффективности мономеров с увеличением длины цепи связано с их большей полимеризационной активностью. В работах А. А. Берлина с сотрудниками [6, 7] указывалось, что полимеризационная активность в ряду ЭГДМА — ТЭГДМА возрастает, и двойная связь при метакрильной группе в ТЭГДМА является более реакционноспособной. Увеличение расстояния между метакриловыми группами до определенной длины вызывает затем снижение полимеризационной активности мономеров [6, 7], и поэтому такие соединения также должны были бы принимать участие в структурировании каучука. С этой целью была проведена вулканизация каучука в присутствии диметакрилового производного триэтиленгликольфталата (МГФ-9). Как видно из рис. 3, в присутствии этого соединения происходит дополнительное структурирование по сравнению с аналогичным перекисным вулканизатором.

Изменение предела набухания вулканизатов и числа поперечных связей в процессе обработки вулканизатов спиртовым раствором щелочи при 130° (N_c — число поперечных связей в вулканизатах, Q — равновесное набухание)

Состав вулканизующей группы	Значение Q, % и N _c ·10 ⁻¹⁸ , см/см ²	Время вулканизации, мин.										после омыления			
		до омыления										1040	640	610	575
ЭГДМА — 5,0 Перекись дикумила — 0,7 ДЭГДМА — 5,8 (незаправленный)	Q _c Q	1020 1,53 3040	840 2,13 2200	710 2,93 1480	640 3,51 1270	460 7,10 955	440 8,90 770	400 0,51 3000	1720 1,11 1430	1160 1,53 1280	1020 1,35 940	1040 3,51 1240	640 4,02 1240	610 4,56 1080	575 800
ТЭГДМА — 6,4 (незаправленный)	N _c Q	0,21 5250	0,36 2850	0,66 2009	0,99 1250	1,66 2,53 1020	0,38 2,62 910	0,99 1,85 420	0,20 0,30 —	0,72 0,72 5600	0,96 0,96 2875	0,21 0,21 2050	1,68 1,68 1240	2,37 2,32 1080	2,32 930
Перекись дикумила — 0,7 ДЭГДМА — 5,8 (заправленный)	N _c Q	— 1040	— 875	0,22 715	0,38 650	1,53 480	1,85 420	— 1940	— 1330	0,33 0,33	0,10 0,10	1,29 1,29	1,89 1,89	1,89 625	585
Перекись дикумила — 0,7 ТЭГДМА — 6,4 (заправленный)	N _c Q	1,4 1035	1,97 870	2,87 720	3,38 650	6,24 460	7,10 435	8,49 420	0,43 2300	0,90 1570	1,42 1050	1,62 1,62	3,50 3,50	3,62 625	4,32 615
Перекись дикумила — 0,7 (заправленный)	N _c	1,43	1,97	2,91	3,48	7,10	7,76	8,49	0,35	0,83	1,38	1,75	3,60	3,91	4,23

Для получения более точных подтверждений относительно структуры связей, образующихся в присутствии диметакриловых эфиров гликолей, была сделана попытка разрушить эти связи спиртовым раствором щелочи. Основанием для этого эксперимента послужили литературные данные по омылению эфирных связей щелочами [8—11]. Для опытов брали навеску 0,5 г измельченного вулканизата, предварительно проэкстрагированного ацетоном и бензолом для удаления золь-фракции, и кипятили в 25 мл 0,5 н. спиртового раствора KOH в течение 24 час. В раствор для более полного проникновения щелочи в объем вулканизата добавляли 10 мл бензола. Определяли максимум набухания вулканизатов в *m*-ксилоле до и после омыления. Полученные данные приведены в таблице, из которой хорошо видно, что предел набухания значительно увеличивается после омыления для вулканизатов, содержащих ЭГДМА, и для вулканизатов, полученных с заправленными ингибитором ДЭГДМА и ТЭГДМА. Число эфирных поперечных связей для всех вулканизатов составляет в среднем 50% от общего количества, за исключением первых минут вулканизации.

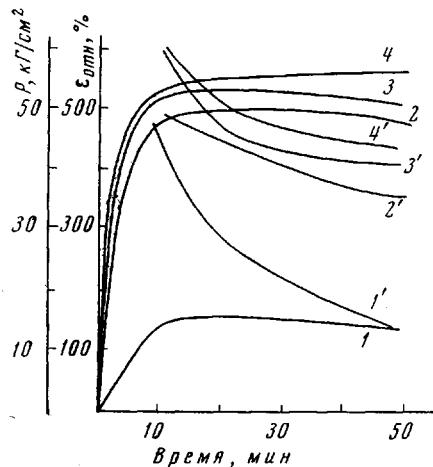


Рис. 5. Изменение прочности (1—4) и относительного удлинения 1'—4' вулканизатов, полученных при вулканизации различными гликолями с перекисью ди-кумила, 153°

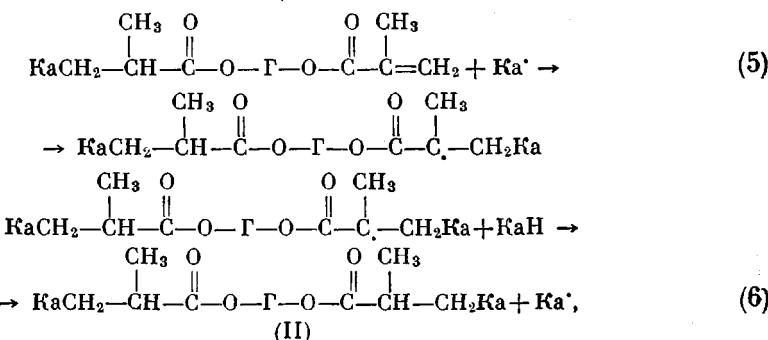
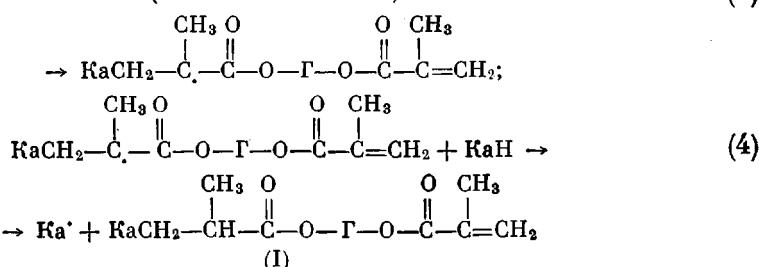
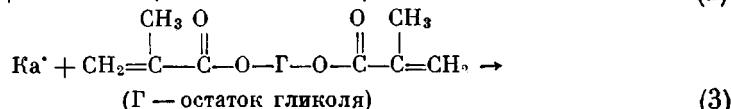
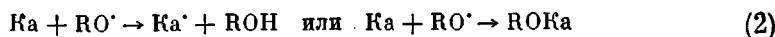
1, 1' — перекись дикумила — 1,5 вес. ч., без гликоля; 2, 2' — ЭГДМА — 5,0; перекись дикумила — 0,7; 3, 3' — ДЭГДМА — 5,8; перекись дикумила — 0,7; 4, 4' — ТЭГДМА — 6,4, перекись дикумила — 0,7 вес. ч.

Для не заправленных ингибитором ДЭГДМА и ТЭГДМА не происходит заметного изменения предела набухания после омыления. Это также указывает на то, что ДЭГДМА и ТЭГДМА, не содержащие ингибитора, не участвуют в реакции структурирования.

Таким образом, при вулканизации каучука диметакриловыми эфирами гликолей, содержащими ингибитор, образуются углерод-углеродные и эфирные поперечные связи. Последние (независимо от используемого мономера) обладают энергией углерод-углеродных связей. Константы релаксации вулканизатов, полученных с различными исследуемыми диметакрилатами, близки и приближаются к константе релаксации перекисных вулканизатов (рис. 4). Как было показано в работе [1], количество присоединившегося к каучуку диметакрилата (ЭГДМА) больше, чем его входит в поперечные связи. Очевидно, наряду с образованием поперечных связей возможно образование боковых групп («подвесков»), получающихся за счет присоединения диметакрилатов к каучуку одним концом или внутримолекулярных циклов. На основании полученных результатов и литературных данных [12, 13] можно предположить следующий механизм взаимодействия диметакриловых эфиров гликолей с каучуком в присутствии инициатора перекиси дикумила:



Образующиеся перекисные радикалы в зависимости от реакционноспособности двойной связи при метакриловой группе в мономерах будут или инициировать молекулу мономера, вызывая до некоторой степени его полимеризацию и снижая тем самым структурирующую эффективность, или взаимодействовать с молекулой каучука, приводя к следующим реакциям:



где Ка — соответствует молекуле каучука.

Согласно этому механизму, образование продуктов (II) или (I) не требует дополнительного расхода перекиси дикумила. И действительно, в присутствии диметакрилатов [I] количество перекиси, необходимое для получения определенной густоты сетки, снижается примерно в два раза по сравнению с перекисными вулканизатами.

Очевидно, различное строение мономеров должно оказывать влияние на свойства вулканизатов, так как введение дополнительных метильных групп, особенно содержащих кислород, приводит к увеличению длины и гибкости цепи. Было проведено исследование физико-механических свойств вулканизатов, полученных с диметакриловыми эфирами гликолов с различной длиной молекулярной цепи. Ранее [1, 2] были изучены свойства вулканизатов с ЭГДМА, в данной работе они сравниваются со свойствами вулканизатов, полученных с ДЭГДМА и ТЭГДМА. На рис. 5 показаны зависимости прочности и относительного удлинения вулканизатов с указанными соединениями от времени вулканизации при одинаковой густоте сетки. Как видно из рисунка, наблюдается закономерное увеличение относительного удлинения и статической прочности при увеличении длины поперечной связи.

Выводы

1. Исследована структура и свойства вулканизатов, полученных с применением диметакриловых эфиров гликолов с различной длиной молекулярной цепи в присутствии перекиси дикумила.

2. Структурирующая способность диметакриловых эфиров гликолов, не содержащих ингибитор, падает с увеличением длины и гибкости цепи; относительное количество присоединившихся в процессе вулканизации гликолов остается при этом одинаковым и составляет 70—80% от введенных количеств.

3. Структурирующая способность заправленных ингибитором гликолов в ряду этилен — диэтилен — триэтиленгликольдиметакрилат одинакова.

Число образовавшихся за счет этих гликолей эфирных поперечных связей также одинаково и составляет в среднем 50 % от общего числа связей.

4. Сопротивление разрыву вулканизатов при увеличении длины цепи вулканизующего агента изменяется незначительно, относительное удлинение возрастает.

5. Даны схемы предполагаемых структурных образований в результате взаимодействия диметакриловых эфиров гликолей с каучуком.

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

Поступила в редакцию
4 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Новикова, Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, А. С. Шашков,
Высокомолек. соед., А9, 211, 1968.
2. Л. А. Новикова, Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Каучук и резина,
1969, № 5, 15.
3. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Коллоидн. ж., 15, 350, 1953.
4. З. Н. Тарасова, Диссертация, 1965.
5. Н. Е. Марк, J. Polymer Sci., 9, 1, 1965.
6. А. А. Берлин, Е. Ф. Родионова, А. К. Дабагова, Сб. статей по общ.
химии, Изд-во АН СССР, 2, 1560, 1953.
7. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1960, № 2, 14—20.
8. A. G. Gaskill, Analyt. chem., 39, 106—108, 1967.
9. J. Barés, J. Janaček, Collect. Czechosl. chem. com., 31, 1009, 1966.
10. J. R. Kirby, A. Baldwin, R. H. Heidner, Analyt. Chem., 37, 1306, 1965.
11. R. Janssen, H. Ruysschaert, R. Wroom, Makromolek. chem., 77, 153,
1964.
12. P. Kovacic, C. Richard, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1190, 1959.
13. A. Robinson, C. V. Marra, I. O. Ambberg, Industr. and Engng Chem., Pro-
duct Res. and Development, 1, 78, 1962.

VULCANIZATION OF RUBBER WITH DIMETHACRYL ESTERS OF GLYCOLES WITH DIFFERENT LENGTH OF THE MOLECULAR CHAIN

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

Summary

Di- and triethyleneglycoledimethacrylate (DEGDMA) and (TEGDMA) and butylene- and decamethyleneglycoledimethacrylate (BGDMA and DMG DMA) have been tested as vulcanizing agents. The efficiency of the glycols not blended with inhibitor is decreased with higher length and flexibility, the one of glycols blended with inhibitors is unchanged in series EGDMA — TEGDMA. Number of crosslinks accounts to 50% of the whole number of the bonds. Vulcanizates tensile strength is varied slightly with variation of the length of the chain of vulcanizing agent.
