

ЛИТЕРАТУРА

1. M. W. Wilson, Adhesives Age, 4, 32, 1961.
2. M. Feldon, Chem. Abstrs, 55, 21639, 1961.
3. F. Lepetit, Revue Generale du Caoutchouc, 41, 2, 1964.
4. Н. Л. Гаретовская, Н. В. Беляева, Каучук и резина, 1966, № 6, 29.
5. T. G. Meyrick, G. T. Watte, Transaction and Proceeding, 13, 52, 1966.
6. R. G. Aitken, R. L. Griffith, I. S. Little, R. W. McLellan, Rubber World, 151, 58, 1965.
7. H. Mewes. Chemiefasern Zeitschrift fus moderne textilverarbeitung, № 1, 1965.
8. D. Pattersen, I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., 53, 291, 1957.
9. В. В. Жарков, Л. И. Конусов, А. Д. Савельева, Р. С. Алеев, Синтез и физико-химия полимеров. Полиуретаны, Сб. № 5, Киев, 1968, стр. 205.
10. А. М. Медведева, С. К. Жеребков, Б. В. Дерягин, Коллоидн. ж., 22, 217, 1960.
11. Я. А. Шмидт, Н. И. Семенова, Б. М. Бабкин, Химич. пром-сть, 1966, № 11, 811.

УДК 678(41+028) : 53

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА АЛКИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ НА СТРУКТУРУ И СТАТИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ РЕЗИН

Ю. Н. Никитин, В. Г. Эпштейн, М. А. Поляк

Пространственная сетка вулканизатов, полученных с применением в качестве структурирующих агентов алкилфенолформальдегидных смол, может содержать различные по природе поперечные связи. При вулканизации в присутствии двуххлористого олова в основном образуются углерод-углеродные связи, а в присутствии окиси цинка — их комбинация с небольшим количеством (10—15%) менее прочных эфирных связей. Совместное применение двуххлористого олова и окиси цинка дает возможность создавать в смоляных вулканизатах повышенное количество эфирных связей [1, 2].

Имеющиеся данные не учитывают влияния условий вулканизации на структуру и прочностные свойства резин. В связи с этим нами изучены не наполненные вулканизаты из НК с третичнобутилфенолформальдегидной смолой 101к, полученные при температурах 150, 180 и 200° в присутствии названных выше активаторов.

По ранее описанной методике [2] в вулканизатах количественно определяли углерод-углеродные и эфирные поперечные связи. Для оценки степени однородности структуры вулканизатов применяли методы вариационной статистики [3].

Некоторые изменения при вулканизации в структуре углеводорода каучука определяли с помощью ИК-спектров, которые регистрировались на двухлучевом приборе ИКС-14 с призмой из хлористого натрия. Приготовление пленок для спектроскопии проводили по методике [4].

Способность вулканизатов к ориентационной кристаллизации при деформации оценивали двумя методами. По первому методу снимали рентгенограммы с растянутых на 500% образцов вулканизатов [2]. По второму методу на динамометре типа ZMGIT-250 снимали кривые деформация — напряжение. Для вулканизатов с одинаковым содержанием смолы и с близкой концентрацией поперечных связей форма указанных кривых зависит от способности их к кристаллизации.

Установлено, что на свойства смоляных резин с двуххлористым оловом значительное влияние оказывает температура формы, в которую загружают смесь для вулканизации. При загрузке смоляных смесей в горячую вулканизационную форму получали неоднородные образцы резин с низкой прочностью и малой способностью к кристаллизации.

К статье К. А. Андрианова и др.

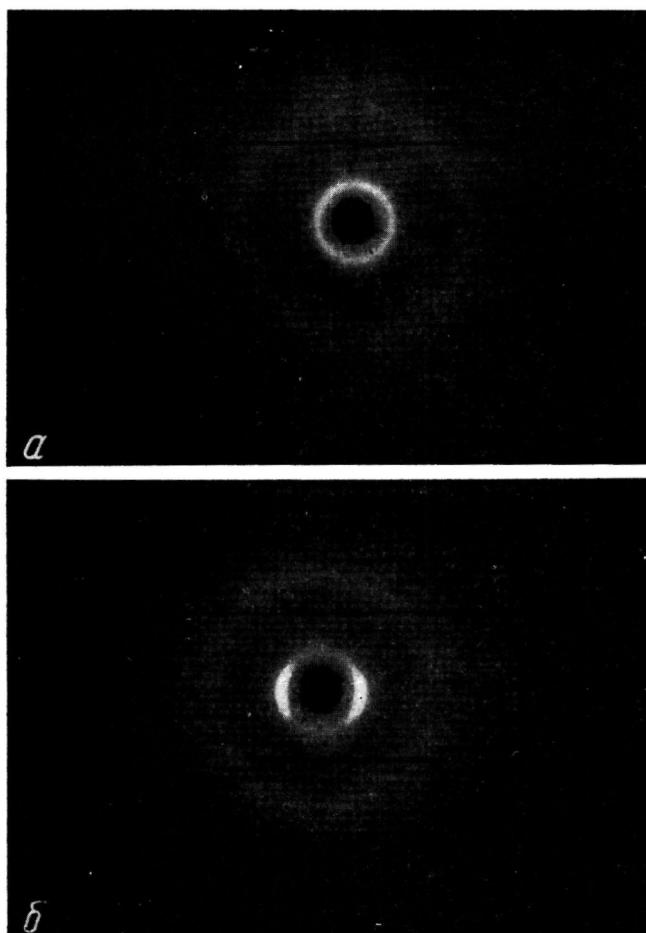


Рис. 6. Рентгенограммы неориентированного (а) и ориентированного (б) на 80% образцов ПФБН-4,2

К статье Ю. Н. Никитина и др., к стр. 882

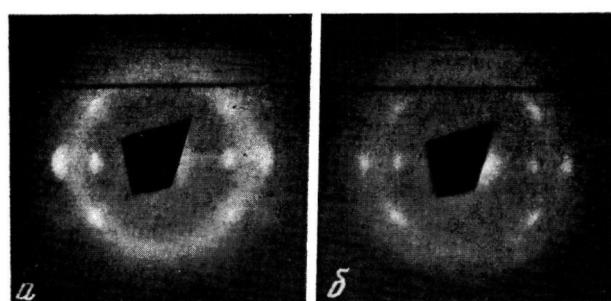


Рис. 1. Рентгенограммы ненаполненных вулканизатов НК со смолой 101к и двуххлористым оловом, растянутых на 500%; вулканизация 60 мин, при 150° (а) и 300 мин, при 180° (б)

Влияние условий вулканизации на структуру и прочностные свойства резин из 100 вес. ч. НК, 2 вес. ч. двуххлористого олова и 2,5 вес. ч. смолы 101к приведены ниже.

Температура вулканизационной формы, °С	140—150	75—80	170—180	75—80	75—80
Температура вулканизации, °С	150	150	180	180	180
Продолжительность вулканизации, мин.	40	60	10	15	300
Концентрация поперечных связей, $N \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-3}$	5,50	5,55	5,55	5,55	5,54
Напряжение при 500% удлинения, kГ/см^2	32	49	31	49	42
Сопротивление разрыву, kГ/см^2	103	193	31	180	140
$\sigma, \text{kГ/см}^2$	49	19,8	14,6	20,5	33,5
$\chi, \%$	47,6	10,8	47,2	11,4	23,9
Относительное удлинение, %	740	720	500	710	700

Как известно [5], процесс вулканизации серой проходит через стадию образования слабых полисульфидных связей с последующей их рекомбинацией, в ходе которой создаются условия для уменьшения неоднородности структуры молекулярной сетки. Вероятность образования и рекомбинации слабых связей при вулканизации смесей со смолой и двуххлористым оловом очень мала, так как эфириные группы смолы по способности к взаимодействию с двуххлористым оловом не уступают метилольным группам [6]. Из-за быстрого их разрушения при вулканизации практически сразу образуются прочные углерод-углеродные связи, не способные к рекомбинациям. Подвулканизация таких смесей при их загрузке в горячую форму резко увеличивает неоднородность структуры резин. Чтобы это исключить, смеси для вулканизации загружали в формы, предварительно охлажденные до 75—80°.

Повышение температуры вулканизации смесей с двуххлористым оловом до 180° практически не влияет на степень структурирования и сопротивление разрыву обычных резин. Однако длительная перевулканизация при 180° приводит к существенному падению прочностных свойств резин; при этом реверсии вулканизации не наблюдается. Одновременно с этим увеличивается неоднородность структуры вулканитов и снижается их способность к ориентационной кристаллизации при деформации (рис. 1, см. вклейку к стр. 876).

На рис. 2 приведены ИК-спектры смеси из 100 вес. ч. НК, 2 вес. ч. двуххлористого олова и 2,5 вес. ч. смолы 101к, прогретой в течение 60 мин. при 150° и 300 мин. при 180°. В спектре смеси, прогретой при 180°, появляется полоса поглощения 1147 см^{-1} , смещается в сторону больших частот средняя часть полосы 1668 см^{-1} , возрастает поглощение при 1720 см^{-1} и несколько уменьшается интенсивность полосы 840 см^{-1} при одновременном увеличении ее ширины у основания в сторону больших частот. Эти изменения, а также увеличение фона в области от 900 до 1350 см^{-1} свидетельствуют о транс-изо-

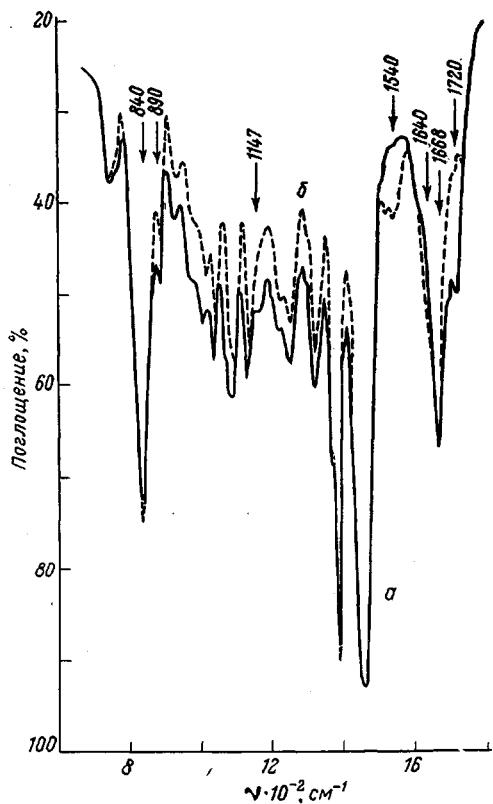


Рис. 2. ИК-спектры ненаполненных смесей НК со смолой 101к и двуххлористым оловом, прогретых 60 мин. при 150° (а) и 300 мин. при 180° (б)

меризации изопреновых групп каучука [7]. Аналогичные особенности просматриваются в спектре аморфной гуттаперчи при сравнении его со спектром НК или СКИ-3.

Ранее отмечалось [8], что при прогреве смеси НК с двуххлористым оловом при 180° наблюдается значительное уменьшение количества фенольных гидроксильных групп смолы, что объяснялось участием последних в различных радикальных реакциях. Есть также сведения [7] о цис-транс-изо-

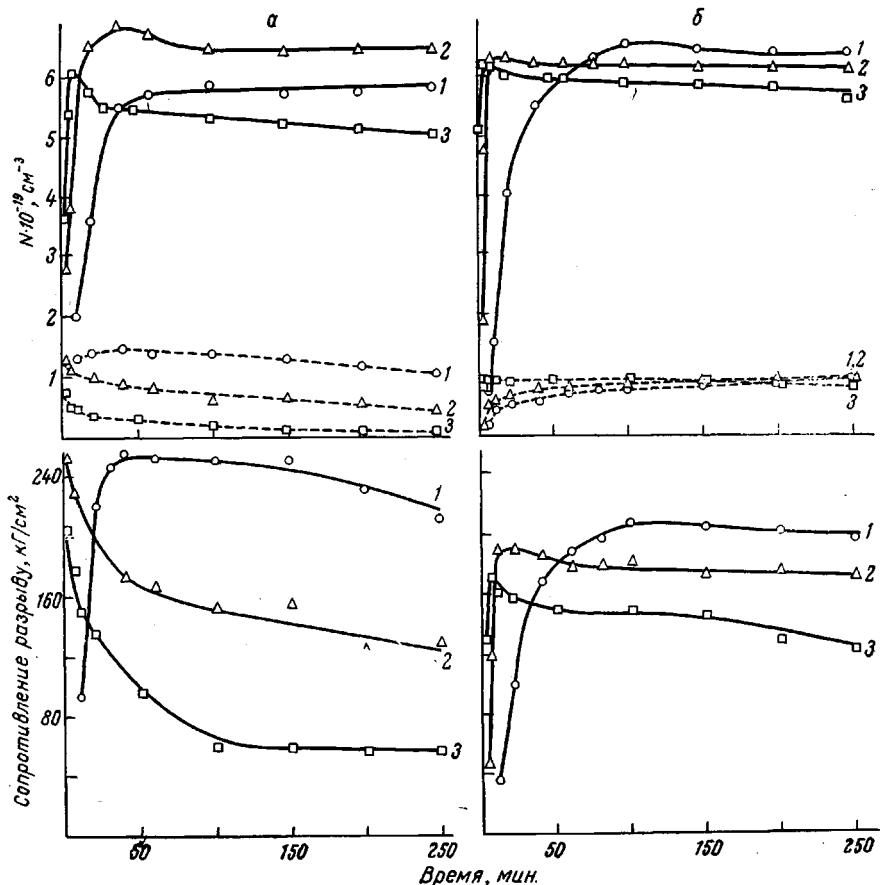


Рис. 3. Кинетика вулканизации НК смолой 101К в присутствии комбинации двуххлористого олова с окисью цинка (а) и окиси цинка (б) при температурах: 1 — 150, 2 — 180, 3 — 200°. Сплошная линия — концентрация углерод-углеродных, пунктирная — эфирных связей

меризации каучуков под влиянием свободных радикалов. Хлориды металлов, взаимодействуя с двойными связями каучука [6], могут активировать этот процесс. По-видимому, транс-изомеризация НК, активированного двуххлористым оловом, происходит под влиянием феноксильных радикалов смоляных поперечных связей. Возможно также, что при высоких температурах частично идут процессы взаимодействия фенильных ядер смоляных поперечных связей с радикалами, образующимися при термической и термоокислительной деструкции каучука [9]. В результате этого снижается способность вулканизаторов к ориентационной кристаллизации и соответственно их прочность.

Резины с комбинацией двуххлористого олова и окиси цинка обладают низкой термостойкостью. Эфирные поперечные связи в их структуре начинают разрушаться уже при 150°, вызывая соответствующее падение сопротивления разрыву. За счет разрушения эфирных связей повышается содер-

жение углерод-углеродных связей (N). При 200° уменьшается содержание как углерод-углеродных, так и эфирных поперечных связей (рис. 3).

Особенностью смесей с окисью цинка является высокая устойчивость фенольных гидроксильных групп смолы к прогреву [8]. Это объясняется взаимодействием последних, обладающих слабыми кислотными свойствами, с окисью цинка. Как видно из рис. 3, вулканизаты с окисью цинка обладают наиболее высокой стабильностью структуры и свойств. Эфирные связи также не разрушаются при 180° . Даже при 200° намечается лишь некоторая тенденция к снижению концентрации эфирных и углерод-углеродных связей. Соответственно несколько уменьшается сопротивление разрыву вулканизатов.

Вероятно, в результате конкурирующего взаимодействия фенольных гидроксильных групп с кислородом окиси цинка ослабляется внутримолекулярная водородная связь с кислородом эфирной группы смоляной поперечной связи. При наличии в резиновой смеси стеариновой кислоты окись цинка переводится в стеарат, кислород карбонильной группы которого также может взаимодействовать с протоном фенольного гидроксила. Такое взаимодействие может быть усилено образованием слабой координационной связи между ионом цинка и кислородом гидроксильной группы [10]. Это и приводит к повышению термической устойчивости эфирных групп смоляных поперечных связей в присутствии окиси цинка.

Выводы

1. Устойчивость к термическим воздействиям ненаполненных резин из НК, полученных с применением в качестве вулканизующего агента алкил-фенолформальдегидных смол, зависит от типа примененного активатора. Наиболее высокой термической стабильностью структуры и свойств обладают смоляные вулканизаты с окисью цинка.

2. При вулканизации при 180° смесей с двуххлористым оловом обнаружены изменения, свидетельствующие о транс-изомеризации углеводорода каучука.

3. Повышение температуры вулканизации смесей с комбинацией двуххлористого олова и окиси цинка приводит к резкому уменьшению в структуре резин количества эфирных поперечных связей, что приводит к снижению уровня прочностных свойств.

Научно-исследовательский
институт мономеров
для синтетического каучука

Поступила в редакцию
15 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Никитин, В. Г. Эпштейн, М. А. Поляк, Каучук и резина, 1968, № 4, 8.
2. Ю. Н. Никитин, В. Г. Эпштейн, В. И. Коробов, Л. С. Туктарова, Коллоидн. ж., 32, 403, 1970.
3. И. И. Гольберг, Каучук и резина, 1957, № 6, 23.
4. Л. В. Гинзбург, В. А. Шершнев, В. П. Пшеницына, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 7, 55, 1965.
5. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Успехи химии, 30, 1013, 1961.
6. A. Giller, Kautschuk und Gummi, 4, 188, 1966.
7. Н. А. Клаузен, Л. П. Семенова, Атлас инфракрасных спектров каучуков и некоторых ингредиентов резиновых смесей, изд-во «Химия», 1965.
8. Ю. Н. Никитин, В. Г. Эпштейн, М. А. Поляк, Высокомолек. соед., А9, 1163, 1967.
9. Ю. Н. Никитин, М. А. Поляк, Прочность и усиление резин, Материалы совещания по производству шин, РТИ и АТИ, ЦНИИТЭнефтехим, 1967, стр. 4.
10. B. Milligan, Rubber Chem. and Technol., 39, 1115, 1966.