

УДК 678.073:678.028:678.058

**О СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
ИЗОПРЕНА И СТИРОЛА**

A. D. Служин, B. B. Нескоромный

В настоящее время большой интерес проявляется к исследованию структуры и свойств линейных блок-сополимеров, полученных методом анионной полимеризации диеновых и винилзамещенных углеводородов в растворе в присутствии литийорганических инициаторов. Особое внимание уделяется изучению трехблочных сополимеров изопрена или бутадиена со стиролом строения стирол — изопрен — стирол (СИС). Такие блок-сополимеры обладают высокой прочностью и эластичностью в невулканизованном и ненаполненном состоянии и по этим свойствам идентичны сажеполиленным вулканизатам каучука [1, 2]. Из-за несовместимости полидиеновых и полистирольных блоков они разделяются между собой и образуют отдельные области, вследствие чего блок-сополимеры представляют собой двухфазную систему, в полидиеновой фазе которой находятся дискретные полистирольные надмолекулярные структуры (ПНС) коллоидных размеров (200—400 Å) [3, 4]. Высокая эластичность блок-сополимеров обеспечивается центральными полидиеновыми блоками, а большая прочность обусловливается узким молекулярно-весовым распределением полидиеновых блоков и ПНС, которые находятся в стеклообразном состоянии и образуют ниже температуры стеклования полистирола (80—85°) узлы многомерной пространственной сетки. Оптимальными высокозластическими и прочностными свойствами обладают трехблочные блок-сополимеры строения СИС, содержащие 25—35% связанного стирола. Однако эти блок-сополимеры имеют и существенные недостатки. При температуре выше 60° вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия между полистирольными блоками происходит распад ПНС, сопровождающийся резким понижением прочности и эластичности блок-сополимера. Блок-сополимеры набухают и растворяются во многих органических растворителях. При переработке прессованием или литьем под давлением изделия требуют охлаждения под давлением. Эти недостатки резко ограничивают практическую ценность и области применения блок-сополимеров.

С целью выяснения влияния химических поперечных связей на свойства вулканизатов и устранения отмеченных выше недостатков мы изучали серную вулканизацию блок-сополимеров стирола и изопрена в присутствии ускорителей вулканизации — дифенилгуанидина (ДФГ), тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) и ди-(2-бензотиазолил)дисульфида (альтакса).

В настоящей статье приведены данные о свойствах вулканизатов, полученных в присутствии первых двух ускорителей вулканизации.

Экспериментальная часть и результаты

Для исследования был взят трехблочный сополимер строения СИС, имеющий следующие характеристики: содержание связанного стирола, определенное методом ИК-спектроскопии, 26%, содержание *cis*-1,4-звеньев в полизопреновой части — 73%, характеристическая вязкость — 1,1, сопротивление разрыву — 351 кГ/см², относительное удлинение — 1000%, остаточное удлинение — 15%, эластичность по отскоку — 51%. Блок-сополимер растворим в бензоле, толуоле, CCl₄, ограниченно набухает с образованием геля в *n*-гептане и *n*-гексане. Сополимер направлен неокрашивающими стабилизаторами — ионолом (0,04%) и продуктом НГ-2246 (0,42%).

Смеси готовили таким образом, чтобы на 100 вес.ч. сополимера приходилось от 1 до 2,5 вес.ч. серы, 5 цинковых беллив, 2 стеариновой кислоты или 1,5 ДФГ, или 0,7 вес.ч. ТМТД.

Смеси готовили на лабораторных вальцах 320 × 160 при температуре валков 60—70°; вулканизацию пластин толщиной 1 мм проводили в вулканизационном прессе с

электрообогревом 143, 155, 165 и 175° в течение 5—90 мин. Физико-механические показатели вулканизатов блок-сополимеров определяли по стандартным методикам.

Данные об изменении напряжения при 300% удлинения, сопротивления разрыву и относительного удлинения вулканизатов с ДФГ, полученных при температуре вулканизации 143 ± 1 , приведены на рис. 1, А.

Напряжение при 300% удлинения у невулканизированного блок-сополимера мало по абсолютной величине и возрастает незначительно с течением времени нагревания в прессе. Напряжение при 300%-ном удлинении у вулканизатов, содержащих 1,0 вес. ч. серы, изменяется по кривой с максимумом, уменьшаясь с увеличением времени вулканизации.

Из полученных нами данных (не приведенных в настоящей статье) следует, что с увеличением дозировки ДФГ от 1,0 до 2,5 вес. ч. (при дозировке серы 1,0 вес. ч.) значение максимума возрастает по абсолютной величине и сдвигается влево. При дозировках серы 1,5 и 2,5 вес. ч. наблюдается монотонное увеличение напряжения.

Из рис. 1, А (а, б) видно, что сопротивление разрыву и относительное удлинение невулканизированного блок-сополимера с увеличением времени нагревания в прессе монотонно возрастают. Сопротивление разрыву и относительное удлинение вулканизатов со временем вулканизации, наоборот, понижаются, причем тем сильнее, чем выше дозировка серы. При дозировке серы 1,0 вес. ч. изменения сопротивления разрыву и относительного удлинения происходят по кривым с минимумом.

Характер изменения физико-механических показателей хорошо коррелирует с кинетикой набухания вулканизатов блок-сополимера в толуоле (рис. 2).

Из рис. 2, а видно, что равновесная степень набухания вулканизатов, содержащих 1 вес. ч. серы, резко понижается, проходит через минимум и затем возрастает. С увеличением содержания серы равновесная степень набухания понижается более резко и монотонно.

Содержание свободной серы уменьшается с увеличением времени вулканизации. Плотность поперечных связей в чистых блок-сополимерах и их вулканизатах, определенная методом набухания в *n*-гексане и толуоле и рассчитанная по уравнению Флори — Ренера [5, 6], представлена в таблице.

Эффективная плотность поперечных связей в чистых и вулканизованных блок-сополимерах СИС-30

Время вулканизации, мин.	Чистый блок-сополимер СИС-30	Эффективная плотность поперечных связей $D_{\text{эфф}} \cdot 10^{19}$				
		Вулканизаты с добавками (вес. ч.)				
		1,0 серы + + 0,7 ТМТД	2,5 серы + + 0,7 ТМТД	1,0 серы + + 2,0 ДФГ	2,5 серы + + 2,0 ДФГ	Физическая смесь СИС 2,5 серы + + 0,7 ТМТД
<i>n</i> -Гексан						
10	0,6	4,0	6,0	2,9	4,3	3,9
30	0,6	6,0	8,4	5,0	8,0	5,6
60	0,6	4,0	7,4	3,8	7,0	3,7
Толуол						
10	—	0,4	0,8	0,2	0,7	1,4
30	—	0,7	1,2	0,6	1,1	4,8
60	—	0,5	0,9	0,3	0,8	3,4

Данные об изменении напряжения при 300%-ном удлинении, сопротивления разрыву и относительного удлинения вулканизатов блок-сополимеров, полученных в присутствии ТМТД при 143 ± 1 °, приведены на рис. 1, Б. Напряжение при 300%-ном удлинении резко возрастает и по-

достижении оптимума приобретает постоянное значение. Абсолютное значение напряжения тем больше, чем выше дозировка серы. При дозировке серы 2,5 вес. ч. наблюдается некоторое понижение напряжения, характеризующее появление реверсии. Сопротивление разрыву и относительное удлинение вулканизатов со временем вулканизации блок-сополимера уменьшаются, причем тем значительней, чем выше дозировка серы.

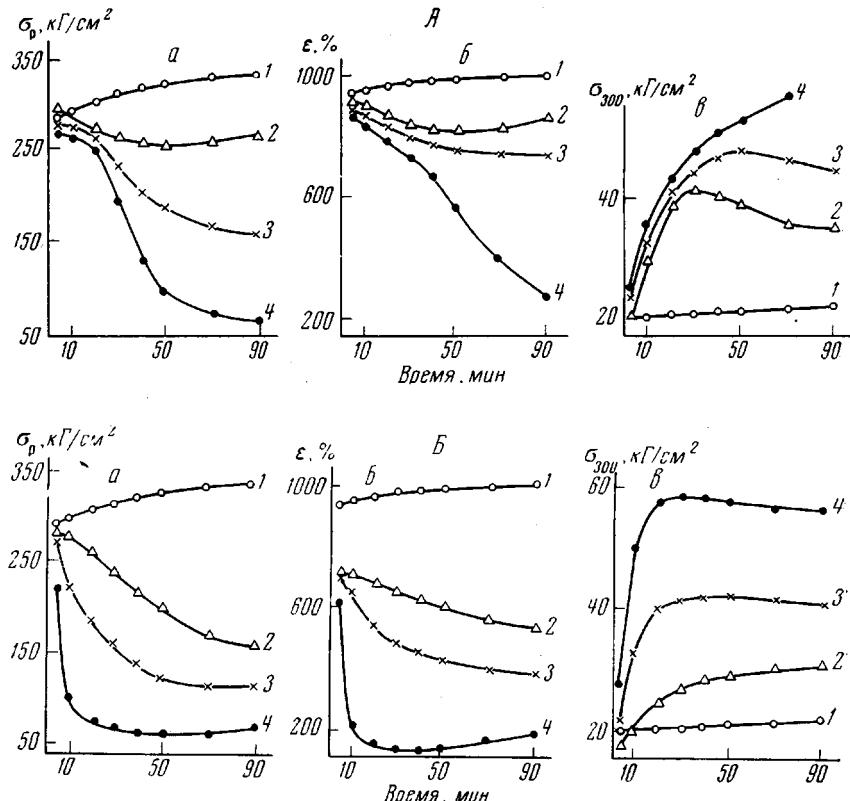


Рис. 1. Зависимость сопротивления разрыву σ_0 (а), относительного удлинения ϵ (б) и напряжения при 300%-ном удлинении σ_{300} (в) от времени вулканизации и дозировок вулканизующего агента:

А: 1 — чистый СИС; 2—4 — с добавками 1,5 вес. ч. ДФГ и 1 (2), 1,5 (3) и 2,5 вес. ч. серы (4); Б: 1 — чистый СИС, 2—4 — с добавками 0,7 вес. ч. ТМТД и 1 (2), 1,5 (3) и 2,5 вес. ч. серы (4)

Данные по кинетике набухания, приведенные на рис. 2, б, хорошо согласуются с физико-механическими показателями. Равновесная степень набухания резко уменьшается в начальный период вулканизации и с течением времени возрастает, также указывая на протекание реверсии. Содержание свободной серы в вулканизатах монотонно уменьшается.

Данные по влиянию температуры вулканизации на сопротивление разрыву, относительное удлинение и напряжение при 300%-ном удлинении вулканизатов блок-сополимеров, полученных в присутствии 1,5 вес. ч. ДФГ и 1 вес. ч. серы (по приведенному выше рецепту), представлены на рис. 3, А.

С повышением температуры и увеличением времени вулканизации сопротивление разрыву и напряжение при растяжении уменьшаются и тем быстрее, чем выше температура вулканизации. С повышением времени вулканизации от 15 до 90 мин. при температурах вулканизации 165 и 175° наблюдается значительное уменьшение сопротивления разры-

ву, а при 143 и 155° эти изменения незначительны. Относительное удлинение мало изменяется от температуры вулканизации (рис. 3, Б, б).

На рис. 3, Б представлены данные по влиянию температуры и времени вулканизации на сопротивление разрыву, относительное удлинение и напряжение при растяжении вулканизатов с ТМТД (0,7 вес. ч.) и серой (1 вес. ч.), полученных по приведенной выше рецептуре. Как видно, сопротивление разрыву с повышением температуры вулканизации быстро

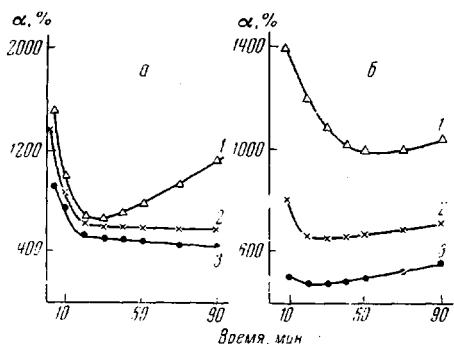


Рис. 2. Зависимость максимального набухания в толуоле (а) серных вулканизатов блок-сополимера от времени вулканизации и дозировок вулканизующего агента
Добавки (вес.ч.): а — 1,5 ДФГ и 1 (1), 1,5 (2) и 2,5 (3) серы; б — 0,7 ТМТД и 1 (1), 1,5 (2) и 2,5 (3) серы

уменьшается в интервале времени вулканизации от 5 до 15 мин. С увеличением времени вулканизации наблюдается повышение сопротивления разрыву и уменьшение напряжения при растяжении с повышением температуры; относительное удлинение увеличивается. С повышением дозировок серы и ускорителя (данные не представлены в статье) эти изменения протекают значительно быстрее с ростом температуры вулканизации.

Обсуждение результатов

Полученные в работе экспериментальные данные показывают, что вулканизация блок-сополимера строения СИС серой в присутствии ускорителей ДФГ и ТМТД отличается рядом особенностей. При нагревании в прессе сырого блок-сополимера в течение от 5 до 90 мин. при 150° наблюдается небольшое монотонное увеличение напряжения при 300% удлинения, сопротивления разрыву и относительного удлинения. По нашему мнению, это обусловлено протеканием медленных релаксационных процессов упорядочения структуры блок-сополимера, отвечающей образованию статистически наиболее вероятных конформаций полизопреновых блоков и обеспечивающей более равномерное распределение напряжений по изопреновым цепям. Протекание таких процессов возможно при температуре выше температуры стеклования T_c полистирола.

При вулканизации блок-сополимера серой в присутствии ускорителей образование пространственной сетки химических поперечных связей происходит только за счет реакции сшивания полизопреновых блоков. Полистирольные блоки химическими поперечными связями при этом не связываются. Возникновение и увеличение числа поперечных химических связей подтверждается возрастанием напряжения при удлинении и уменьшением равновесной степени набухания в толуоле с увеличением степени вулканизации.

При содержании серы 1 вес. ч. и ДФГ от 1 до 2,5 вес. ч. весьма отчетливо проявляется явление реверсии, хотя количество свободной серы при этом уменьшается. Это объяснено нами тем, что избыточное относительно оптимальной дозировки количество ДФГ вызывает распад образовавшихся в начальный период вулканизации полисульфидных поперечных связей и перегруппировку их во внутримолекулярные серные связи. Последнее подтверждает также увеличение равновесной степени набуха-

ния вулканизатов со временем. Характерной особенностью вулканизации блок-сополимера является то, что сопротивление разрыву вулканизатов изменяется по кривой, обратной изменению этого показателя при вулканизации полизопренового каучука. Если сопротивление разрыву при вулканизации полизопренового каучука возрастает, то при вулканизации блок-сополимера с увеличением степени вулканизации оно уменьшается, причем тем выше степень вулканизации. Это явление объяс-

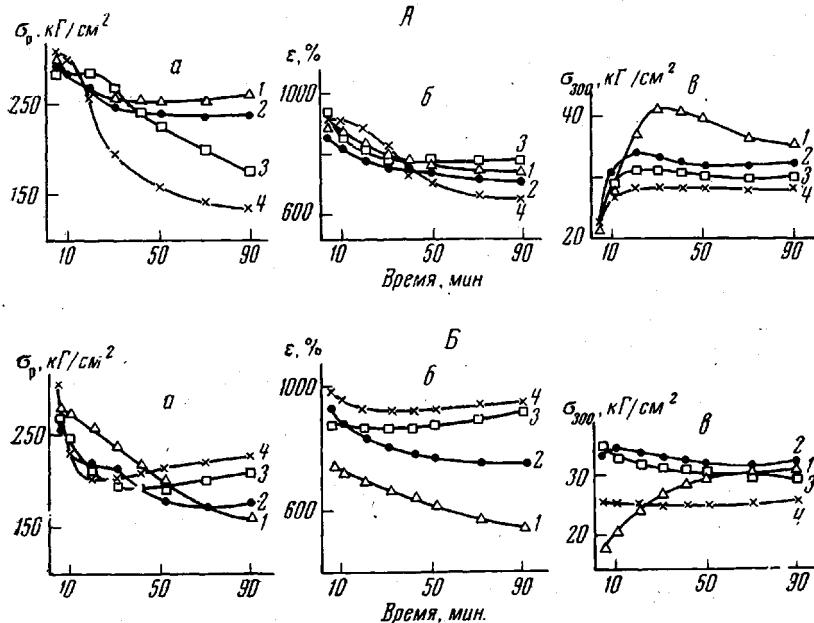


Рис. 3. Зависимость σ_0 (а), ε (б) и σ_{300} (в) от температуры и времени вулканизации:

1 — 143; 2 — 155; 3 — 165; 4 — 175°. А — композиция на основе СИС: 1,0 вес. ч. серы и 1,5 вес. ч. ДФГ, Б — композиции на основе СИС: 1,0 вес. ч. серы и 0,7 вес. ч. ТМТД

нено нами следующим образом. При температурах 143—175°, т. е. значительно выше T_c полистирола, силы межмолекулярного взаимодействия между полистирольными блоками сильно ослаблены и вследствие теплового движения ПНС дезагрегируются. В таких условиях серные химические поперечные связи, образующиеся вблизи концов полистирольных блоков, будут препятствовать их агрегации и плотной упаковке при охлаждении вулканизата. Поэтому вновь образовавшиеся ПНС в вулканизованных блок-сополимерах становятся весьма рыхлыми и частично разрушенными. С увеличением степени вулканизации происходит постепенное превращение сетки с многомерными узлами из ПНС в сетку с серными химическими поперечными связями, характерную для ненаполненного вулканизата каучука. Протекание этого процесса с повышением степени вулканизации блок-сополимера ведет к уменьшению сопротивления разрыву и увеличению остаточного удлинения. С повышением температуры скорость вулканизации увеличивается, что приводит к более резкому понижению сопротивления разрыву.

Сравнение изменений механических показателей чистого блок-сополимера и его вулканизатов показывает, что явление реверсии при длительном нагревании чистого блок-сополимера не наблюдается. Оно имеет место только у вулканизатов и тем заметнее, чем выше содержание серы и температура вулканизации. Это дает основание считать, что в принятых условиях вулканизации явление реверсии происходит только за счет

распада поперечных серных связей, что способствует восстановлению ПНС и увеличению прочности вулканизатов блок-сополимеров. Подтверждением этому служат и данные по изменению эффективной концентрации химических поперечных связей со временем вулканизации.

Выводы

1. Изучена кинетика серной вулканизации блок-сополимера строения стирол — изопрен — стирол в присутствии дифенилгуанидина и тетраметилтиурамдисульфида. Показано, что с увеличением степени вулканизации сопротивление разрыву вулканизатов резко понижается.

2. Высказано предположение о механизме изменения структуры блок-сополимера при его вулканизации, сущность которого сводится к тому, что образование химических поперечных связей ведет к разрушению полистирольных надмолекулярных структур. При этом разрушается многослойная сетка блок-сополимера и равномерное распределение напряжений по полизопреновым цепям, что ведет к падению сопротивления разрыву.

3. Показано, что с повышением температуры скорость вулканизации возрастает. Это приводит к более быстрому понижению механических показателей.

4. Отмечено, что при серной вулканизации наблюдается явление реверсии, которое вызывается, в основном, распадом серных поперечных связей.

5. Установлено, что серная вулканизация позволяет изготавливать изделия методами прессования и литья под давлением на основе блок-сополимеров без последующего охлаждения под давлением и значительно улучшает их технические свойства.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
8 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Богаевский, В. Ф. Черникова, М. С. Горьковская, Каучук и резина, 1970, № 5, 6.
2. R. Zelinski, C. Childers, Rubber Chem. and Technol., 41, 161, 1968.
3. J. Becher, F. Marker, L. Bradford, R. D. Aggerwal, J. Polymer Sci., C26, 117, 1969.
4. L. Bohn, Rubber Chem. and Technol., 41, 495, 1968.
5. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 18, 108, 1943.
6. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1965, № 4, 42.

ON THE SULFUR VULCANIZATION OF THE BLOCK COPOLYMERS OF ISOPRENE AND STYRENE

A. D. Slukin, V. V. Neskoromnyi

Summary

The effect of sulfur vulcanization on the properties of the three-block block copolymer of isoprene and styrene with total bound styrene content 25% has been investigated. The changes of the physical and mechanical properties of this copolymer and the kinetics of sulfur addition and swelling of vulcanizates have been studied as affected by the kind of the vulcanizing system used and the curing conditions. The high strength properties of cured block copolymers depend on the concentration and ratio of physical and chemical cross-links. The optimum content of sulfur and accelerators has been determined as well as the curing conditions.