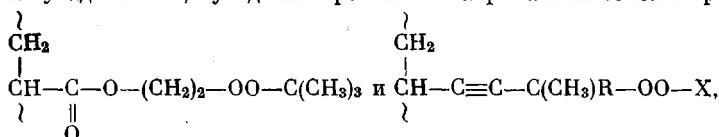


УДК 541.64:542.952

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА САМОСТРУКТУРИРОВАНИЯ
ПЕРОКСИДАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

***Л. С. Чумко, Б. Л. Рублев, Т. И. Юрженко,
А. В. Крутъ, Н. М. Гриненко***

Исследован процесс термического самоструктурирования пероксидатных бутадиеновых, бутадиенстирольных и акрилатных сополимеров



где R = CH₃, C₆H₅; X = H, CH₃, C(CH₃)₃.

Методом набухания изучена кинетика структурирования пероксидатных каучуков, а методом газожидкостной хроматографии — состав и кинетика образования продуктов реакции вулканизации. Предложен механизм самоструктурирования пероксидатных сополимеров.

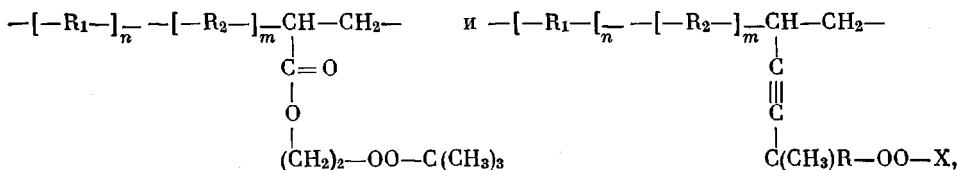
Пероксидатные каучуки (ПК) представляют собой сополимеры, содержащие в макромолекулах перекисные группы [1—5]. Эти каучуки получают сополимеризацией перекисных мономеров (ПМ) с диеновыми и винильными мономерами или их смесями.

Отличительной особенностью ПК является то, что структурирование самого каучука и его наполненных резиновых смесей происходит за счет перекисных групп, расположенных в боковых цепях макромолекул, с получением бессерных резин с высокими физико-механическими свойствами [1, 2, 4].

Цель данной работы — изучение процесса самоструктурирования некоторых ПК и механизма образования пространственной сетки.

Экспериментальная часть

Для исследований были синтезированы ПК общей формулы



где R₁ и R₂ — бутадиеновые звенья в положении 1, 2 и 1, 4 (бутадиеновые полимеры); R₁ — бутадиеновые, R₂ — стирольные звенья (бутадиенстирольные сополимеры) или R₁ — бутилакрилатные или этилметакрилатные, а R₂ — акрилонитрильные звенья (акрилатные сополимеры); R = CH₃, C₆H₅; X = H, CH₃, C(CH₃)₃.

Сополимеризацией ПМ (в количестве 2,0; 3,5; 5,0; 7,5 и 30,0 вес.%) с бутадиеном-1,3 (70,0—95,0 вес.%) или со смесью бутадиен (60,0—65,0 вес.%) + стирол (10,0—30,0 вес.%) получены ненасыщенные ПК: бутадиеновые (СКДЭ-П), бутадиенстирольные (СКС-10-П и СКС-30-П), а со смесью бутилакрилат или этилметакрилат (58,0—88,0 вес.%) + акрилонитрил (12,0 вес.%) — насыщенные пероксидатные сополимеры:

бутилакрилатные (БА-П) и этилметакрилатные (ЭМА-П)*. В качестве ПМ были выбраны 2-акрилатэтил-трет.бутилперекись (ПМ-I) и алканалкилперекиси различного строения: метилдиметилвинилэтинилметилперекись (ПМ-II); диметилвинилиэтинилметил — (ПМ-III) и метилфенилвинилэтинилметил-трет.бутилперекись (ПМ-IV).

Ненасыщенные пероксидатные сополимеры дважды переосаждали этиловым спиртом из их растворов в бензоле, а насыщенные — водой из раствора в ацетоне и сушили при 70—80°/400—300 м.м.

Структурирование сополимеров проводили при 100—180° и различном времени в вулканизационном прессе под давлением 120—130 атм. Концентрацию образующихся поперечных связей N_c в вулканизатах изучали методом набухания [6—10]. Равновесную степень набухания Q определяли в *m*-ксилоле при 20° после выдержки образцов в течение 48 час. [7, 8]. Густоту вулканизационной сетки (степень структурирования) оценивали величиной, обратной пределу набухания ($1/Q$) [11].

Физико-механические свойства саженаполненных резин из ПК изучали при стандартном составе резиновой смеси [2, 4].

Для характеристики продуктов распада структурирование пероксидатных сополимеров проводили при тех же температурах в запаянных и в герметически закрытых ампулах в атмосфере аргона. Образующиеся газообразные продукты реакции собирали в специальных камерах, а жидкие — экстрагировали из вулканизатов толуолом. Состав смеси компонентов исследовали методом ГЖХ [12] на лабораторном аналитическом хроматографе ХЛ-6. В качестве неподвижной фазы для разделения смеси применяли полистиленгликольадипат (15%),

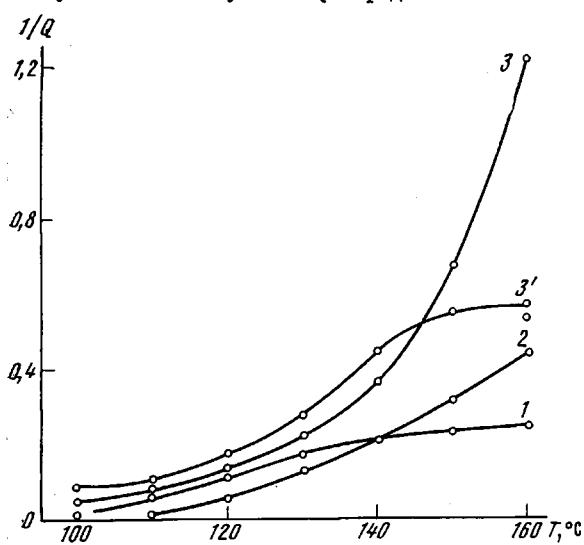


Рис. 1. Степень структурирования образцов ненаполненного (1—3) и наполненного (3') ПК СКС-30-П, содержащего 2% ПМ-I (1), 2 (2) и 7,5% ПМ-III (3, 3')

нанесенный на ТЭК с размером частиц 0,25—0,50 м.м. Смеси хроматографировали на колонке с диаметром 0,4 см, длиной 610 см (для газов) и 355 см (для жидкостей). Количественный расчет хроматограмм проводили по площадям пиков с учетом коэффициентов чувствительности.

Результаты и их обсуждение

Температурные условия процесса структурирования пероксидатных сополимеров определяются термической устойчивостью перекисных связей, которая, в свою очередь, зависит от типа и строения ПМ. Так, структурирование пероксидатного бутадиенстирольного каучука (рис. 1) с ПМ-I наступает при более низкой температуре (95—97°), чем с ПМ-III (105—108°). Сдвиг процесса структурирования каучука с ПМ-III в сторону более высоких температур согласуется с его повышенной термической устойчивостью.

При сравнимых исходных концентрациях перекисей в полимеризуемой смеси густота пространственной сетки каучука с ПМ-III значительно выше (в 1,5—1,8 раза), чем с ПМ-I. Это согласуется с полученными ранее данными [5] и связано с тем, что более активный ПМ-III входит в макромолекулярную цепь при сополимеризации в большем количестве по сравнению с ПМ-I.

Как видно из рис. 1—3, $1/Q$ и N_c возрастают с повышением содержания ПМ в сополимере, температурой и временем вулканизации. Максимальная степень структурирования достигается при 170°, что указывает

* В дальнейшем изложении содержание ПМ в сополимере указано цифрой, стоящей после сокращенного обозначения полимера.

на полное разложение перекисных групп при данной температуре. Кривые структурирования имеют ярко выраженный S-образный характер, причем максимальная скорость процесса наблюдается в пределах 110°—150° для каучука с ПМ-I и 120—155° — с ПМ-III.

Характер кинетических кривых вулканизации при 140° (рис. 2) показывает, что процесс структурирования после небольшого индукционного периода протекает с максимальной скоростью в интервале 10—25 мин., достигая максимума при 30—35 мин. В дальнейшем происходит некоторое

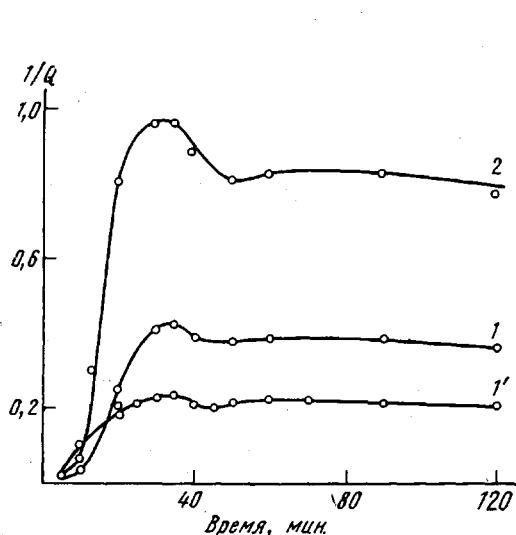


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика структурирования ненаполненного (1, 2) и наполненного (1') ПК СКС-30-П с 2,0 (1, 1') и 5% ПМ-III (2)

Рис. 3. Зависимость сопротивления разрыву f_z (1—3) и количества поперечных связей $N_c \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ (1'—3') пероксидатных резин от температуры вулканизации ПК СКС-30-П с 2,0 (1, 1') и 3,5% ПМ-III (2, 2') и 3,5% ПМ-I (3, 3')

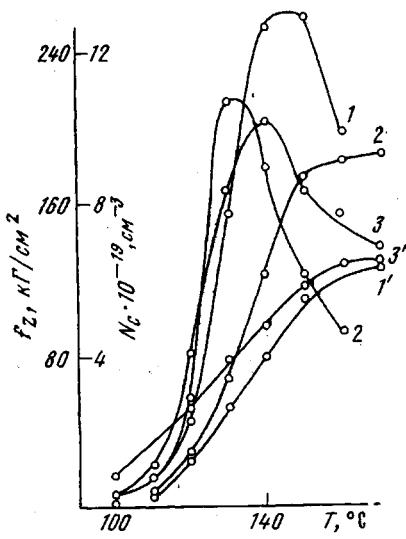


Рис. 3

снижение $1/Q$, по-видимому, вследствие протекания незначительных деструкционных процессов на глубоких стадиях вулканизации, причем данные процессы выражаются более резко при повышенных концентрациях ПМ. В наполненных пероксидатных бутадиенстирольных вулканизатах наблюдается снижение степени структурирования, что связано с неэффективным расходованием перекисных групп в присутствии ингредиентов резиновой смеси, в основном наполнителя и антиоксиданта. Например, введение 50 вес. ч. канальной сажи в пероксидатный каучук снижает $1/Q$ на 40—50%. Это объясняется связыванием перекисных свободных радикалов активными центрами на поверхности сажи, а также возможным гетеролитическим разложением полиперекиси по ионному механизму в присутствии кислого наполнителя — канальной сажи ($\text{pH} \sim 3,5$) [13].

Интересно отметить, что при низких температурах (90—100°) степень спшивания наполненных (рис. 1) вулканизатов выше, чем ненаполненных, что, видимо, объясняется межмолекулярным взаимодействием в системе каучук — сажа [8].

Как видно из рис. 4, антиоксидант — фенил- β -нафтиламин — также заметно снижает густоту пространственной сетки, хотя его эффективность при этом падает с концентрацией. Это связано с наличием в антиоксиданте подвижного атома водорода, способного реагировать с перекисными свободными радикалами, образующимися в процессе вулканизации.

Максимальная прочность пероксидатных резин наблюдается (рис. 3) при оптимальной $N_{c_{\text{опт}}} = 3,8-5,5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-3}$, независимо от природы ПМ. Однако $N_{c_{\text{опт}}}$ при сравнимом содержании ПМ в смеси достигается в каучуке с ПМ-I при 140° , а с ПМ-III при 146° , что согласуется с их термической устойчивостью. Повышение концентрации ПМ-III в каучуке с 2,0 до 3,5% также сдвигает максимум прочности в сторону более низких температур — с 146 до 132° , что объясняется увеличением при этом кон-

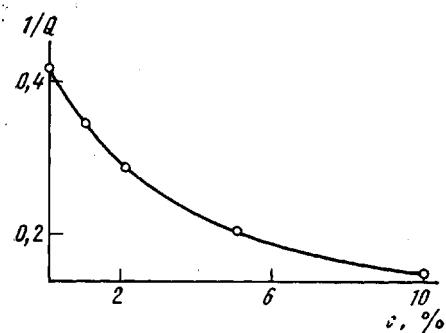


Рис. 4

Рис. 4. Изменение степени структурирования ПК СКС-30-П-2 от концентрации антиоксианта

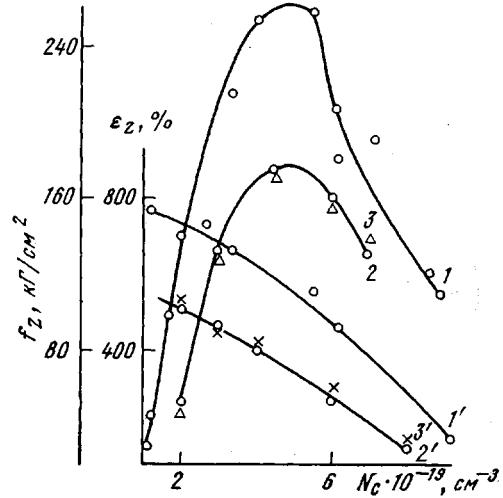


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость f_z (1—3) и относительного удлинения ϵ (1'—3') «пероксидатных» резин от концентрации попаречных связей (1, 1'), «неперекисных» вулканизованных ДКП (2, 2') и ПМ-III (3, 3')

центрации свободных радикалов, а следовательно, и образованием большего количества попаречных связей.

Кроме того, результаты исследований показали [1, 2, 4], что при введении ПМ в каучук путем сополимеризации получаются бессерные резины со значительно большей прочностью ($220-260 \text{ кГ/см}^2$), чем при введении их (175 кГ/см^2) или дикумилперекиси (ДКП) в резиновые смеси на вальцах. Таким образом, способ предварительного введения перекисных групп в макромолекулы каучука на стадии сополимеризации более эффективен. Это обусловлено, по-видимому, несколькими причинами: образованием в пероксидатных вулканизатах по сравнению с обычными перекисными резинами попаречных связей новых типов; связью фрагментов ПМ, ответственных за образование попаречных связей, одним концом с макромолекулой каучука до начала структурирования; более равномерным распределением попаречных связей в пространственной сетке вулканизата вследствие более регулярного распределения перекисных групп в полимере.

В работах [14, 15] показано, что с увеличением длины попаречной связи прочность вулканизатов возрастает.

Применяя данный метод, мы изучили зависимость некоторых физико-механических свойств от концентрации попаречных связей в резинах на основе пероксидатного бутадиенстирольного каучука с 2,0% ПМ-III и неперекисного, вулканизованного 2% ДКП и 3% ПМ-III, введенного в резиновую смесь на вальцах.

Как видно из рис. 5, при сравнимой концентрации попаречных связей прочность и относительное удлинение резин из ПК намного выше, чем резин из неперекисного каучука, вулканизованного ДКП и ПМ-III. Исходя из положения, что при вулканизации каучуков низкомолекулярными перекисями, вводимыми в резиновые смеси механо-химическим спосо-

бом, образуются в основном прочные и короткие связи $C-C$ [13], можно предположить, что в ПК образуются более длинные и гибкие поперечные связи.

Для выяснения природы и длины поперечных связей было изучено структурирование перекисно-функциональных сополимеров методом

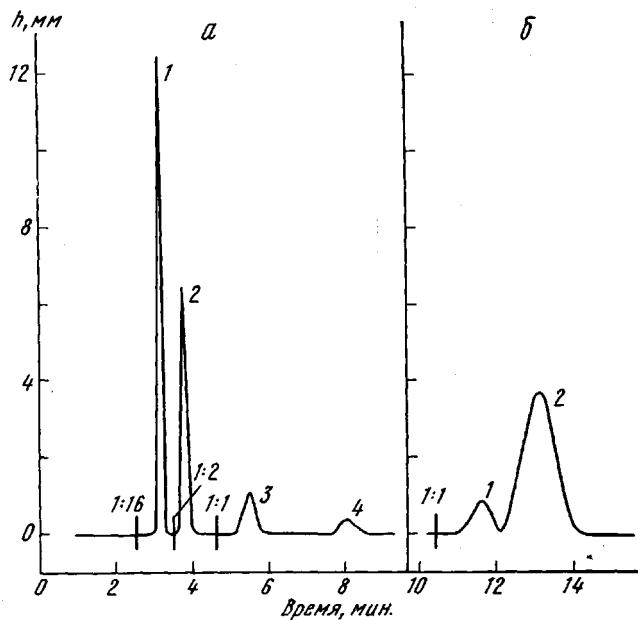


Рис. 6. Хроматограммы продуктов структурирования пероксидатных сополимеров:

а — газы: 1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — н-бутан; б — жидкости: 1 — ацетон, 2 — трет.бутилкарбинол

ГЖХ. Вначале исследовали структурирование пероксидатных сополимеров на основе более термически устойчивого дитретичного ПМ-III при 120–150 и 160–180°. Для сравнения был проведен распад чистого ПМ-III в конденсированной фазе при 100–165° (рис. 6, табл. 1).

Как видно из полученных данных, состав продуктов термического структурирования пероксидатных сополимеров в твердой фазе в основном определяется наличием фрагментов ПМ в сополимере и в меньшей степени природой самого сополимера, что указывает на постоянство механизма реакции сшивания для исследованных типов пероксидатных сополимеров.

Основными продуктами термического распада чистого ПМ и пероксидатных сополимеров при 120–150° являются метан, этан, трет.бутилкарбинол и ацетон. При 160–180° происходят дальнейшие свободно-радикальные и деструкционные процессы, приводящие к образованию дополнительно пропана, н-бутана и бутадиена-1,3 в диеновых сополимерах. Выделить последние продукты в чистом ПМ не удалось, так как при повышенных температурах наблюдается бурное разложение перекиси (характер взрыва).

На основании идентифицированных продуктов разложения можно предложить механизм структурирования сополимеров перекисными группами, предварительно введенными в боковые цепи макромолекул на стадии сополимеризации.

Известно [13, 16], что вулканизация каучуков органическими перекисями является свободно-радикальным процессом, который сопровож-

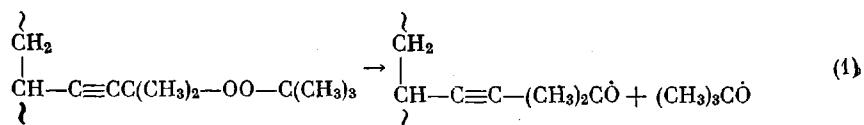
Таблица 1

Состав компонентов, образующихся в процессе структурирования пероксидатных сополимеров

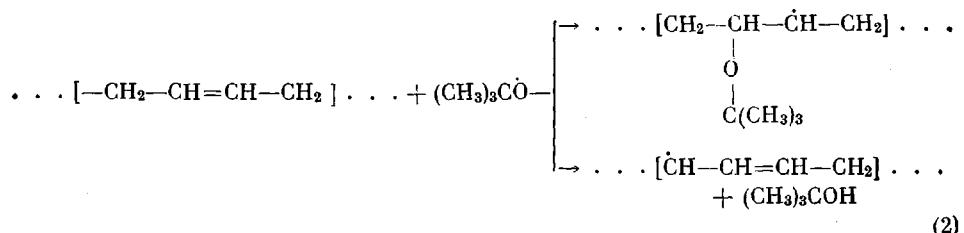
| Компоненты | ПМ-III | СКДЭ-П-7,5 | СКС-30-П-7,5 | БА-П-10 | | ЭМА-П-30 | | |
|---------------------|-----------------|-------------|--------------|-------------|---------|-------------|-------------|-------------|
| | температура, °C | | | | | | | |
| | 100— 165 | 120— 150 | 160— 180 | 120— 150 | 160—180 | 120— 150 | 160— 180 | 160— 180 |
| Метан | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Этан | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Пропан | — | — | + | — | + | + | + | — |
| н-Бутан | — | — | + | — | Следы | + | — | + |
| Бутадиен-1,3 | — | — | + | — | + | — | — | — |
| Ацетон | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Трет. бутилкарбинол | + | + | + | + | + | + | + | + |

П р и м е ч а н и е. + — соединение, идентифицированное в продуктах распада; — — соединение не обнаружено.

дается рекомбинацией макромолекулярных радикалов с образованием поперечных углерод-углеродных связей. Следует полагать, что в исследуемых в настоящей работе пероксидатных сополимерах структурирование (вулканизация) носит также свободно-радикальный характер и, очевидно, начинается с разрыва перекисной связи при термическом гомолитическом распаде полиперекиси с образованием макрооксирадикалов и трет.бутилоксирадикалов по схеме

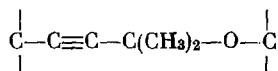


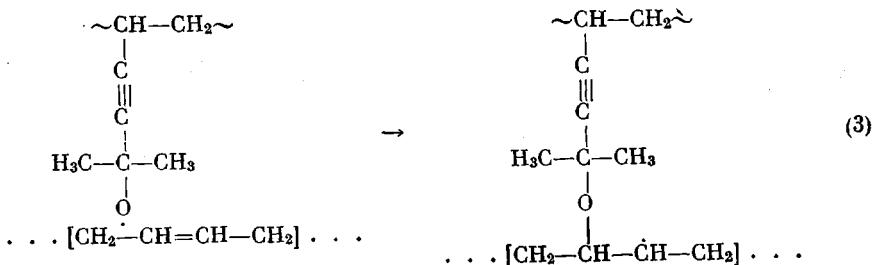
Оксирадикалы могут раскрывать двойные связи или отрывать атомы водорода от α -метиленовых С-атомов в диеновых каучуках или от третичных С-атомов в акрилатных сополимерах с образованием поли- и трет.бутилового спиртов и полимерных радикалов



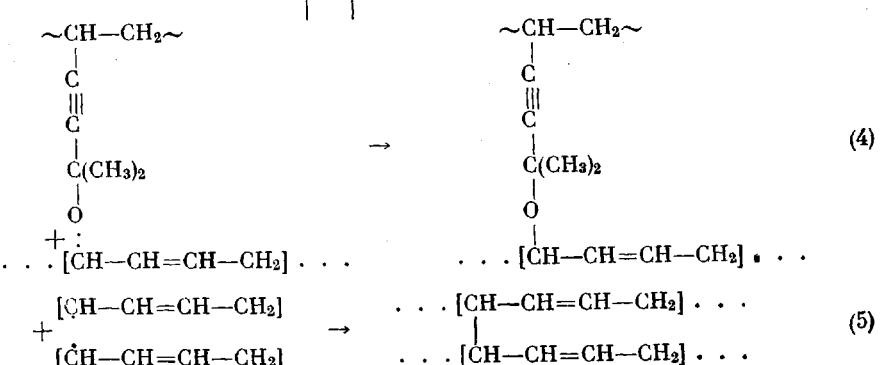
Наличие в продуктах структурирования пероксидатных сополимеров трет.бутилкарбинола указывает на то, что начальная стадия распада (реакции (1) и (2)) характерна как для ненасыщенных, так и для насыщенных сополимеров, содержащих перекисные группы.

В дальнейшем макрорадикалы, раскрывая двойную связь полимера, будут образовывать поперечные углерод-кислородные связи.

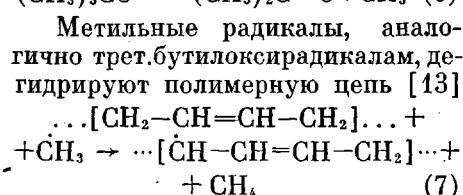




При рекомбинации макрорадикалов и полимерных радикалов могут образовываться цепочечные и C—C-связи



Согласно литературным данным [17, 18], оксирадикалы обнаруживают тенденцию к дальнейшему разложению. Так, трет.бутилоксиродикал распадается с образованием ацетона и метильного радикала



Реакции (6) и (7) имеют место и в нашем случае, на что указывает присутствие в продуктах распада ПК ацетона и метана.

Известно [13], что при перекисной вулканизации отношение кетон: спирт является мерой способности трет.бутилокси- и метильных радикалов акцептировать атом водорода полимерной цепи, причем влияние метильных радикалов в этой реакции тем больше, чем труднее отрывается атом водорода от полимеров.

Рассчитанные по хроматограммам отношения количеств ацетона к спирту для непредельных пероксидатных каучуков СКДЭ-П-7,5 и СКС-30-П-7,5 при 140–150° равны 0,19–0,22 и 0,16–0,25 соответственно. Приведенные значения близки к литературным данным [13] и указывают на равную активность α -метиленовых групп для обоих типов полимеров в отношении отрыва атома водорода трет.бутилоксирадикалами. Насыщен-

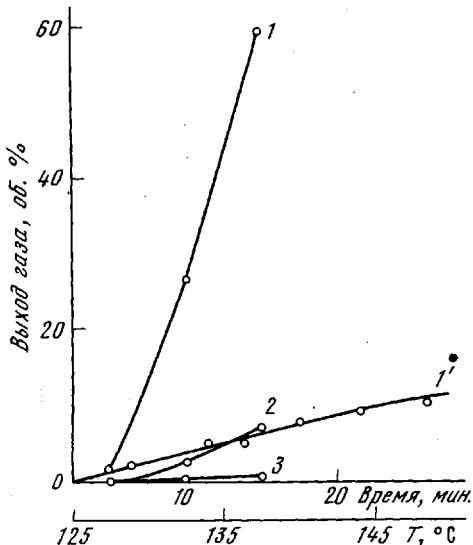


Рис. 7. Содержание газов в продуктах распада ПК СКС-10-П-30 при 160 (1-3) и 125-150° (1'): 1, 1' — метан; 2 — этан и 3 — пропан

ные акрилатные сополимеры (БА-П-10) структурируются менее интенсивно: отношение ацетон:спирт = 0,80–0,92, что свидетельствует о меньшей активности атома водорода у третичного С-атома, а также и о некотором ингибирующем влиянии нитрильной группы [19]. Необходимо отметить также, что отношение ацетон:спирт значительно возрастает с температурой процесса, например в случае СКДЭ-П-7,5 с 0,22 при 140° до 0,30 при 170°, что, видимо, объясняется ускорением реакции разложения трет.бутилоксирадикалов при высоких температурах.

При исследовании чистого ПМ наблюдается одновременное протекание трех реакций: распада, полимеризации и структурирования. Найденные значения отношений ацетон:спирт 0,43 при 130° и 0,62 при 150° показывают, что лишь незначительная часть трет.бутилоксирадикалов отрывает атом водорода от мономера и образующегося полимера и что большая часть их разлагается с образованием метильных радикалов.

Метильные радикалы, помимо описанной выше реакции дегидрирования углеводородной цепи, способны к различным реакциям [17, 20]: рекомбинации с образованием этана и взаимодействия радикала с молекулой этана с образованием метана и этильных радикалов. При рекомбинации метильных и этильных радикалов выделяются пропан и бутан.

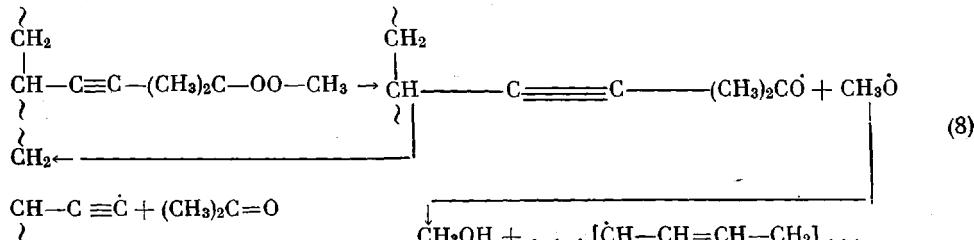
В продуктах структурирования пероксидатных сополимеров кроме метана были обнаружены также этан, пропан, *n*-бутан и изучены их количественные отношения в зависимости от условий процесса.

Из рис. 7 видно, что количество образующихся газов растет с температурой и временем структурирования. При низких температурах газовая смесь состоит исключительно из метана и этана. Повышение температуры до 160–170° способствует увеличению содержания метана ($E_{акт} = 10,4$ ккал) [17] и реакций рекомбинации с образованием пропана ($E_{акт} = 0$) и бутана ($E_{акт} = 2,0$ ккал) [20]. По процентному содержанию

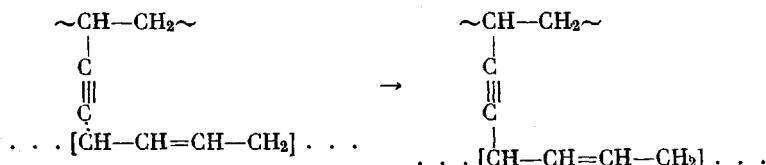
в смеси газы распределяются в следующем порядке: метан \gg этан $>$ пропан $>$ *n*-бутан, причем последний выделен в очень малых количествах. Незначительные количества бутадиена-1,3, обнаруженные в диеновых сополимерах, свидетельствуют о некоторой деструкции полимерной цепи под действием свободных радикалов при высоких температурах.

Макрооксирадикалы, как и трет.бутилоксирадикалы, по-видимому, также склонны к дальнейшим превращениям. Для выяснения данного вопроса нами был изучен процесс структурирования сополимера бутадиена-1,3 с ПМ-II и ПМ-IV, содержащими метильные и фенильные заместители у перекисной связи. Структурирование каучука ПМ-II проводили при 100–140°, а ПМ-IV – аналогично ПМ-III.

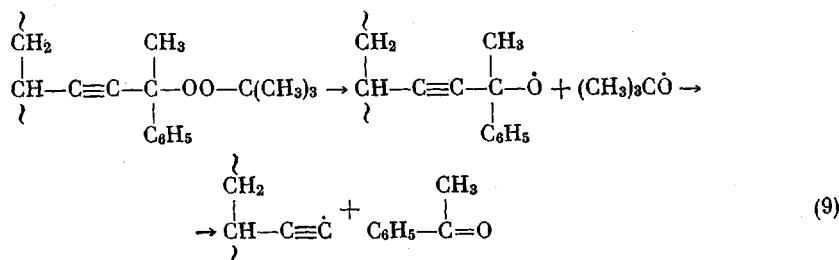
Как видно из табл. 2, образование метанола и ацетона в процессе структурирования ПК, содержащего ПМ-II, свидетельствует о протекании процесса по следующему механизму:



В дальнейшем наряду с вышеописанными реакциями (3)–(5) возможна рекомбинация полиэтинильного радикала с полимерным [21] по схеме

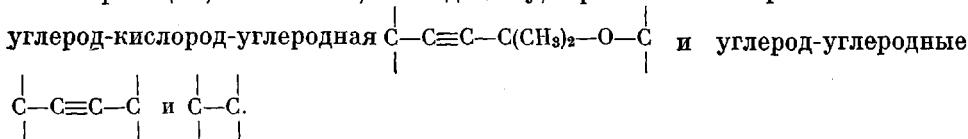


Образование при структурировании ПК, содержащих в макромолекулах ПМ-IV кроме трет.бутилового спирта и ацетона — ацетофенона, также указывает на протекание процесса вулканизации подобно реакции (8)



Из полученных данных можно предположить, что образование полиэтинильного радикала имеет место и при вулканизации каучуков с ПМ-III.

Следовательно, в процессе образования пространственной сетки пероксидными группами, предварительно введенными в полимер на стадии сополимеризации, возникают, по-видимому, три типа поперечных связей:



Тройная связь, вероятно, не участвует в процессе структурирования, что было установлено наличием последней в ИК-спектрах вулканизатов из ПК в области 2218 cm^{-1} [22].

Таким образом, данные ГЖХ подтверждают высказанное ранее нами на основании зависимости прочности от концентрации поперечных связей (рис. 5) предположение о наличии в пространственной сетке пероксидатных вулканизатов поперечных связей, различных по своей природе и длине, что, в свою очередь, обеспечивает высокие физико-механические свойства резин на основе ПК.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
27 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, Г. А. Блох, Каучук и резина, 1966, № 12, 6.
2. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, М. Р. Виленская, Каучук и резина, 1968, № 11, 5.
3. Л. С. Чуйко, Т. И. Юрженко, А. А. Киричек, Г. А. Петровская, Вестник ЛПИ, Химия и химич. технология, 1968, № 30, 73.
4. Л. С. Чуйко, Диссертация, 1969.
5. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, А. Н. Карпенко, Л. П. Мамчур, Высокомолек. соед., А13, 1669, 1971.
6. Р. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 1943, 521.
7. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
8. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1965, № 1, 39.
9. R. Flory, J. Chem. Phys., 18, 1949, 108.
10. C. Graus, Rubber World, 135, 254, 1956.

11. K. H u m m e l, G. K a i s e r, Kautschuk und Gummi, **16**, 1963, 426.
12. M. K a n a z a s c h i, Bull. Electrotechn. Lab., **27**, 166, 1963.
13. L. O. A m b e r g, W. D. W i l l i s, Research Center, Wilmington, 1959.
14. Б. А. А н ф и м о в, Б. А. Д о г а д к и н, Труды международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 232.
15. Б. А. Д о г а д к и н, Б. А. А н ф и м о в, Коллоидн. ж., **32**, 207, 1970.
16. K. H u m m e l, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **182**, 104, 1962.
17. Н. М. Э м а н у э ль, Д. Г. К н о р р е, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.
18. В. Г о ф м а н, Вулканизация и вулканизующие агенты, «Химия», 1968.
19. L. D. L o a n, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 2259, 1963.
20. К. Л е й д л е р, Кинетика органических реакций, «Мир», 1966.
21. H. A. M i l a s, J. T. N o l a g, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, 5826.
22. Л. С. Ч у й к о, Т. И. Ю р ж е н к о, А. А. К и р и ч е к, Л. П. М а м ч у р, Сб. статей ВХО им. Менделеева, 1970, № 1, 49.