

**ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВОПРОСОВ КИНЕТИКИ
ВУЛКАНИЗАЦИИ ЖИДКИХ ТИОКОЛОВ МЕТОДОМ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

***B. С. Минкин, В. Н. Ястребов, Т. З. Мухутдинова,
Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников***

Жидкие тиоколы способны в результате вулканизации превращаться в резиноподобную массу. Всевозрастающий масштаб промышленного применения жидких тиоколов для изготовления герметизирующих и антикоррозионных бензомаслостойких покрытий, замазок и других видов герметиков требует более полного изучения кинетики вулканизации и вулканизационных структур в зависимости от типа вулканизующего агента, наполнения и условий вулканизации.

Представлялось интересным изучить кинетику вулканизации жидкого тиокола различными вулканизирующими агентами методом ЯМР, так как другие химические и физические методы менее эффективны. Процесс вулканизации, влияющий на подвижность макромолекул, скажется и на изменении времени спин-спиновой релаксации T_2 . В настоящей работе исследовано влияние различных вулканизующих агентов и наполнителя на кинетику вулканизации жидких тиоколов, а также влияние температуры на данный процесс.

Экспериментальная часть

Время спин-спиновой релаксации жидких тиоколов в процессе вулканизации измеряли с помощью ядерного релаксометра методом спинового эха [1]. Для изучения были взяты следующие продукты.

Тиокол марки НВБ-2 с молекулярным весом по SH-группам — 1960; содержанием SH-групп — 3,37 вес.%; общей серы — 38,1%; зольностью 0,15% и вязкостью при 25°—73,5 μas ; сажа — марки ТМ-15; ускоритель вулканизации — дифенилгауанидин;

Рецепты вулканизации (вес. ч.)

Компоненты	Номера рецептур					
	1	2	3	4	5	6
Тиокол жидкий	100	100	100	100	100	100
Дифенилгауанидин	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Сажа ТМ-15	—	—	—	30	30	30
Паста № 9	16,65	—	—	16,65	—	—
Паста № 17	—	46,38	—	46,38	—	—
Na ₂ Cr ₂ O ₇ (раствор)	—	—	11,41	—	—	11,41

вулканизующие агенты: MnO₂ (в виде пасты № 9), PbO₂ (в виде пасты № 17), Na₂Cr₂O₇ (водный раствор). Необходимое количество вулканизующего агента рассчитывали по уравнениям реакций, исходя из стехиометрического соотношения компонентов и содержания SH-групп в тиоколе, с коэффициентом запаса 1,5.

Вулканизация жидких тиоколов происходит за счет окисления концевых SH-групп органическими и неорганическими окислителями с образованием дисульфидных связей [2, 3]. В полимерной цепи обычно имеются редкие боковые ответвления [4], при окислении которых образуются поперечные химические связи.

Все исследуемые образцы вулканизовали непосредственно в спектрометре. Исследования проводили при 20, 40 и 60°. Рецепты вулканизации приведены в таблице.

Результаты и их обсуждение

Из зависимости времени спин-спиновой релаксации от времени вулканизации (рис. 1) можно видеть, что T_2 для систем с различными вулканизирующими агентами изменяются по-разному, что зависит от активности последних.

Для всех температур изменение времени спин-спиновой релаксации заканчивается быстрее у систем, отверженных пастой № 17, затем следуют

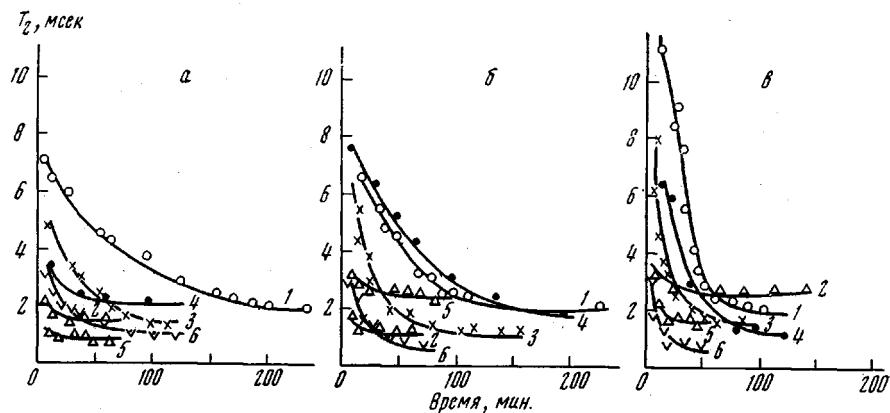


Рис. 1. Зависимость времени спин-спиновой релаксации от продолжительности и температуры вулканизации: *a* — 20, *b* — 40, *c* — 60°. Здесь и на рис. 2 цифры на кривых соответствуют номерам рецептур в таблице

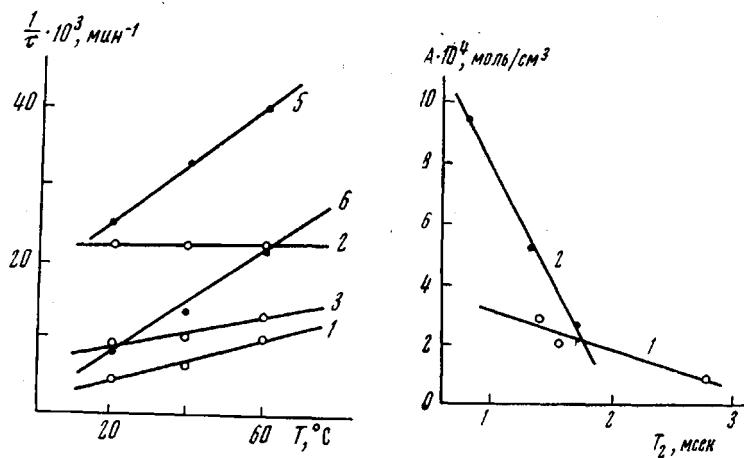


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $1/\tau$ от температуры



Рис. 3

Рис. 3. Зависимость между эффективной густотой вулканизационной сетки (A) и минимальным временем спин-спиновой релаксации при 60° ненаполненных (1) и саженаполненных вулканизатов (2)

паста № 9 и бихромат натрия. Наблюдается сильная зависимость T_2 от количества наполнителя. Введение 30 вес. ч. сажи в среднем в 2–3 раза укорачивает время спин-спиновой релаксации. При повышении температуры вулканизации минимальные значения T_2 достигаются быстрее.

В процессе вулканизации тиоколов происходит окисление концевых тиольных групп с образованием дисульфидных связей, сопровождающееся удлинением и спшиванием цепей. Вследствие этого понижается подвиж-

ность отдельных элементов макромолекул, что сказывается на величине T_2 . Введение усиливающего наполнителя — сажи марки ТМ-15 — приводит к адсорбции макромолекул на поверхности сажевых частиц, что также понижает молекулярную подвижность. Кроме того, сажа, обладая большой свободной поверхностью и различными функциональными группами, по-видимому, активирует процесс окисления тиольных групп, что приводит к значительному ускорению процесса вулканизации саженаполненных систем по сравнению с ненаполненными.

Из рис. 1 были найдены времена достижения минимальных значений $T_2(\tau)$ и построены зависимости $1/\tau$ от температуры вулканизации (рис. 2), свидетельствующие о том, что скорость вулканизации заметно возрастает с повышением температуры для систем, отверженных пастой № 9 и бихроматом натрия; особенно велика эта зависимость для саженаполненных образцов. Для систем с пастой № 17 температурная зависимость выражена слабо.

При отверждении жидких тиоколов различными вулканизирующими агентами получены продукты с различными значениями густоты вулканизационной сетки. Очевидно, чем выше эффективная плотность поперечных связей, тем ниже должна быть конечная величина времени спин-спиновой релаксации. На рис. 3 приведена зависимость между минимальным значением T_2 , определенным при 60° , и эффективной плотностью поперечных связей в продуктах вулканизации, найденной по методу Клаффа — Гледдинга [5]. Увеличение густоты вулканизационной сетки значительно понижает время спин-спиновой релаксации.

Выводы

1. Изучение зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 от времени вулканизации позволило выявить применимость метода ЯМР (спинового эха) как «экспресс»-метода для контроля процессов вулканизации жидких тиоколов.

2. Изучены зависимости T_2 от времени вулканизации, а также влияние вулканизирующих агентов и наполнителя на величину T_2 .

3. Показано влияние температуры на кинетику вулканизации жидких тиоколов.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
12 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Кореланов, А. И. Черницын, Сб. Парамагнитный резонанс, Изд-во Казанского ун-та, 1964, вып. 1.
2. А. Е. Таврина, Диссертация, 1969.
3. A. A. Duell, Paint. Oil. and Chem. Rev., 141, 1558, 1962.
4. Н. П. Апухтина, Сб. Каучуки специального назначения, ВИНТИ, 1961, стр. 85.
5. E. F. Cluff, E. K. Gladding, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.