

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1974

Том (A) XVI

№ 1

УДК 541(64+127):547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВУЛКАНИЗАЦИИ  
И СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕЗИН С АМИДАМИ АКРИЛОВОЙ  
И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

*А. А. Донцов, А. А. Канаузова, Г. М. Саськова,  
Б. А. Догадкин*

Исследована кинетика вулканизации СКМС-30 АРК амидами акриловой и метакриловой кислот в присутствии перекиси дикумила. Обнаружено, что в результате вулканизации возникают микрогетерогенные вулканизационные узлы, состоящие из привитого полимера амида, размер которых 170–190 Å, и ковалентные углерод – углеродные связи, распределенные в массе эластомера. Показано, что вулканизаты с метакриламидом значительно превосходят по прочности вулканизаты с акриламидом и что сопротивление разрушению амидных вулканизатов определяется в первую очередь количеством химических связей вулканизационных узлов с эластомерами.

Известно, что использование различных бифункциональных низкомолекулярных непредельных соединений в качестве вулканизующих агентов позволяет получать резины с повышенной прочностью и термостойкостью, хорошими динамическими свойствами в режимах многократного растяжения, сжатия и изгиба с проколом [1–7]. Наблюдаемый комплекс свойств вулканизатов с непредельными соединениями объясняется тем, что вулканизация протекает как гетерогенная реакция с образованием трехмерных заполимеризованных и химически связанных с молекулами каучука частиц непредельных соединений (микрогетерогенных вулканизационных узлов), которые являются одновременно полифункциональными поперечными связями и частицами усиливающего наполнителя [2–4, 6]. Свойства подобных вулканизатов определяются, очевидно, как молекулярной структурой полимера, так и размером и внутренним строением микрогетерогенного вулканизационного узла.

Для выяснения влияния внутреннего строения таких узлов на свойства эластомера в данной работе исследовали вулканизацию эластомеров амидами акриловой (АА) и метакриловой кислот (ММА). Исследуемые амиды являются полярными веществами, способными к привитой полимеризации с каучуком, которая протекает по радикальному механизму.

Экспериментальная часть

Смеси на основе бутадиенстирольного каучука СКМС-30 АРК готовили на лабораторных вальцах и вулканизовали в электропрессе при 155°. АА и МАА соответствовали марке х.ч. В качестве инициатора применяли перекись дикумила (ПДК).

Мономер и гомополимер экстрагировали из вулканизатов кипящей водой в течение 150 час. Мономер определяли в экстракте бромидброматным методом. Количество присоединенного к каучуку амида рассчитывали по результатам определения связанного азота методом Кильдаля. Амиды полимеризовали в таблетках, запаянных в ампулы в атмосфере азота. Молекулярный вес полiamида определяли вискозиметрически в 10%-ном водном растворе NaCl и рассчитывали по формуле:  $[\eta] = -6,3 \cdot 10^{-5} M^{0,80}$  [8]. Для измерения рассеяния рентгеновского излучения в малых углах ( $2\theta=0-2^\circ$ ) применяли камеру Ригаку – Денки с щелевой коллимацией и счет-

чиком Гейгера в качестве детектора. Во всех случаях вводили поправку на фон. Размер частиц определяли методом Гинье [9]. Эластические константы  $C_1$  и  $C_2$  определяли по уравнению Муни – Ривлина, а концентрацию активных цепей сетки  $1/M_c$  – по максимуму набухания в *m*-ксилоле. Скорость реакции образования имидных связей определяли по количеству выделившегося аммиака по методике, описанной в работе [10].

### Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что  $1/M_c$  по мере вулканизации возрастает примерно одинаково как при использовании 8 вес. ч. АА, так и 8 вес. ч. МАА, а максимальное значение этой величины невелико ( $\sim 9 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>). Однако

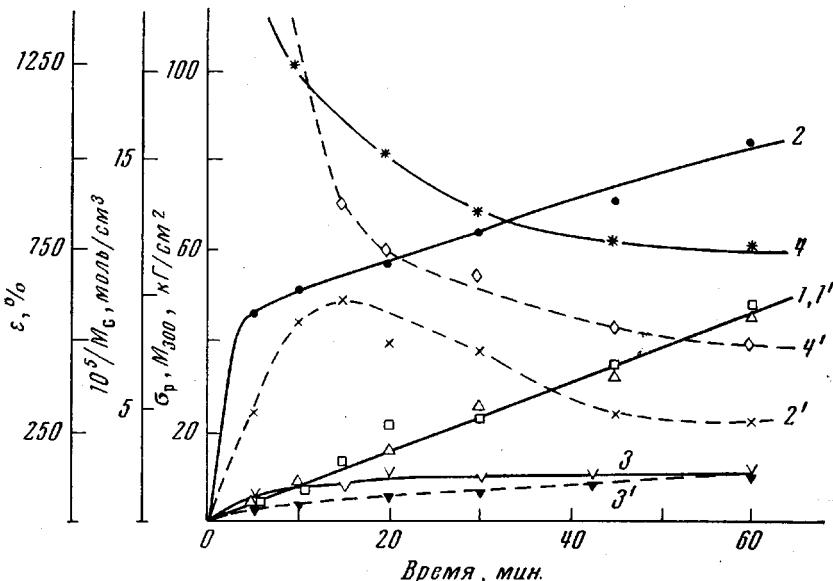


Рис. 1. Изменение  $1/M_c$  (1, 1'),  $\sigma_p$  (2, 2'),  $M_{300}$  (3, 3') и относительного удлинения  $\varepsilon$  (4, 4') в процессе вулканизации СКМС-30 АРК метакриламидом (1–4) и акриламидом (1'–4')

физико-механические свойства изменяются неодинаково. Общим является только быстрое увеличение сопротивления разрыву  $\sigma_p$  в начале вулканизации. Далее для резин с МАА характерно почти линейное возрастание прочности, тогда как в смесях с АА наблюдается реверсия по прочности. Реверсии по модулю  $M$  и относительному удлинению  $\varepsilon$  для этих вулканизатов не наблюдается, а  $\varepsilon$  амидных вулканизатов довольно велико (500–700 %).

Известно, что концентрация поперечных связей возрастает при увеличении количества перекиси в смеси. В случае оптимальных вулканизатов с 8,0 вес. ч. МАА (45 мин. при 155°) уменьшение  $\sigma_p$  имеет место при количестве ПДК в смеси более 0,8 вес. ч. (рис. 2, а) или при  $1/M_c=12-13 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>. Поэтому реверсию по прочности в вулканизатах с АА (в оптимуме по прочности (20 мин. при 155°)  $1/M_c=2-4 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>) нельзя объяснить эффектами избыточной концентрации поперечных связей, а следует связать с другими параметрами вулканизационной структуры. Введение амидов в смесь каучука и 0,5 вес.ч. ПДК резко снижает концентрацию активных цепей в вулканизатах, полученных в оптимуме. При увеличении концентрации МАА выше 5 вес.ч. (рис. 2, б)  $1/M_c$  остается постоянной, тогда как для АА  $1/M_c$  проходит через минимум при 5–10 вес.ч. и затем несколько возрастает. Изменения модуля от концентрации амида невелики. Однако  $\sigma_p$  заметно возрастает при увеличении концентрации амида в вулканизате. Характер этой зависимости примерно одинаков для АА и МАА, но  $\sigma_p$  вулканизатов с МАА значительно выше

(рис. 2, б). Этот факт указывает на сильное влияние амидных вулканизационных структур на свойства резин. В спектрах малоуглового рентгеновского рассеяния амидных вулканизаторов наблюдается заметное рассеяние (рис. 3), указывающее на микрогетерогенное распределение вулканизационных структур. Расчеты показали, что их размеры в вулканизатах с АА и МАА примерно одинаковы (210–230 Å).

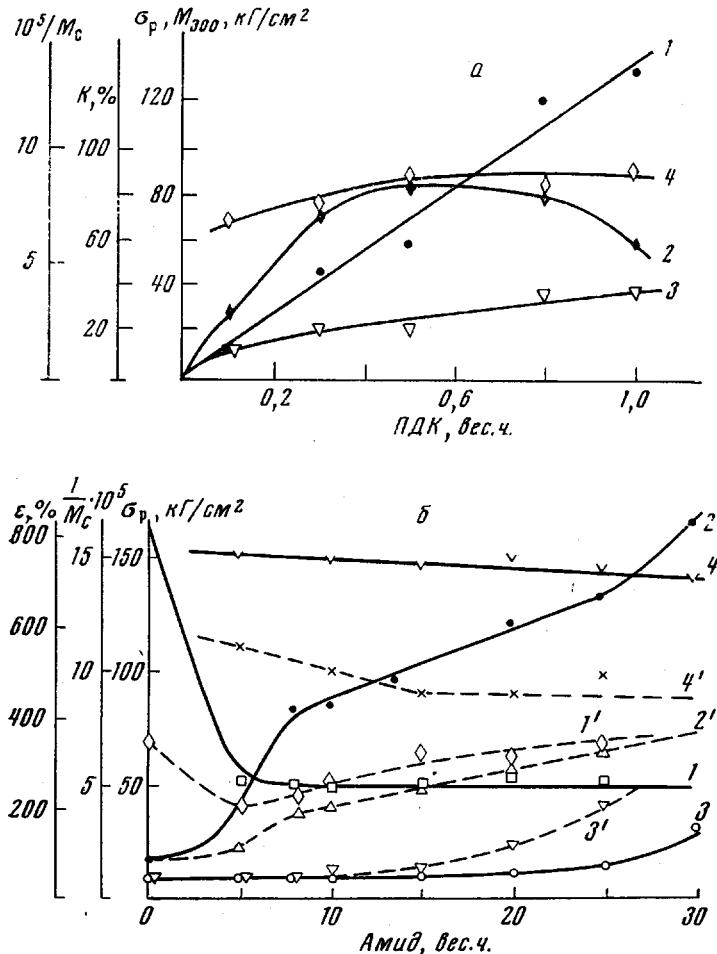


Рис. 2. Зависимость  $1/M_c$  (1, 1'),  $\sigma_p$  (2, 2') и  $M_{300}$  (3, 3') вулканизаторов СКМС-30 АРК от количества ПДК (а) и амидов (б):  
1–4 — МАА, 1'–4' — АА; 4, 4' — количество привитого амида (К)

Для изучения внутреннего строения амидных вулканизационных структур исследовали химические превращения амидов при вулканизации. Кинетические исследования показывают (рис. 4), что скорость химических превращений АА и МАА при вулканизации примерно одинакова. Химические превращения амидов заканчиваются в течение 20–30 мин. При этом 80–85 % введенного амида присоединяется к каучуку, а остальная часть определяется в виде гомополимера и мономера. Большая часть образующегося при вулканизации полимера амида находится, по-видимому, в составе микрогетерогенных вулканизационных структур. Высокая скорость реакции определяется быстрой полимеризацией амидов в блоке при температуре вулканизации (рис. 4). Увеличение концентрации ПДК в пределах 0,3–1,0 вес.ч. мало влияет на количество привитого полимера амида (рис. 2, а).

Некоторое различие между вулканизацией с МАА и АА обнаруживается при рассмотрении концентрационной зависимости количества привитого и гомополимеров амидов в вулканизатах (рис. 5) и объясняется более высокой скоростью полимеризации АА (рис. 4). С этим выводом коррелируют результаты измерения молекулярного веса экстрагируемого из

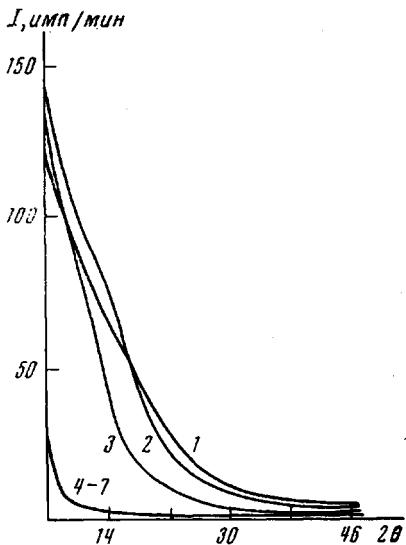


Рис. 3

Рис. 3. Спектры малоуглового рентгеновского рассеяния вулканизатов СКМС-30 АРК с 8,0 вес.ч. АА (1) и 8,0 (2) и 30,0 вес.ч. МАА (3);

4 — фон, 5 — вулканизат без амидов, 6 — исходная сырья смесь, 7 — невулканизированный СКМС-30 АРК

Рис. 4. Изменение концентрации привитого полимера (1, 1'), остаточного мономера (2, 2') и гомополимера (3, 3') в вулканизатах СКМС-30 АРК с 0,5 вес.ч. ПДК и 8,0 вес.ч. МАА (1—3) и АА (1'—3'), количество полимеров в процессе термической полимеризации МАА (4) и АА (4') в блоке

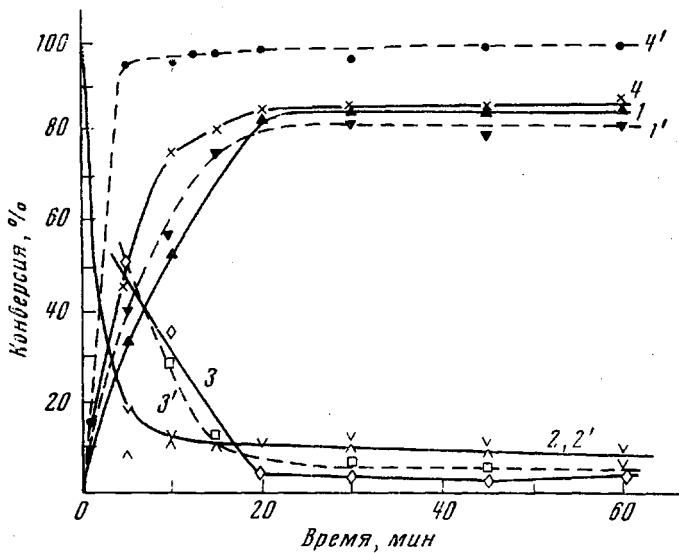


Рис. 4

вулканизата гомополимера амида. Характеристическая вязкость ПАА равна 0,205, а ПМАА — 0,098. По-видимому, в таком же соотношении находятся молекулярные веса привитых к каучуку полимеров.

Известно, что при нагревании полимеры АА и МАА претерпевают имидизацию с выделением аммиака [11]. Для оценки влияния этого процесса на структуру амидного вулканизационного узла изучали выделение аммиака при гомополимеризации амидов и в процессе вулканизации (рис. 6). Термическая полимеризация МАА и АА сопровождается выделением небольшого количества аммиака. При полимеризации МАА, инициированной ПДК, выделение аммиака также невелико, но оно значительно

выше при инициированной полимеризации АА. Однако при вулканизации смесей с АА и МАА выделяется примерно одинаковое количество аммиака. Интенсивное выделение аммиака при блочной полимеризации АА связано, по-видимому, с сильным разогревом системы вследствие большого теплового эффекта полимеризации и высокого молекулярного веса ПАА. В резиновой смеси обеспечивается некоторый отвод тепла массой каучука, и выделение аммиака замедляется. Действительно, если нагревать при 155° заранее приготовленный ПАА, то выделение аммиака из него происходит сравнительно медленно (рис. 6).

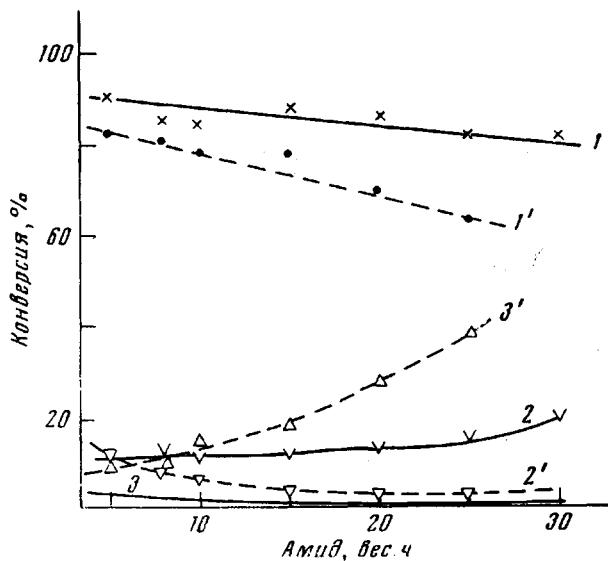


Рис. 5. Зависимость количеств привитого полимера ( $1, 1'$ ), гомополимера ( $2, 2'$ ) и остаточного мономера ( $3, 3'$ ) в вулканизатах СКМС-30 АРК с 0,5 вес. ч. ПДК от концентрации МАА ( $1-3$ ) и АА ( $1'-3'$ )

Некоторое влияние имидизации можно усмотреть лишь в факте увеличения концентрации активных цепей вулканизатов с большими дозировками АА (рис. 2, б) и объяснить большим молекулярным весом привитого ПАА и склонностью последнего к межмолекулярной имидизации [12]. Тем не менее маловероятно, что процесс имидизации оказывает заметное влияние на структуру амидных вулканизационных узлов. Действительно, после 2 час. вулканизации одна молекула аммиака приходится на 35 амидных звеньев привитого полимера. Подтверждением этого вывода являются результаты измерения констант  $C_1$  и  $C_2$  в уравнении Муни – Ривлина. Из рис. 7 видно, что отношения  $C_2/C_1$  несколько выше в резинах с АА и объясняется скорее всего более высоким молекулярным весом привитого полимера. Однако  $\sigma_p$  выше в резинах с МАА. Это показывает, что наблюдаемое различие в величине отношения  $C_2/C_1$  не является определяющим в объяснении физико-механических свойств вулканизатов.

Таким образом, единственным существенным различием в вулканизационных структурах резин с АА и МАА является неодинаковый молекулярный вес привитого полимера. Учитывая примерно одинаковое количество привитого полимера, можно считать, что в вулканизатах с МАА содержится гораздо большее число привитых цепей, т. е. число связей амидного вулканизационного узла с каучуком. Напряжения, возникающие при растяжении вулканизатов с гетерогенными вулканизационными структурами, по-видимому, концентрируются в первую очередь на микрочастицах привитого полимера вулканизующего агента [13]. Поэтому появле-

ние и разрастание трещин, ведущих к разрушению материала, возможно либо при разрушении микрочастиц полимера, либо при разрыве химических связей вулканизационного узла с окружающими цепями каучука. Поскольку  $\sigma_p$  вулканизатов с АА и МАА неодинаково (60–70 и 160–170  $\text{kG}/\text{cm}^2$  соответственно), несмотря на одинаковый размер микрочастиц вулканизационной структуры, то можно считать, что в выбранных условиях определения прочности (температура 20° и скорость растяжения

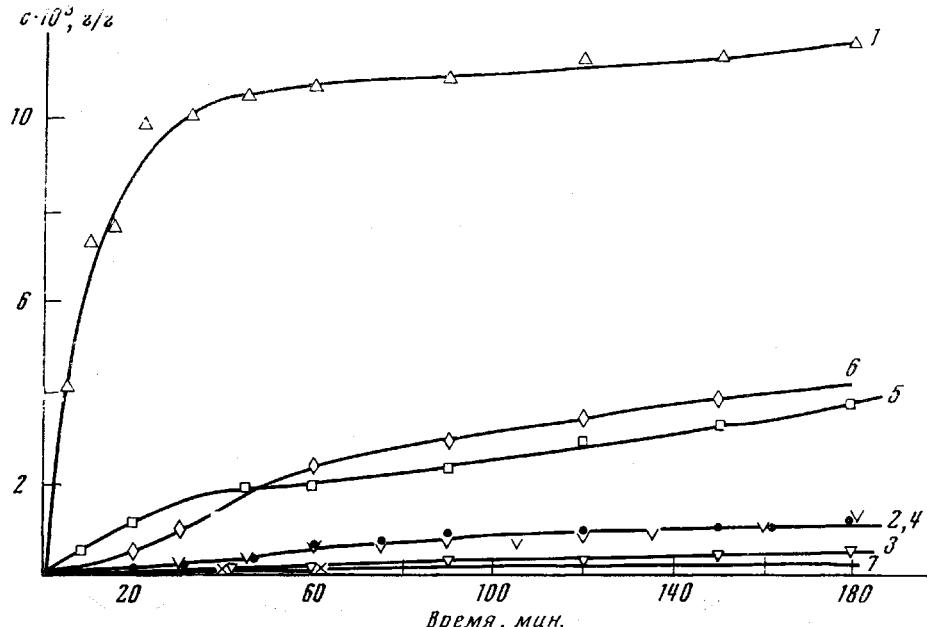


Рис. 6

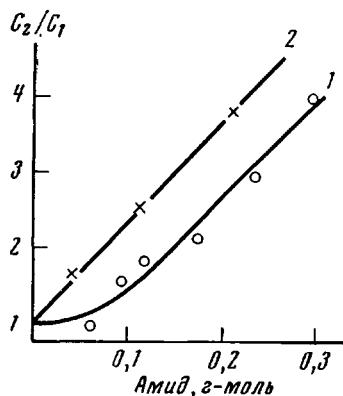


Рис. 6. Кинетика выделения аммиака при 155° из АА (1, 3, 5, 7) и ММА (2, 4, 6) с ПДК ( $1 \cdot 10^{-2}$  г/г амида) (1, 2), без ПДК (3, 4) в смеси СКМС-30 АРК с 0,5 вес.ч. ПДК (5, 6) и полимера АА (7)

Рис. 7. Зависимость отношения  $C_2/C_1$  в уравнении Муни — Ривлина от концентрации МАА (1) и АА (2) в вулканизатах СКМС-30 АРК с 0,5 вес.ч. ЦДК

Рис. 7

500  $\text{мм}/\text{мин}$ ) межмолекулярные взаимодействия обеспечивают достаточную прочность амидного вулканизационного узла\*. Поэтому возможность дополнительной ориентации цепей каучука при растяжении, а следовательно, и сопротивление материала разрушению определяются количеством прочных химических связей амидного вулканизационного узла с каучуком. В вулканизатах с МАА число таких связей, по-видимому, до-

\* Это не означает, однако, что вулканизационный узел сохраняется при определении равновесных свойств резины (максимума набухания, равновесного модуля). Мы полагаем, что при этом происходит разрушение вулканизационного узла в результате длительного внешнего воздействия и определяемые величины характеризуют только истинные химические связи.

статочно велико, чтобы противостоять развивающимся при растяжении перенапряжениям, и обеспечивает высокую степень дополнительной ориентации и высокое сопротивление разрыву материала. В вулканизатах с АА число их уменьшается, и под действием перенапряжений на частице они разрываются при таком удлинении, когда степень дополнительной ориентации материала еще недостаточно велика. Действительно, вулканизаты с АА при меньшем сопротивлении разрыву характеризуются и меньшим относительным удлинением (450–500% по сравнению с 725% для вулканизатов с МАА). Под действием ПДК происходит не только инициирование привитой полимеризации амидов, но и сшивание каучука с образованием связей С–С в массе эластомера. При этом вначале уменьшается эластическое течение каучука при деформации, что обуславливает значительное увеличение сопротивления разрыву амидных вулканизатов с ростом концентрации ПДК в той области, где ее влияние на количество связанного амида сравнительно невелико (рис. 2, а). Однако большое количество ПДК приводит к уменьшению сопротивления разрыву вследствие затруднения ориентации цепей при чрезмерном сшивании в массе эластомера.

Полученные данные показывают, что уменьшение молекулярного веса привитого полярного полимера в гетерогенном вулканизационном узле приводит к улучшению свойств материала. Однако присоединение молекул непредельного соединения к каучуку без полимеризации представляет нам нежелательным, поскольку маловероятно, что возникшие при этом полярные группировки способны ассоциировать с образованием вулканизационного узла такого размера, который необходим для того, чтобы в заметной степени проявились свойства вулканизационного узла как частицы усиливающего наполнителя.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
12 VI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Донцов, В. Э. Михлин, В. Ф. Солдатов, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А9, 2543, 1967.
2. А. А. Донцов, В. Ф. Солдатов, А. А. Каменский, Б. А. Догадкин, Колloidн. ж., 31, 370, 1969.
3. А. А. Донцов, В. Э. Михлин, Г. К. Лобачева, В. Ф. Солдатов, Б. А. Догадкин, Химия и химич. технология, 12, 656, 1969.
4. А. А. Донцов, Г. К. Лобачева, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А12, 1007, 1970.
5. Л. А. Новикова, З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А12, 63, 1970.
6. А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина, Каучук и резина, 1969, № 6, 9.
7. И. Рудинский, Л. Слюсарский, Т. Янчак, Международная конференция по каучуку и резине, 1969, «Химия», 1971.
8. W. Sholtow, Makromolek. Chem., 14, 169, 1954.
9. A. Dontsov, E. Ferracini Rossi, A. Ferrero Martelli, F. Riva, Europ. Polymer J., 8, 351, 1972.
10. Т. Н. Кастерина, Л. С. Калинина, Химические методы исследования синтетических смол и пластмасс, Госхимиздат, 1965, стр. 126.
11. М. Н. Савицкая, Ю. Д. Холодова, Полиакриламид, Киев, 1969, стр. 17.
12. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1, p. 183, N. Y., 1969.
13. А. А. Донцов, А. А. Капаузова, Б. А. Догадкин, Колloidн. ж., 34, 48, 1972.