

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1974

УДК 541.64:543:422.23

ИЗУЧЕНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ КАУЧУКОВ МЕТОДОМ ЯМР

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

Показана возможность применения метода ЯМР для установления кинетических закономерностей процесса вулканизации жидкого тиокола. Изучено влияние различных факторов на скорость процесса вулканизации как по изменению времени спин-спиновой релаксации T_2 методом спинового эха, так и по изменению формы и ширины линии поглощения ЯМР. Установлено, что метод ЯМР является более чувствительным, чем способ контроля за скорость процесса по вязкости. Показано, что по активности в процессе окисления тиоколов вулканизующие агенты располагаются в ряд $\text{PbO}_2 > \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{MnO}_2$. Найдены эффективные константы скоростей процессов вулканизации.

Ранее была предложена методика применения ЯМР-спинового эха для контроля молекулярной подвижности при отверждении жидких тиоколов [1].

В настоящем сообщении приведены некоторые данные о кинетических особенностях процессов вулканизации тиоколов различными вулканизующими агентами как в ненаполненных, так и в саженаполненных системах.

Экспериментальная часть

Использовали промышленный жидкий тиокол марки НВБ-2 со следующими характеристиками: содержание SH-групп 3,37%, молекулярный вес по SH-группам 1960, содержание общей серы 38,1%, зольность 0,15%, вязкость при 25° 73,5 pуз.

В качестве наполнителя применяли сажу марки ПМ-15. Реакцию вулканизации ускоряли добавкой дифенилгуанидина. В работе использовали вулканизующие агенты: MnO_2 (в виде пасты № 9), PbO_2 (в виде пасты № 17), $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в виде 58,6%-ного водного раствора).

Необходимое количество вулканизующих агентов рассчитывали по уравнениям реакций, исходя из стехиометрического соотношения, с учетом коэффициента запаса в предложенной нами ранее расчетной формуле [2], равным 1,5 (табл. 1).

Таблица 1

Рецепты вулканизации

Компоненты	Количество компонентов (вес. ч.) в рецептурах					
	1	2	3	4	5	6
Тиокол	100	100	100	100	100	100
Дифенилгуанидин	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Сажа ПМ-15	—	—	—	30	30	30
Паста № 9	16,65	—	—	16,65	—	—
Паста № 17	—	46,38	—	46,38	—	—
Раствор $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	—	—	11,41	—	—	11,41

Изучали влияние различных факторов на скорость вулканизации жидкого тиокола по изменению времени спин-спиновой релаксации T_2 методом спинового эха и по изменению формы и ширины линии поглощения ЯМР. Измерение T_2 производили на ядерном релаксометре типа [3] с программой для T_2 при $90-180^\circ$ по методу Хана. Ширину линии поглощения измеряли на ЯМР-спектрометре широких линий РЯ-2301 с частотой $\sim 15,2$ МГц. Процесс вулканизации во всех случаях осуществляли непосредственно в релаксометре.

Результаты и их обсуждение

При изучении изменения T_2 в ходе процесса вулканизации полисульфидного олигомера установлено, что как для ненаполненных систем, так и при использовании сажи ПМ-15, значения T_2 поникаются до какой-то определенной величины, причем независимо от температуры вулканизации изменение T_2 заканчивается быстрее в случае двуокиси свинца, чем при применении бихромата натрия и двуокиси марганца. Это находится в соответствии с установленным ранее [4] положением об активности вулканизующих агентов: двуокись свинца $>$ бихромат натрия $>$ двуокись марганца. Введение сажи в два-три раза уменьшает времена спин-спиновой релаксации (рис. 1), что связано как с вулканизацией тиокола по тиольным группам, так и с химическим взаимодействием тиокол — сажа, установленным ранее [5].

Определение эффективных констант $k_{\text{эф}}$ процесса вулканизации (табл. 2) производили графически (рис. 2) по зависимости $\lg(T_2/T_2^0)$ от

Таблица 2
Эффективные кинетические параметры процессов вулканизации тиокола

Вулканизующий агент	Наполнитель	$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{эф}1} \cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$	$\tau_g, \text{мин}$	$k_{\text{эф}2} \cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$	E_1	E_2
						ккал/моль	ккал/моль
Бихромат натрия	—	20	6,35	80	3,42	8,1	
		40	19,70	32	6,34		
		60	27,20	22	7,80		
	Сажа ПМ-15	20	6,51	66	2,96	10,3	10,2
		40	20,40	26	10,30		
		60	54,50	11	13,10		
Двуокись марганца	—	20	2,82	170	1,28	8,1	8,6
		40	7,73	63	2,78		
		60	16,65	43	6,66		
	Сажа ПМ-15	20	2,14	106	1,67	10,4	9,8
		40	6,86	80	4,67		
		60	16,50	42	5,75		

времени, причем $\lg T_2^0$ определяли путем графической экстраполяции значений $\lg T_2$ к времени $\tau=0$. Установить кинетические закономерности процесса вулканизации при использовании двуокиси свинца не удалось из-за его высокой скорости.

Приведенные на рис. 2 зависимости $\lg(T_2/T_2^0)$ от τ для ненаполненных и аналогичные зависимости для саженаполненных систем четко обнаруживают перелом; в табл. 2 приведены периоды времени τ_g , отвечающие перелому на кривых. Поскольку обнаруживается два периода процесса вулканизации, каждый из которых характеризуется своими значениями констант скоростей процесса, можно было бы предположить, что замедление процесса после точек перелома обусловлено гелеобразованием.

Для нахождения точки гелеобразования изучены [6] зависимости вязкостей композиций в ходе процесса вулканизации на консистометре Геппнера.

Как видно из табл. 3, перелом на зависимостях $\lg(T_2/T_2^{\circ})$ — время появляется значительно раньше, чем достигается точка гелеобразования. По-видимому, сущность этого перелома можно объяснить тем, что метод ЯМР более чувствительный, чем измерение макровязкости системы, улавливает начало процесса структурирования системы.

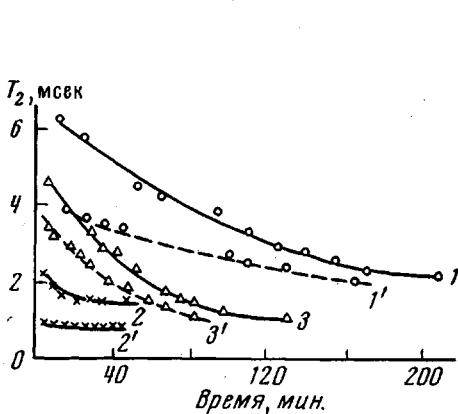


Рис. 1. Изменение T_2 во времени при 20° для ненаполненных (1–3) и саженаполненных (1'–3') вулканизатов жидкого тиокола
1, 1' — MnO_2 ; 2, 2' — PbO_2 ; 3, 3' — бихромат натрия

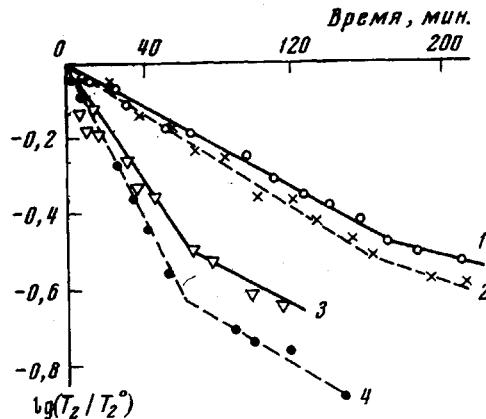


Рис. 2. Зависимость $\lg(T_2/T_2^{\circ})$ от времени для ненаполненных вулканизатов при 20° (1, 2) и 40° (3, 4)

1, 3 — MnO_2 ; 2, 4 — бихромат натрия

Действительно, если 1,2,3-трихлорпропан, использованный при синтезе тиокола (2 мол. %), претерпевает полное превращение и статистически распределяется по цепи [7], то простой подсчет показывает, что для тиокола НВБ-2 с $M_n=1960$ (по концевым группам) из 4,21 молекул полимера только одна трифункциональна. Реакции поликонденсации такого рода рассмотрены Флори [7] и показано, что гель образуется лишь при определенной степени превращения. Но процессы структурообразования начинаются значительно раньше, чем достигается гель-точка, и метод ЯМР улавливает, вероятно, начало структурирования системы, когда еще не утрачивается индивидуальность отдельных разветвленных высокомолекулярных цепей, образовавшихся при взаимодействии олигомерных молекул.

Первая и вторая стадии процессов вулканизации характеризуются близкими значениями эффективной энергии активации. Это свидетельствует о том, что в изученных условиях процесс вулканизации протекает по одинаковому механизму и за точкой начала структурообразования не лимитируется скоростью диффузии.

Контроль за скоростью процесса вулканизации тиоколов можно осуществлять и по ширине линии поглощения ЯМР, которая возрастает по ходу процесса, достигая определенного постоянного значения. Изменение ΔH происходит тем быстрее, чем активнее примененный вулканизующий агент и чем выше температура процесса; величина, обратная времени достижения максимального значения ΔH (ΔH_{\max}), может быть принята за скорость процесса вулканизации. Так, на рис. 3 приведены зависимости ΔH от количества вулканизующего агента в системе. Обычно при

Таблица 3
Время достижения гель-точки при вулканизации

Отвердитель	Время достижения гель-точки (мин.) при $T, ^{\circ}\text{C}$		
	20	40	60
MnO_2	225	112	60
$Na_2Cr_2O_7$	90	30	—

вулканизации тиоколов применяют отвердитель в избытке с тем, чтобы обеспечить полноту превращения тиольных групп. Предварительно нами было установлено, что в случае бихромата натрия оптимальный избыток отвердителя составляет 1,5–2,0 сверх эквимольного, поэтому изучали композиции, в которых коэффициент избытка отвердителя варьировали от 1 до 2,5. Как видно из рис. 4, скорость процесса вулканизации закономерно возрастает с увеличением коэффициента избытка отвердителя. Это может быть объяснено тем, что с увеличением концентрации окислителя в системе облегчается доступ к тиольным группам олигомера и акты

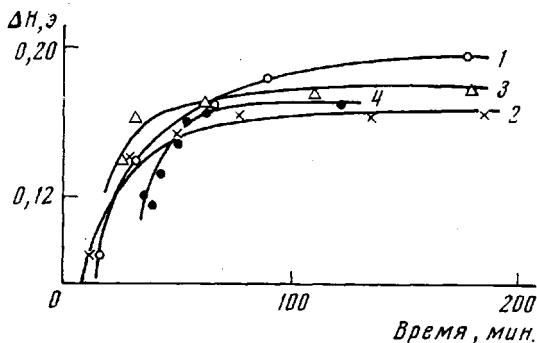


Рис. 3. Изменение ширины линии ΔH в процессе вулканизации тиокола в присутствии бихромата натрия при $n=1,0$ (1); 1,5 (2); 2,0 (3) и 2,5 (4)

взаимодействия осуществляются чаще, но, по-видимому, параллельно с этим кроме реакций окисления в системе происходят дополнительные взаимодействия, либо бихромат натрия малоэффективно используется в процессе вулканизации. Плотность поперечных химических связей $v_{\text{хим}}$ и эффективная плотность поперечных связей $v_{\text{эфф}}$ в вулканизатах, полученных с различными избытками бихромата натрия, меняются по экстремальной зависимости *.

Коэффициент избытка	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10^{-4}$, моль/см ³	0,13	0,43	1,38	1,40	1,60	0,90
$v_{\text{эфф}} \cdot 10^{-4}$, моль/см ³	2,34	3,26	3,30	3,00	2,80	2,60

Если сравнить экспериментально найденную плотность химического структурирования с теоретической, то окажется, что даже при коэффициенте избытка отвердителя $n=3,0$ эффективность химического структурирования составляет ~50% от теоретически возможного. При использовании бихромата натрия в количестве, близком к эквимольному, эффективность химического структурирования составляет 10–20% от теоретич-

С увеличением коэффициента избытка отвердителя в системе одновременно наблюдается два конкурирующих фактора: увеличение эффективности структурирования за счет повышения концентрации вулканизующего агента и повышение дефектности сетки за счет возрастания скорости процесса отверждения. При небольших избытках отвердителя вплоть до оптимального количества превалирующее значение имеет повышение концентрации бихрома-

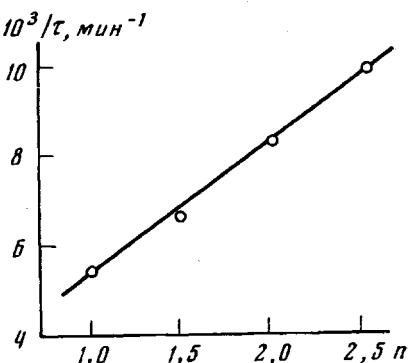


Рис. 4. Зависимость скорости вулканизации тиокола от n

* Приведенные значения плотностей поперечных связей определяли по модулю сжатия равновесно набухших в толуоле и сухих вулканизатов по методу Клаффа-Гледдинга [8], расчет производили по уточненному уравнению Кадима и Смита [9].

та натрия, а существенное влияние скоростного фактора, приводящего к образованию дефектной сетки, сказывается при дозировке вулканизующего агента сверх оптимального.

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

Поступила в редакцию
7 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Минкин, В. Н. Ястребов, Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., Б15, 24, 1973.
2. Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович, Каучук и резина, 1971, № 12, 10.
3. В. Д. Корепанов, А. И. Черницын, Сб. Парамагнитный резонанс, Изд-во Казанского Гос. ун-та, 1964, вып. 1.
4. Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Г. В. Наумова, Тр. Казанского химико-технол. ин-та, 46, 79, 1971.
5. Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, В. Г. Мухаметсалихова, Тр. Казанского химико-технол. ин-та, 50, 153, 1972.
6. Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович, З. И. Салихова, Тр. Казанского химико-технол. ин-та, 50, 145, 1972.
7. Р. А. Шляхтер, Н. П. Насонова, Н. П. Апухтина, В. Н. Соколов, Высокомолек. соед., Б14, 32, 1972.
8. Р. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 3091, 1941.
9. E. E. Cluff, E. K. Gladding, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
10. A. H. Khan-Khadium, D. A. Smith, Polymer, 10, 711, 1969.