

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА И ПАРАМЕТРОВ СМЕШЕНИЯ  
ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ КАУЧУКОВ  
МЕТОДОМ «СОВМЕЩЕННОГО СИНТЕЗА»

*Б. Н. Динэбург, Н. К. Барамбайм, В. П. Казаченко*

Исследовано влияние структуры полимеров при их модифицировании методом «совмещенного синтеза». Показано, что в процессе термо-механической обработки происходят различные физические и механо-химические процессы, приводящие к изменению вязкости системы и изменению структуры и прочности вулканизата. С увеличением полярности каучука повышается роль физико-химического взаимодействия между фазой каучука и термореактивной смолы.

При совмещении однотипных по механизму, например свободно-радикальных, но различных по инициирующим воздействиям процессов, может происходить так называемый «совмещенный синтез» [1], приводящий к модифицированию структуры и свойств полимеров, образованию двухфазной структуры. В работе [2] было показано, что при механическом и одновременно термическом инициировании, например при совместной пластикации фенолформальдегидных смол с бутадиен-стирольным каучуком при температуре выше температуры отверждения смолы происходит модифицирование структуры каучука, приводящее к его усилению. При этом установлено, что механизм усиления изменяется в зависимости от содержания смолы в каучуке [3].

Задачей настоящей работы было изучение влияния типа полимера и параметров процесса совмещения с термореактивными смолами при модифицировании их методом «совмещенного синтеза».

Для исследования были выбраны следующие каучуки: бутадиен-стирольный (СКС-30А), подвергнутый предварительно термопластикации, 1,4-*чис*-полибутадиеновый каучук (СКД), бутадиен-нитрильный каучук (СКН-40), бутадиен-стирольный карбоксилсодержащий полимер, содержащий 1 и 5% метакриловой кислоты (МАК), ПИБ, ПВХ и полиамид. В качестве термореактивного смоляного компонента использована резольная анилинофенолформальдегидная смола (АФФС), изготовленная при соотношении фенола и анилина 4 : 1. Молекулярная масса 600, температура каплепадения 82°.

Совмещение каучуков со смолами проводили в смесительной камере пластографа «Брабендер» марки PL-3S. Емкость камеры 50 см<sup>3</sup>. Скорость вращения ротора 19 и 30 об./мин. В процессе обработки производили синхронную запись изменения температуры и крутящего момента в течение вальцевания. После совмещения каучуков со смолами двухкомпонентные смеси обрабатывали на микровальцах при 30–40°, вулканизующие агенты вводили из расчета на 100 вес. ч. каучука: серы — 2; кантакса — 2,5; окись цинка — 5; стеарина — 2; канифоли — 5 вес. ч. Вулканизацию осуществляли в гидропрессе при 150±2° в течение 20 мин. Предварительно было установлено, что данная продолжительность вулканизации соответствует оптимальной для всех смесей. Вязкость смесей определяли в соответствии с методикой, изложенной в работе [4].

На рис. 1 представлены изменения вязкости смесей каучуков с АФФС в зависимости от продолжительности вальцевания и температуры. Анализируя рисунок, можно отметить, что в результате термомеханической обра-

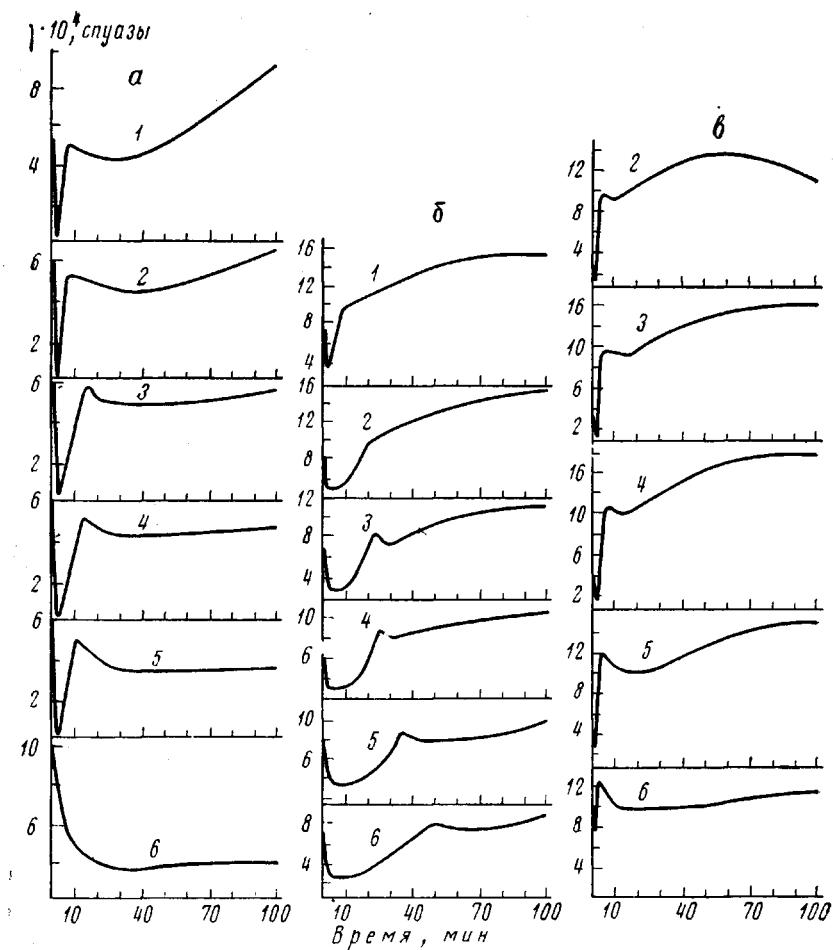


Рис. 1. Влияние продолжительности совмещения на вязкость каучуков СКС-30А (а), СКД (б) и СКП-4 (в) при смешении их с АФФС

Температура опытов, °С: 1 — 162; 2 — 155; 3 — 147; 4 — 140; 5 — 132; 6 — 117 (а, в) и 125 (б)

ботки смесей происходит сложный процесс изменения вязкости, который во всех исследованных случаях можно разделить на четыре стадии.

Первая — снижение вязкости, связанное с плавлением смолы. Эта стадия заканчивается в течение 2–3 мин. и практически не зависит от типа каучука; вторая стадия — нарастание вязкости; данный процесс зависит от температуры и типа полимера. Для всех каучуков с увеличением температуры скорость процесса повышается; третья стадия — вновь некоторое снижение вязкости происходит в течение ограниченного времени. Продолжительность процесса зависит не только от температуры, но и от типа полимера: для бутадиен-стирольного каучука этот процесс с увеличением температуры удлиняется, для остальных полимеров сокращается. Причем для бутадиенового каучука при температуре обработки 162° третья стадия практически отсутствует. Последняя — четвертая стадия — повышение вязкости системы. Скорость ее увеличивается с повышением температуры для всех трех каучуков. В таблице приведена продолжительность каждого процесса в исследованном интервале температур.

Учитывая ранее проведенные исследования [2, 3] и данные, полученные в настоящем эксперименте, можно предположить, что в результате термомеханической обработки смесей происходит ряд физико-химических и механо-химических процессов: плавление и гетерополиконденсация смо-

**Продолжительность стадий изменения вязкости и теплоты активации**

Тип каучука	Стадии							
	I		II		III		IV	
	продолжительность, мин.	$\Delta H$ , ккал/моль						
СКС-30А	2–3	1,9	6–13	14,1	13–16	12,4	25–28	33,8
СКД	2–3	2,0	10–25	14,1	10–0	10,5	10–65	13,2
СКН-40	2–3	2,1	2–3	4,6	6–5	8,7	15–25	27,0

лы; взаимодействие каучука и смолы с образованием смешанных сеток, деструкция сеток и увеличение их плотности в процессе «химического течения». Причем в зависимости от типа полимера и температуры обработки последний процесс, вероятно, может происходить на разных стадиях.

Для выяснения механизма взаимодействия каучука и смолы исследована зависимость интенсивности гелеобразования от продолжительности обработки при 140°. Изучение процессов гелеобразования проводили, измеряя растворимость смесей в селективных растворителях для каучука (хлороформ) и смолы (ацетон). Каучуки предварительно ацетоном не экстрагировали. Параллельно испытывали чистые каучуки, подвергнутые обработке в аналогичных условиях (рис. 2). Из представленных данных видно, что процесс полимеризации смолы в этих условиях заканчивается на 25-й мин. Бутадиен-стирольный каучук и бутадиеновый в процессе обработки структурируются и сополимеризуются со смолой, причем в первые 25 мин. процесс проходит с наибольшей скоростью, а затем скорость уменьшается. Кинетика изменения растворимости для обоих каучуков одинакова. Для бутадиен-нитрильного каучука изменение растворимости не связано с наличием смолы и происходит, вероятно, за счет термоструктурирования самого полимера. Практически процесс структурирования заканчивается через 50 мин. обработки.

Таким образом, повышение вязкости на второй стадии наряду с отверждением смолы для бутадиен-стирольного и бутадиенового каучуков можно объяснить химическим взаимодействием каучука и смолы с образованием смешанных трехмерных сеток, а для бутадиен-нитрильного — термоструктурированием самого каучука.

Рассматривая изменение вязкости от температуры по стадиям, мы определили условную теплоту активации процесса на каждой стадии, используя уравнение [5]

$$\eta = A_0 e^{\Delta H / RT}$$

Определяя теплоту активации, мы представляли себе, что полученная величина не характеризует какой-либо один химический или физический процесс, а является суммарной величиной, которая оценивает весь процесс в комплексе.

В таблице представлены теплоты активации для каждой стадии. Первая стадия характеризует плавление смолы; вторая — для бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков характеризуется одинаковой величиной теплоты активации, причем данная величина равна по своему абсолютному значению теплоте активации гетерополиконденсации АФФС, определенной для пресс-порошков со смолой 211 (15,0 ккал/моль [6]). Вторая стадия для бутадиен-нитрильного каучука характеризуется величиной теплоты активации, которая может характеризовать физико-химическое взаимодействие каучука и смолы при смешении с образованием водородных связей. При модификации бутадиен-стирольного каучука на данной стадии процесс отверждения смолы не заканчивается, что подтверждается литературными

данными о снижении скорости отверждения термореактивной смолы при совмещении ее с бутадиен-нитрильным каучуком [7]. Теплота активации на третьей стадии практически для всех каучуков одинакова и находится в пределах 10,5–13,7 ккал/моль. Необходимо отметить, что во всех случаях это связано с термомеханической деструкцией и диспергированием каучуко-смоляной сетки. Четвертая стадия для бутадиенового каучука проходит без изменения вязкости и, вероятно, не связана с каким-либо принципиальным изменением процесса по сравнению с третьей стадией, тем более, что

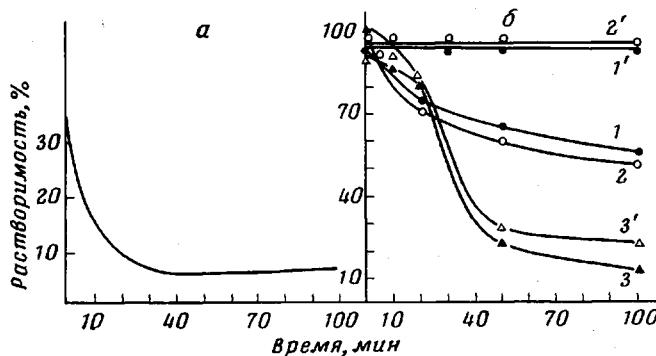


Рис. 2. Влияние продолжительности совмещения на растворимость каучуко-смоляных систем в ацетоне (а) и ДХЭ каучуков СКС-30А (1), СКД (2) и СКН-40 (3) со смолой; 1'-3' — без смолы (б)

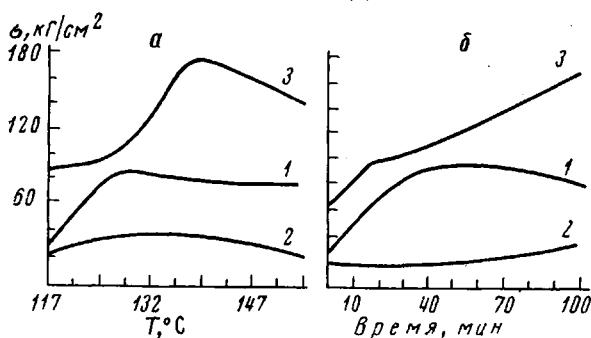


Рис. 3. Влияние температуры (а) и продолжительности обработки (б) на сопротивление разрыву вулканизатов с на основе СКС-30А (1); СКД (2) и СКН-40 (3)

при достаточно высокой температуре эти стадии сливаются в один непрерывный процесс. Для двух других каучуков имеется значительное изменение теплоты активации, которое, вероятно, характеризует деструкцию и диспергирование смоляных и каучуко-смоляных сеток, не приводящее к существенному увеличению гелеобразования системы в целом. В этом случае можно предположить наличие «химического течения» каучуко-смоляных систем, образованных на ранней стадии; так, большая вязкость системы затрудняет взаимное перемещение полирадикальных фрагментов сеток, которые рекомбинируют и рвутся вновь в процессе химического течения [1, 8].

Из рис. 3 видно, что температура обработки оказывает существенное влияние и на прочностные характеристики вулканизатов, причем наибольшее влияние температуры и продолжительности механо-химической обработки отмечается при совмещении смолы с бутадиен-нитрильным и бутадиен-стирольным каучуками. Сравнивая данные по кинетике гелеобразования и изменению прочности вулканизатов от продолжительности вальцевания, следует отметить отсутствие прямой связи между увеличением

прочности и химическим взаимодействием смолы с каучуком, приводящим к гелеобразованию каучука.

Для бутадиен-нитрильного каучука увеличение доли гелеобразования в процессе механо-химической обработки вообще не связано с наличием смолы, а происходит за счет термоструктурирования самого каучука. Учитывая изложенное, было исследовано ранее высказанное предположение, что эффект усиления каучука в процессе «смещенного синтеза» в известной степени связан с межмолекулярным коллоидно-химическим взаимо-

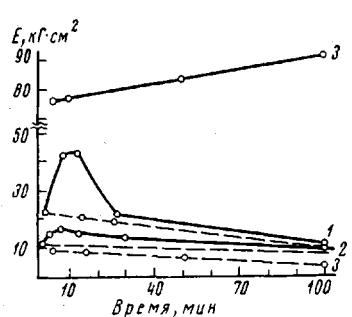


Рис. 4

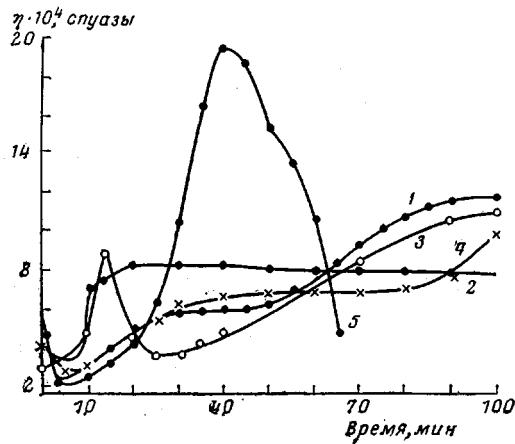


Рис. 5

Рис. 4. Влияние продолжительности обработки на модуль внутреннего трения вулканизатов СКС-30А (1), СКД (2) и СКН-40 (3); температура испытания 20 (сплошные линии) и 100° (пунктир)

Рис. 5. Влияние продолжительности обработки на изменение вязкости различных полимеров;

1 — карбоксилатный каучук, содержащий 1% МАК; 2 — то же, 5% МАК; 3 — ПВХ; 4 — ПНБ; 5 — полiamид при 155 (1, 4, 5), 147 (2) и 132° (3)

действием между каучуком и смоляным наполнителем, образующимся в результате механо-химической обработки каучуко-смоляной системы [9]. Для определения межмолекулярного взаимодействия в вулканизатах изучено изменение модуля внутреннего трения, который, так же как неравновесная составляющая динамического модуля, тем выше, чем выше межмолекулярное взаимодействие полимера [10]. Определение проводили на маятнике Бидермана при 20 и 100°, когда межмолекулярные физические связи в основном разрушаются.

Из рис. 4 видно, что с увеличением продолжительности обработки для бутадиен-стирольного и бутадиенового каучуков наблюдается увеличение модуля внутреннего трения только в начальный период обработки, который по времени соответствует второй стадии изменения вязкости. Затем модуль внутреннего трения и соответственно уровень энергии межмолекулярных связей падает.

Для бутадиен-нитрильного каучука характер изменения межмолекулярного взаимодействия резко отличается от двух других каучуков. Для этого каучука характерно линейное повышение уровня межмолекулярного взаимодействия с увеличением продолжительности вальцевания. Следует отметить, что аналогичная практически линейная зависимость имеется при исследовании изменения прочности вулканизатов этого же каучука от продолжительности вальцевания. Таким образом, для бутадиен-нитрильного каучука эффект усиления зависит главным образом от физико-химических связей между каучуковой и смоляной фазой. Дисперсность последней повышается с увеличением продолжительности механической обработки, что

способствует эффекту усиления. Для каучуков, имеющих меньшую полярность и сродство к смоляной фазе, для достижения эффекта усиления необходимо наличие химического взаимодействия между каучуком и смолой, приводящего к определенному снижению растворимости каучука. Как было показано ранее [3], такое взаимодействие происходит с небольшим количеством смолы (1–5 вес. ч.). Модифицированный каучук связан со смоляным наполнителем физико-химическими связями. Процесс образования химических связей происходит в основном на второй стадии процесса, и именно на этой стадии продолжительность вальцевания оказывает наибольшее влияние на кинетику гелеобразования, увеличение модуля внутреннего трения и прочность вулканизата. Для полибутадиенового каучука образование химических связей со смолой затруднено, и эффект усиления значительно меньше.

Таким образом, для достижения эффекта повышения прочности каучуков при модификации способом «совмещенного синтеза» необходимо или наличие определенной величины взаиморастворимости на границе раздела фаз, как в случае бутадиен-нитрильного каучука и АФФС, или возможности химической модификации структуры каучука в процессе термомеханической обработки для достижения этого эффекта.

Необходимо отметить, что способ «совмещенного синтеза» может быть использован для модификации и других полимеров. В этом случае в зависимости от структуры модифицируемого полимера и типа применяемой термопротивной смолы эффект модификации может быть различен, однако характер изменения реологических свойств системы подчиняется одним и тем же законам (рис. 5). При этом для каждого полимера имеются свои специфические закономерности, связанные с особенностями его структуры и строения. Например, для полизобутилена отсутствует участок, характерный для химического течения, так как отсутствие двойных связей в полимерной цепи и других активных центров не приводит к возможности взаимодействия полимера со смолой по свободно-радикальному механизму. Сам же полизобутилен при такой температуре не деструктируется [1]. Для полiamида характерно резкое увеличение вязкости за счет взаимодействия функциональных групп полимера и смолы [11], нарастание вязкости и деструкция трехмерной сетки вплоть до ее полного разрушения. Следовательно, для каждого полимера при модификации способом «совмещенного синтеза» должны быть подобраны свои параметры обработки, а сам метод вполне универсален.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт шелочных материалов  
и искусственной кожи

Поступила в редакцию  
24 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1971, стр. 158.
2. Б. Н. Динзбург, Диссертация, 1962; Б. Н. Динзбург, Б. А. Сафрай, Э. В. Ципенюк, В. А. Журко, Каучук и резина, 1963, № 6, 10.
3. Б. Н. Динзбург, Б. А. Сафрай, Н. К. Барамбайм, Высокомолек. соед., 4, 1019, 1962; Б. Н. Динзбург, Б. А. Сафрай, Н. К. Барамбайм, Б. В. Штарх, Каучук и резина, 1965, № 3, 12; А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, «Химия», 1972, стр. 87.
4. J. E. Goodrich, R. S. Porter, Polymer Engng Sci., 1, 45, 1967; Сб. Новое в переработке полимеров, «Мир», 1969, стр. 158.
5. А. А. Тагер, Г. О. Ботвиник, В. Е. Древаль, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 229.
6. И. Ф. Канавец. Отверждение термопротивных пресс-порошков и метод расчета минимальной выдержки при прессовании изделий из фенопласта, Филиал ВИНИТИ АН СССР, 1957, стр. 36.
7. В. А. Попов, В. А. Кондратьев, Пеноопластмассы, Оборонгиз, 1960, стр. 91.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 108, 662, 1956; Ж. физ. химии, 31, 1328, 157.
9. Б. Н. Динзбург, Б. А. Сафрай, Н. К. Барамбайм, Сб. Применение синтетических смол в резиновых смесях, Киев, 1956, стр. 8.
10. М. М. Резниковский, А. И. Лукомская, Механические испытания каучука и резины, «Химия», 1964, стр. 269.
11. А. В. Ермолина, И. М. Абрамов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1346, 1966.