Том (А) XVIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1976 № 1

УДК 541.64:539.2

ИЗМЕНЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ ВУЛКАНИЗАТОВ ФТОРКАУЧУКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТЫ, ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ф. А. Махлис, Л. Я. Никитин, А. С. Кузьминский, А. Б. Крюкова

Рассмотрены процессы структурирования и деструкции радиационных вулканизатов сополимера фтористого винилидена с гексафторпропиленом (СКФ-26), содержащих олигоэфиракрилат ТМГФ-11, при термическом и термоокислительном воздействиях. При температурах выше 220° происходит интенсивное разрушение пространственной сетки вулканизатов, содержащих олигоэфиракрилат. Разрушение пространственной сетки вулканизатов СКФ-26 в вакууме обусловлено деструкцией узлов, а на воздухе – одновременными термоокислительными процессами распада узлов сетки и главных цепей каучука в окрестности двойных связей, образующихся при облучении. В вакууме деструкция вулканизатов, содержащих ТМГФ-11, связана с термическим распадом двух имеющихся типов узлов сетки – поперечных связей между молекулярными цепями каучука и отвержденных блоков олигоэфиракрилата. Разрушение пространственной сетки этих вулканизатов на воздухе в дополнение к процессам, указанным для радиационного вулканизата без ТМГФ-11, обусловлено термоокислительным распадом отвержденных блоков олигоэфиракрилата, являющихся узлами сетки вулканизата.

Ранее было показано, что радиационная вулканизация фторкаучуков, содержащих полимеризационноспособные олигоэфиракрилаты, позволяет получить высокопрочные резины, обладающие улучшенными реологическими свойствами [1]. При этом радиационное структурирование фторкаучуков значительно ускоряется, а получаемые вулканизаты характеризуются качественно новой структурой, обусловленной трехмерной прививочной полимеризацией олигоэфиракрилата в матрице каучука. Молекулы олигоэфиракрилата и их отвержденные блоки являются узлами пространственной сетки вулканизатов [2].

В данной работе изучены процессы структурирования и деструкции радиационных вулканизатов сополимера фтористого винилидена и гексафторпропилена (СКФ-26), содержащих тетраметакрилат (*бис*-глицерин)-фталат (ТМГФ-11), при действии на них высоких температур.

Фторкаучук смешивали с ТМГФ-11 вальцеванием, образцы для испытаний формовали при 150° с последующим охлаждением под давлением. Радиационную вулканизацию проводили в отсутствие кислорода при мощности поглощенной дозы ~1 *Мрад/час*, температуре облучения ~25°. Зависимость равновесного напряжения при сжатии радиационных вулканизатов от поглощенной дозы и содержания ТМГФ-11 приведена на рис. 1. Густоту пространственной сетки оценивали по результатам измерения равновесного набухания образцов в ацетоне и равновесного напряжения [3].

Характер и скорость процессов деструкции при термическом и термоокислительном старении вулканизатов определяли по результатам измерения непрерывной релаксации напряжения при сжатии на 20%. Поскольку кривые химической релаксации напряжения при старении вулканизатов, как правило, не являются экспоненциальными, проводили их разложение по методу Брюханова – Тобольского [4] на элементарные экспоненты, соответствующие элементарным процессам химической релак-

сации напряжения. При совпадении констант скоростей элементарных процессов релаксации напряжения, полученных для образцов с различной густотой сетки, идентифицировали разрыв в области узлов сетки [3]. Если же значения констант скорости релаксации напряжения оказывались обратно пропорциональны густоте сетки вулканизата, считали, что происходит деструкция молекулярных цепей каучука. Для дополнительной оценки деструктивных процессов рассчитывали также значения энергий активации элементарных процессов релаксации напряжения вулканизатов.

Влияние содержания ТМГФ-11 на изменение густоты сетки вулканизатов при тепловом воздействии значительно зависит от температуры. Так,

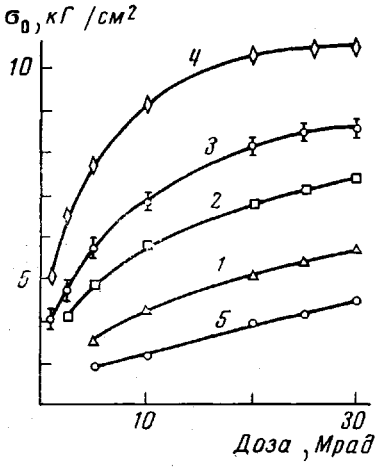

Рис. 1

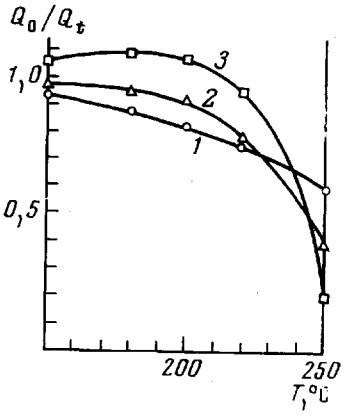

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость равновесного напряжения при сжатии на 20% от поглощенной дозы и содержания ТМГФ-11 в каучуке СКФ-26, вес. ч:

1 — 2,5, *2* — 5,0, *3* — 7,5, *4* — 10 вес. ч. ТМГФ-11 на 100 вес. ч. каучука, *5* — СКФ-26. Перед измерением образцы прогревали при 150° в течение 30 мин.

Рис. 2. Изменение относительного равновесного набухания в ацетоне после теплового воздействия при различных температурах на воздухе (1 сутки) радиационных вулканизатов, содержащих 0 (*1*), 2,5 (*2*) и 10 (*3*) вес. ч. ТМГФ-11 на 100 вес. ч. СКФ-26 (доза вулканизации 10 *Мрад*)

после суточной выдержки при 250° густота пространственной сетки, оцениваемая по обратной величине равновесного набухания образцов в ацетоне, для вулканизатов СКФ-26, содержащих 0; 2,5 и 10 вес. ч. ТМГФ-11, уменьшается в 1,7; 2,5 и 5 раз соответственно. В области температур менее 200° пространственная сетка вулканизатов, содержащих ТМГФ-11, является более термостабильной, чем сетка немодифицированных вулканизатов (рис. 2). Резкое уменьшение густоты сетки наблюдается при ~200°. Аналогичная зависимость густоты пространственной сетки радиационных вулканизатов СКФ-26 от содержания ТМГФ-11 и температуры наблюдается также при различной деятельности теплового воздействия (рис. 3).

Значительное уменьшение густоты пространственной сетки вулканизатов при тепловом воздействии обусловлено ее деструкцией, что следует из результатов измерения непрерывной релаксации напряжения (рис. 4). В табл. 1 и 2 приведены зависимости основных характеристик элементарных процессов непрерывной релаксации напряжения на воздухе радиационных вулканизатов СКФ-26 от содержания ТМГФ-11 и поглощенной дозы вулканизации при температурах старения 150 и 250°.

В радиационных вулканизатах без ТМГФ-11 наблюдается два элементарных процесса релаксации напряжения (табл. 1). Значения констант скорости первого процесса k_1 практически не зависят от густоты сетки вулканизата, что указывает на преимущественный разрыв узлов сетки.

Энергия активации этого процесса, рассчитанная в области температур от 150 до 250°, составляет 31±3 *ккал/моль*, что близко к значению энергии активации термоокислительной деструкции С—С-связей фторэластомеров при пиролизе (~30 *ккал/моль*) [5]. Таким образом, первый элементарный процесс химической релаксации напряжения на воздухе следует отнести за счет термоокислительной деструкции С—С-связей в узлах пространственной сетки вулканизата. Константы скорости второго процесса k_2 обратно пропорциональны исходной густоте сетки вулканизата (с учетом $\Delta\sigma_2$), т. е. происходит деструкция цепей каучука. Энергия активации этого процесса, составляющая 22±2 *ккал/моль*, близка к энергии активации термоокислительной деструкции ненасыщенных каучуков (~21 *ккал/моль*) [6]. Учитывая, что при радиационной вулканизации СКФ-26 образуется значительное количество двойных связей в главных цепях каучука, этот элементарный процесс релаксации напряжений, по-видимому, следует отнести за счет термоокислительной деструкции главных цепей сополимера.

Таблица 1

Зависимость констант скорости k_i и доли исходного напряжения $\Delta\sigma_i$, расходуемой в i-ом элементарном процессе химической релаксации напряжения, от поглощенной дозы радиационной вулканизации D, равновесного напряжения при сжатии σ_0 и густоты пространственной сетки $N_{ц,о}$ радиационного вулканизата СКФ-26

D, *Мрад*	σ_0, *кГ/см²*	$N_{ц,о}\cdot10^{-19}$, *цепей/см³*	T, °C: 150				250			
			$k_i\cdot10^6$, *сек⁻¹*		$\Delta\sigma_i$		$k_i\cdot10^6$, *сек⁻¹*		$\Delta\sigma_i$	
			k_1	k_2	$\Delta\sigma_1$	$\Delta\sigma_2$	k_1	k_2	$\Delta\sigma_1$	$\Delta\sigma_2$
10	3,2	1,5	0,029	7,6	0,18	0,82	30	1180	0,53	0,47
20	3,8	3,0	0,027	4,7	0,34	0,66	34	730	0,62	0,38
40	4,5	6,0	0,027	3,4	0,54	0,46	32	510	0,73	0,27

Таблица 2

Зависимость констант скорости k_i и доли исходного напряжения $\Delta\sigma_i$, расходуемого в i-ом элементарном процессе химической релаксации напряжения, от содержания ТМГФ-11 c на 100 вес. ч. каучука СКФ-26, D и σ_0

c, вес. ч.	D, *Мрад*	σ_0, *кГ/см²*	T, °C: 150						250					
			$k_i\cdot10^6$, *сек⁻¹*			$\Delta\sigma_i$			$k_i\cdot10^6$, *сек⁻¹*			$\Delta\sigma_i$		
			k_1	k_3	k_4	$\Delta\sigma_1$	$\Delta\sigma_3$	$\Delta\sigma_4$	k_1	k_3	k_4	$\Delta\sigma_1$	$\Delta\sigma_3$	$\Delta\sigma_4$
2,5	5	3,6	0,020	3,5	47	0,55	0,10	0,35	25	260	450	0,30	0,37	0,33
	10	4,3	0,023	3,3	40	0,63	0,12	0,25	27	245	390	0,31	0,35	0,34
	20	5,1	0,022	3,1	32	0,71	0,09	0,20	26	230	330	0,34	0,37	0,29
5,0	5	4,8	0,019	2,8	50	0,54	0,11	0,35	22	215	520	0,25	0,36	0,39
	10	5,8	0,019	2,6	45	0,60	0,12	0,28	22	200	450	0,27	0,35	0,38
	20	6,8	0,018	2,4	35	0,67	0,12	0,21	23	190	350	0,31	0,37	0,32
10,0	5	6,5	0,016	2,0	64	0,53	0,09	0,38	21	155	650	0,17	0,36	0,47
	10	7,7	0,017	1,8	50	0,56	0,10	0,34	22	135	500	0,18	0,36	0,46
	20	9,2	0,019	1,6	45	0,60	0,10	0,30	21	125	450	0,20	0,35	0,45

При изучении теплового старения на воздухе радиационных вулканизатов, содержащих ТМГФ-11, выявлено три элементарных процесса релаксации напряжения (табл. 2). Первый, наиболее медленный процесс, по-ви-

димому, обусловлен деструкцией тех узлов пространственной сетки, которые не содержат ТМГФ-11. Значения констант скоростей этого процесса k_1 практически не зависят от наличия и содержания в радиационном вулканизате ТМГФ-11, а также поглощенной дозы, т. е. не изменяются при значительном росте густоты сетки вулканизата. Энергия активации этого элементарного процесса релаксации напряжения в воздухе независимо от присутствия ТМГФ-11 в вулканизате равна 31±3 *ккал/моль*.

Элементарный процесс релаксации напряжения на воздухе, характеризующийся константой скорости k_3 и энергией активации 19±2 *ккал/моль*, возможно, соответствует быстрому процессу релаксации напряжения в ра-

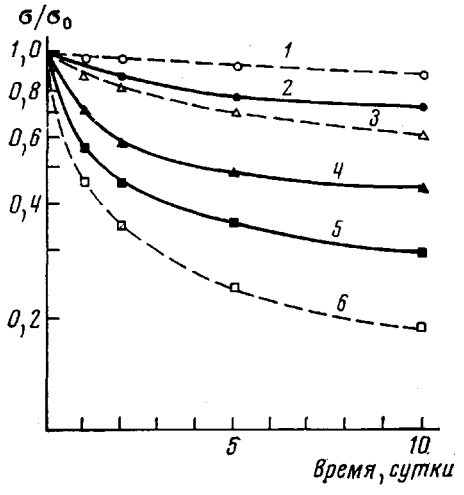

Рис. 3

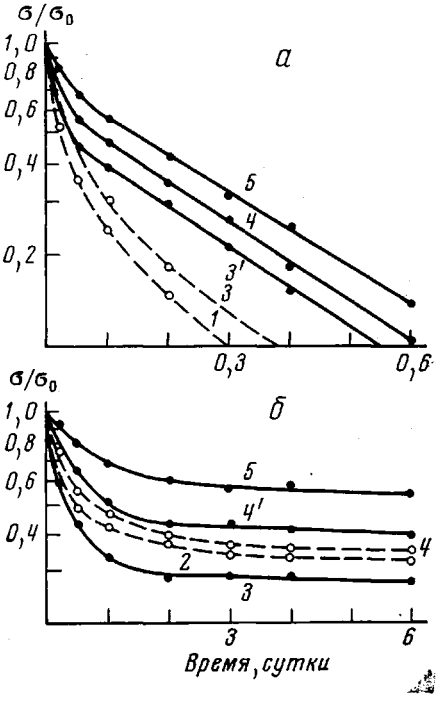

Рис. 4

Рис. 3. Периодическая релаксация напряжения в атмосфере воздуха радиационных вулканизатов СКФ-26 с 10 вес. ч. ТМГФ-11 (пунктир) и без ТМГФ-11 (сплошные линии) при 150 (*1*, *2*), 200 (*3*, *4*) и 250° (*5*, *6*) (доза вулканизации 10 *Мрад*)

Рис. 4. Непрерывная релаксация напряжения на воздухе при 250 (*а*) и 180° (*б*) радиационных вулканизатов СКФ-26 с 10 вес. ч. ТМГФ-11 (пунктир) и без ТМГФ-11 (сплошные линии). Доза вулканизации: *1* – 2,5, *2* – 5,0, *3*, *3'* – 10,0, *4*, *4'* – 20,0, *5* – 40,0 *Мрад*

диационных вулканизатах без ТМГФ-11, энергия активации которого равна 22±2 *ккал/моль*. Более низкие значения констант скоростей k_3 по сравнению с k_2 могут быть связаны с меньшей интенсивностью процессов термоокислительной деструкции главных цепей каучука, модифицированного ТМГФ-11. Действительно, в результате радиационного модифицирования олигоэфиракрилатами пространственная сетка собственно каучука менее дефектна, чем при γ-облучении СКФ-26, не содержащего ТМГФ-11 [7].

Предположение о том, что элементарный процесс релаксации напряжения с константой скорости k_3 обусловлен деструкцией главных цепей каучука, не является единственно возможным. Этому предположению противоречит отсутствие зависимости величины k_3 от поглощенной дозы (густоты сетки) при одинаковом содержании ТМГФ-11 в вулканизате. При различном содержании ТМГФ-11 значения k_3 не являются обратно пропор-

циональными густоте сетки вулканизатов. Поэтому рассматриваемый процесс релаксации напряжения может не иметь отношения к разрывам цепей каучука, а обусловливается деструкцией, связанной с молекулами (блоками) ТМГФ-11. Совпадение энергии активации процессов, характеризующихся k_2 и k_3 (22 и 19 *ккал/моль* соответственно), возможно, является случайным.

Наиболее быстрый элементарный процесс релаксации напряжения, характеризуемый константой скорости k_4, не наблюдается при тепловом старении радиационных вулканизатов без ТМГФ-11. Значения k_4 не зависят от содержания ТМГФ-11 и поглощенной дозы, т. е. от густоты сетки вулканизата; энергия активации релаксации напряжения в атмосфере воздуха равна 10±1 *ккал/моль*. Указанные особенности позволяют однозначно связать этот процесс релаксации напряжения с наличием в вулканизате трехмерного привитого ТМГФ-11.

При старении в вакууме установлены следующие особенности термодеструкции радиационных вулканизатов СКФ-26. Кривые релаксации напряжения вулканизатов без ТМГФ-11 являются экспоненциальными, и идентифицирован только один элементарный процесс релаксации напряжения с энергией активации 37±3 *ккал/моль*. Вулканизаты, содержащие ТМГФ-11, характеризуются двумя элементарными процессами релаксации напряжения с энергией активации 37±3 и 30±2 *ккал/моль*. Константы скоростей этих двух процессов не зависят от густоты сетки вулканизата, т. е. во всех случаях происходит только разрыв узлов сетки.

Таким образом, при термическом старении в вакууме происходит разрушение углерод-углеродных поперечных связей радиационных вулканизатов СКФ-26 независимо от содержания ТМГФ-11, а также деструкция узлов сетки, содержащих олигоэфиракрилаты. Отсутствие элементарного процесса релаксации напряжения, обусловленного термической деструкцией цепей сетки, наблюдаемое в вакууме, подтверждает, что процесс с энергией активации 19±2 *ккал/моль*, идентифицированный для вулканизатов с ТМГФ-11 при термовоздействии в атмосфере воздуха, связан с термоокислительной деструкцией главных цепей СКФ-26, как предполагалось выше.

Прямые экспериментальные методы, позволяющие установить характер деструкции узлов пространственной сетки, содержащих олигоэфиракрилаты, отсутствуют. Можно предположить, что происходит разрыв молекул ТМГФ-11 или же деструкция локализована в местах присоединения цепей каучука к молекулам (блокам) олигоэфиракрилата. Во втором случае каждый акт деструкции влечет за собой потерю лишь одной цепи сетки, что количественно равноценно разрывам главной цепи, не идентифицируемым при термодеструкции. Поэтому целесообразно предположить, что деструкция узлов сетки связана с разрывами связей в молекулах (блоках) ТМГФ-11. Этим подтверждается вывод работы [7], что узлы сетки радиационных вулканизатов СКФ-26 содержат минимальное количество привитых в виде блоков молекул ТМГФ-11, т. е. при достаточно крупных размерах блоков олигоэфиракрилата разрыв отдельных химических связей внутри них не привел бы к разрушению узла сетки.

Вклад каждого элементарного процесса релаксации напряжения в суммарную деструкцию радиационного вулканизата СКФ-26 зависит от содержания ТМГФ-11, поглощенной дозы, температуры испытания. Доли исходного напряжения $\Delta\sigma_i$, расходуемого в i-ом элементарном процессе релаксации напряжения при 150 и 250° в атмосфере воздуха, для радиационных вулканизатов СКФ-26 приведены в табл. 1 и 2. При 150° в присутствии ТМГФ-11 возрастает вклад процессов деструкции химических углерод-углеродных связей между различными молекулами каучука, но при повышении температуры до 250° наблюдается противоположная зависимость, что связано с относительным увеличением деструкции узлов, содержащих ТМГФ-11. Относительный вклад процессов деструкции цепей сетки в вул-

канизатах в отсутствие ТМГФ-11 уменьшается с ростом температуры, но в присутствии олигоэфиракрилатов увеличение температуры от 150 до 250° приводит к возрастанию роли этого процесса. Интересно отметить, что в присутствии ТМГФ-11 относительный вклад термоокислительной деструкции главных цепей каучука резко уменьшается, по-видимому, из-за снижения количества дефектов сетки, образующихся при радиационной вулканизации.

Научно-исследовательский институт резиновой промышленности, Загорский филиал

Поступила в редакцию 24 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Я. Никитин, Ф. А. Махлис, Л. К. Пивикова, А. С. Кузьминский, Н. В. Волошина,* Тезисы докладов Второй всесоюзной конференции по прикладной радиационной химии, Черкассы, 1973, стр. 43.
2. *Ф. А. Махлис, Л. Я. Никитин, С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский,* Химия высоких энергий, *8*, 183, 1974.
3. *Ф. А. Махлис,* Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972.
4. *Г. М. Бартенев,* Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 249.
5. *Т. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский,* В сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 110; Высокомолек. соед., *5*, 1417, 1963.
6. *А. С. Кузьминский, Л. И. Любчанская, Л. Г. Ангерт, Г. К. Михайлова,* В сб. Достижения науки и технологии в области резины, «Химия», 1969, стр. 96.
7. *Ф. А. Махлис, Л. Я. Никитин, А. С. Кузьминский.* Высокомолек. соед., *А17*, 170, 1975.