

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1976

УДК 541(64+127)

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ
ПЕРОКСИДАТНЫХ СИСТЕМ**

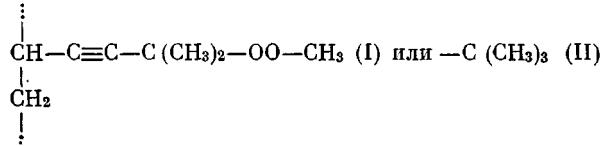
Л. С. Чуйко, Н. М. Гриненко, А. В. Крутъ

Исследована кинетика структурирования пероксидатных каучуков и «неперекисных» каучуков, вулканизованных пероксидатными олигомерами, содержащими в макромолекулах различные реакционноспособные перекисные группы.

Пероксидатные каучуки (ПК) [1, 2] и их олигомеры (жидкие ПК) [2] могут найти применение в производстве различных типов высокопрочных и теплостойких резиновых изделий. Повышенные физико-механические свойства бессернистых резин на основе ПК связаны с образованием в них в отличие от обычных перекисных вулканизаторов более длинных и гибких поперечных связей [3].

В настоящем сообщении изучены особенности кинетики вулканизации пероксидатных каучуков и «неперекисных» каучуков, вулканизованных пероксидатными олигомерами (ПО) и для сравнения — перекисными мономерами (ПМ).

Для исследований синтезировали бутадиен-стирольные (СКС-30П (2,0–15,0)) *, бутадиен-нитрильные (СКН-26П (2,75–7,5)), акрилатные (БАК-12П (2,0–7,5)) пероксидатные каучуки и бутадиен-перекисные олигомеры (БП-30), содержащие в боковых цепях макромолекул фрагменты алканалкинперекисных мономеров типа I и II



и симметричного типа

$$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH} \text{ (III)} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \vdots \end{array}$$

Структурирование систем проводили при 140–180° и различном времени в специальных металлических формах в масляном термостате.

Кинетику реакции сшивания изучали на основе данных равновесного набухания Q каучуков [4] по методу [5, 6]. Параметры растворимости ПК σ_k определяли методом набухания: для СКС-30П $\sigma_k=8,62-8,76$ (для СКС-30 $\sigma_k=8,48$ [7]), СКН-26П $\sigma_k=-9,15-9,41$ (СКН-26 $\sigma_k=9,3$ [7]) и БАК-12П $\sigma_k=9,12-9,28$. В соответствии с найденными значениями σ_k набухание СКС изучали в *m*-ксилоле ($\sigma_p=8,80$ [7]), а СКН и БАК в толуоле ($\sigma_p=8,97$ [7]) при 20° в течение 48 час. Концентрацию активных цепей v рассчитывали по уравнению Флори – Ренера [8, 9], а параметры взаимодействия χ для системы БАК – толуол – по Хаггинсу [7, 10] ($\chi_{cp}=0,40$), для остальных систем χ взята из данных работ [5, 11]: СКС – *m*-ксилол $\chi=0,29$ [5], а СКН – толуол $\chi=0,44$ [11].

* Цифра после индекса П (пероксидатный) указывает на содержание (%) перекисного мономера в ПК или ПО.

494

Природа перекисных групп, а также характер их нахождения в полимере в составе свободной перекиси или перекиси, связанной с макромолекулой олигомера или каучука, оказывают существенное влияние на степень сшивания эластомеров. Так, при сравнимом содержании активного кислорода в каучуке (0,30%) степень структурирования $1/Q$ бутадиен-стирольного ПК (рис. 1) значительно выше, чем «неперекисного» каучука, вулканизованного соответствующим ПМ или ПО, причем $1/Q$ падает в ряду ПК > ПО > ПМ. В пероксидатных каучуках типа СКС, содержащих фрагменты различных типов перекиси, степень сшивания падает в ряду ПМ: II > I > III, что, видимо, связано с различной реакционной способностью

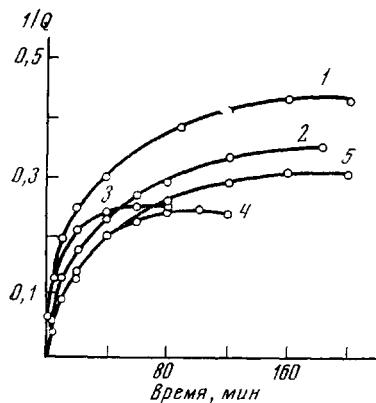


Рис. 1

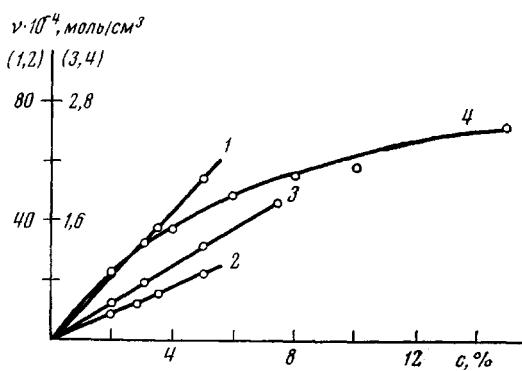


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени сшивания от времени структурирования вулканизатов на основе СКС-30П, содержащих перекисные мономеры типа II (1), I (2) и III (3) и «неперекисный» каучук (СКС-30), вулканизованный перекисным мономером II (4) и пероксидатным олигомером (5)

Рис. 2. Зависимость количества активных цепей от концентрации перекисного мономера в пероксидатных каучуках для СКС (1), СКН (2), БАК (3) и «неперекисного» СКС, вулканизованного ПО (4)

образующихся свободных радикалов в процессе структурирования. Особый случай представляет структурирование ПК, содержащего симметричный ПМ III (рис. 1). Пространственная сетка такого каучука ($1/Q=0,07$) формируется уже в процессе синтеза вследствие наличия в перекисном мономере двух сопряженных систем кратных связей. При структурировании данного ПК, в поперечных связях которого находятся перекисные группы, происходит разрушение первичной сетки и образование вторичной сетки с цепочечными углерод-углеродными связями в основном за счет макро- и метильных радикалов [3].

Исследования показали (рис. 2), что при структурировании пероксидатных каучуков между количеством распавшейся перекиси и концентрацией активных цепей существует линейная зависимость, при этом v существенно зависит от природы каучука и падает в ряду ПК: СКС > СКН > БАК.

Весьма интересным является то, что при вулканизации соответствующих «неперекисных» каучуков (СКС и СКН) ПО не наблюдается линейной зависимости от концентрации олигомера, что, видимо, связано с возрастанием доли низкомолекулярной олигомерной фракции в каучуке, оказывающей значительный пластифицирующий эффект (рис. 3). Кроме того, существует определенное различие в формировании пространственной сетки в ПК [3] и при структурировании ПО. Во втором случае возможно образование наряду с жесткими C—C-связями «подвесок» олигомерных цепей и более гибких олигомерных связей (в случае образования би-

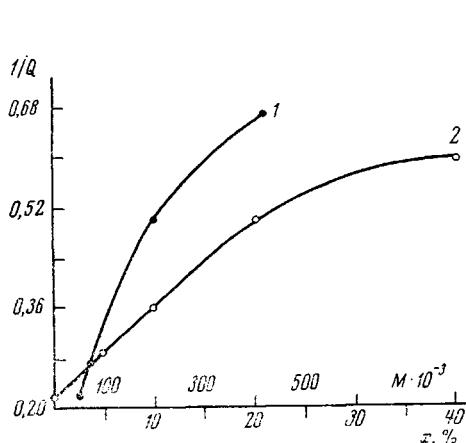


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени спшивания для СКС-30П от молекулярной массы (1) и для пероксидатного акрилатного каучука от содержания дивинила x в исходной смеси (2)

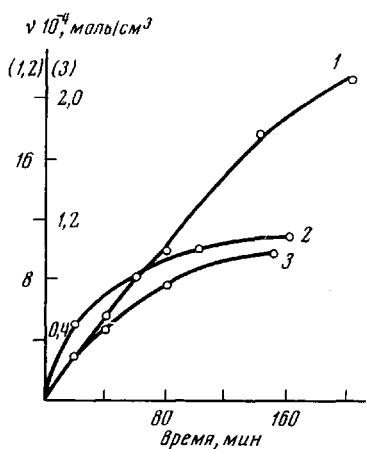


Рис. 4

Рис. 4. Влияние природы каучука на количество образующихся активных цепей для СКС-30П (1), СКН-26П (2) и БАК-42П (3)

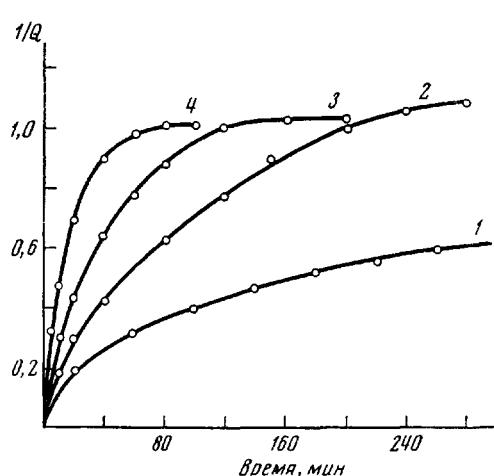


Рис. 5

Рис. 5. Изменение степени структурирования СКС-30П в зависимости от времени вулканизации при 150 (1), 160 (2), 170 (3) и 180° (4)

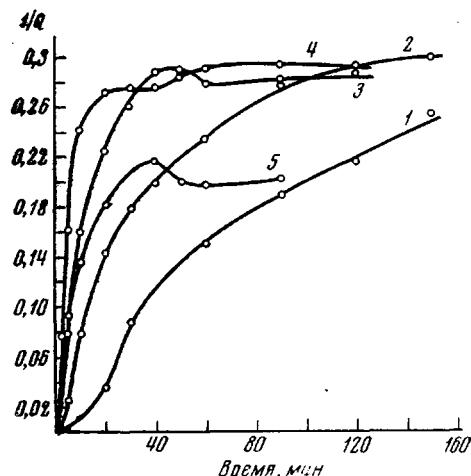


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость степени спшивания бутадиен-стирольного каучука от времени структурирования пероксидатным олигомером, содержащим 30% ПМ II при 150 (1), 160 (2), 170 (3), 180° (4) и ПМ I при 180° (5)

и полирадикалов), которые будут существенно отличаться по длине и природе от цепочечных поперечных связей в ПК. Образование таких структур в пространственной сетке подтверждается связыванием части ПО со структурой вулканизата и позволяет наряду с рядом других преимуществ получить бессерные резины на основе ПО со значительно лучшим комплексом свойств, чем с низкомолекулярными перекисями.

Найденные значения эффективности структурирования $f_z = 13 - 15$ для ПК типа СКС-30П при 160° ($f_z = 10,5 - 12,5$ [12, 13]) свидетельствуют о протекании, как и при обычной перекисной вулканизации ненасыщенных каучуков [12-14], цепного процесса структурирования за счет присоединения аллильного полимерного радикала по двойной связи соседней макро-

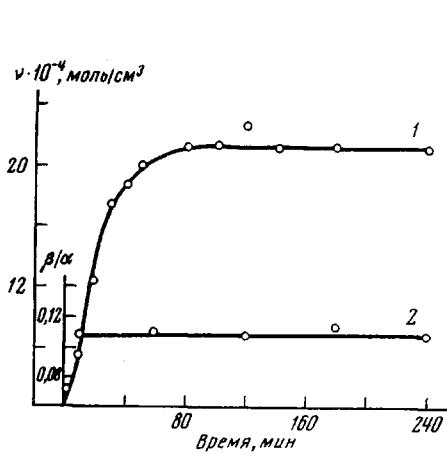


Рис. 7

Рис. 7. Изменение количества активных цепей (1) и отношения β/α (2) от времени вулканизации

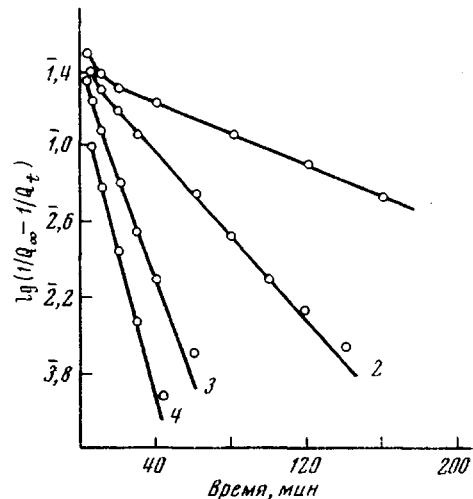


Рис. 8

Рис. 8. Логарифмическая зависимость степени спшивания от времени вулканизации СКС-30П, содержащего 1,5% перекисного мономера I при 150° (1), 160° (2), 170° (3) и 180° (4)

молекулы [15]. Однако цепной процесс значительно подавляется акцепторами свободных радикалов (антиоксидант, сажа и др.) и $f_z=1,2$. В бутадиен-нитрильном ПК цепная реакция ингибируется нитрильными группами [13], поэтому на одну молекулу распавшегося фрагмента перекисного образуется в среднем 1,0–1,3 поперечной связи (лит. данные $f_z=0,97–1,0$ [12, 13]). Из-за отсутствия в структуре насыщенного акрилатного ПК подвижных Н-атомов у α -CH₂-групп эффективность спшивания его на порядок ниже, чем СКН (рис. 2, 4). Однако при введении в акрилатный ПК двойных связей эффективность структурирования значительно возрастает (рис. 3). С ростом температуры степень спшивания в исследуемых системах (рис. 5, 6) возрастает, а максимальная степень и эффективность структурирования несколько снижается. Так, в СКС-30П при 160–180° f_z уменьшается от 14,8 до 13,0, что объясняется неэффективным расходованием перекисных групп при высоких температурах, причем с менее термически устойчивым ПМ I степень спшивания ниже, чем с ПМ II.

Перекисная вулканизация, как известно, сопровождается двумя одновременно протекающими реакциями: структурированием и деструкцией [16]. Исследования данных процессов при структурировании пероксидатных каучуков типа СКС при 180° (рис. 7) показали, что на участке кривой зависимости концентрации эффективных цепей от времени вулканизации не наблюдается заметной реверсии. Отношение констант скоростей деструкции и спшивания β/α , рассчитанное известным методом [16–18], остается практически постоянным по глубине вулканизации. По-видимому, отношение скоростей деструкции и спшивания также мало зависит от температуры и наличия акцептора свободных радикалов (табл. 1), хотя последний резко снижает концентрацию поперечных связей в вулканизате и увеличивает содержание золь-фракции и M_c .

Характер представленных на рис. 8 полулогарифмических анаморфоз свидетельствует о том, что процесс структурирования ПК, а также «неперекисных» каучуков, вулканизованных перекисными мономерами и олигомерами, описывается кинетическим уравнением первого порядка. Отклонение от первого порядка наблюдается на глубоких стадиях процесса,

Таблица 1

Параметры пространственной сетки бутадиен-стирольного «пероксидатного» вулканизата

Режим вулканизации $T, ^\circ\text{C}$ — время, мин.	Степень структурирования $1/Q_{\text{макс}}$	Содержание золь-фракции $S \cdot 10^{-2}$	Молекулярный вес отрезка цепи между сшивками, M_c	Концентрация поперечных связей $N \cdot 10^{10}, \text{см}^{-3}$	Отношение скоростей деструкции и сшивания, β/α
Чистый пероксидатный каучук					
160—330	1,16	0,77	380	75,8	0,08
170—150	1,10	0,59	420	68,7	0,07
180—80	1,01	—	470	66,4	0,06
ПК в присутствии неозона Д					
160—400	0,89	0,97	580	50,1	0,11
170—240	0,77	0,85	700	41,0	0,10
180—180	0,69	0,76	840	34,4	0,09

Таблица 2

Эффективные энергии активации и константы скорости вулканизации

Опыт, №	Тип ПК, ПО и ПМ	$k \cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$				
		150°	160°	170°	180°	$E_a, \text{ккал/моль}$
Пероксидатные каучуки						
1	СКС-30П II *	11,1	25,7	57,6	128,2	30,5
2	СКС-30П I	13,4	27,6	62,1	125,6	28,4
3	СКС-30П III	—	36,9	62,0	133,1	28,3
4	СКН-26П II	14,7	29,3	63,4	132,5	28,7
5	БАК-12-П II	—	36,0	83,6	190,5	32,5
Вулканизация СКС-30 пероксидатными олигомерами						
6	БП II-30 (10% в расчете на каучук)	11,2	27,5	68,8	151,0	32,7
7	БП I-30 ()	15,4	33,0	70,8	—	29,1
Вулканизация СКС-30 перекисным мономером II						
8	ПМ II (3,6% в расчете на каучук)	7,2	17,6	41,5	97,2	33,4

* П I, II, III — каучуки и соолигомеры, содержащие фрагменты перекисных мономеров соответственно I, II и III.

причем в большей степени с ростом температуры, что можно объяснить возрастающей долей побочных реакций. Кажущаяся энергия активации реакции структурирования (табл. 2), вычисленная по наклону кривых в координатах уравнения Аррениуса, увеличивается (опыты 1, 6, 8) в ряду ПК < ПО < ПМ. Таким образом, введение перекисной группы в макромолекулу каучука на стадии сополимеризации является более выгодным, так как часть свободных радикалов, а следовательно, и поперечных связей одним концом уже связана с макромолекулой каучука. Поэтому в ПК с симметричным ПМ III, где концентрация таких радикалов больше, E_a соответственно меньше.

Различия в эффективных константах скоростей вулканизации K исследуемых систем обусловливаются термической устойчивостью перекисных групп и реакционной способностью образующихся макро-, трет.бутокси-

и метильных радикалов [3] в отношении отрыва Н-атома водорода от полимерной цепи, а также влиянием побочных реакций (деструкция, окислительно-восстановительное сшивание и др.) и продуктов их образования.

Так, K исследуемых систем ПК типа СКС возрастает в ряду: ПМ < ПК < ПО. Если несколько большее значение K в перкаучуке по сравнению с ПМ можно объяснить снижением термической устойчивости перекисных групп в сополимере [3], то повышение значения K в системах с ПО, по-видимому, связано с протеканием окислительно-восстановительного структурирования под действием системы: перекисные группы — третиододецилмеркаптан [19]. В ПК скорость вулканизации возрастает в ряду: СКС < СКН < БАК в соответствии с увеличением соотношения кетон : спирт [3, 12], указывающего на возрастание в процессе доли более активных метильных радикалов. Этим же и объясняется более высокое значение K в ПК с ПМ III, чем с ПМ II. Кроме того, в БАК возможно ускорение процесса продуктами деструкции полимера [20]. Наблюдаемое небольшое снижение K от концентрации перекисных групп в ПК и ПО свидетельствует о протекании побочных реакций, включая индуцированное разложение перекиси, однако отмечается, что в диалкилперекисях последнее является маловероятным [21].

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
29 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, М. Р. Виленская, Каучук и резина, 1968, № 11, 5.
2. Л. С. Чуйко, Н. М. Гриненко, Т. И. Юрженко, Авт. свид. 353556, 1970; Бюлл. изобретений, 1973, № 18, 178.
3. Л. С. Чуйко, В. Л. Рублев, Т. И. Юрженко, А. В. Крутъ, Н. М. Гриненко, Высоко-молек. соед., A15, 1737, 1973.
4. R. K. Chetterjee, Indian J. of Technol., 2, 181, 1964.
5. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
6. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1965, № 1, 39.
7. А. Г. Шварц, Е. И. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, «Химия», 1972, стр. 7, 215.
8. P. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
9. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 35, 51, 1944.
10. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Т. М. Гриценко, В. А. Веселовский, «Наукова думка», 1971, стр. 418.
11. R. Scott, M. Magat, J. Polymer Sci., 4, 555, 1949.
12. L. D. Loan, J. Scaulan, Rubber and Plast. Age, 44, 1315, 1963.
13. L. D. Loan, J. Appl. Polymer Sci., 7, 2259, 1963.
14. B. M. E. Van der Hoff, Polymer Preprints, 8, 1461, 1967.
15. В. Н. Горбунов, А. Г. Нагибина, Г. И. Залкинд, Пласт. массы, 1966, № 9, 8.
16. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», 1972, стр. 253.
17. A. Charlesby, J. Polymer Sci., 11, 573, 1953.
18. А. С. Лыкин, Тр. международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 89.
19. Г. С. Уигби, Синтетический каучук, Госхимиздат, 1957, стр. 218.
20. J. Barton, J. Polymer Sci., 4, 555, 1949.
21. L. D. Loan, Rubber Chem. and Technol., 40, 355, 1967.