

УДК 541(64 : 45) : 539.2

**НЕКОТОРЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛАСТОМЕРОВ,  
СШИТЫХ ГЕКСАХЛОР-*n*-КСИЛОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ  
ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ**

*Судзиловская Т. Н., Шершнев В. А.*

Рассмотрены структурные особенности вулканизатов бутадиен-стирольного сополимера с гексахлор-*n*-ксилолом. Показано, возникновение в вулканизатах адсорбционных и координационных связей в присутствии окислов металлов. Эти связи ответственны за повышение прочностных и эластических свойств таких вулканизатов. Рассмотрены релаксационные характеристики вулканизатов с набором связей и предложено их объяснение с позиций сочетания прочных и слабых связей.

Полибутадиен и его сополимеры активно сшиваются гексахлор-*n*-ксилолом (ГХК) при нагревании [1]. В процессе сшивания выделяется хлористый водород, а в присутствии окислов металлов образуются соответствующие хлориды металлов [2]. Известно, что хлористый цинк и некоторые другие хлориды способны координационно связываться с ненасыщенным соединениями с образованием  $\pi$ -комплексов [3]. Так, при прогревании в прессе при 150° смесей бутадиен-стирольного сополимера с хлоридами цинка, кадмия или магния образуется некоторое количество попечных связей, и полимер переходит в гель при помещении его в ксиол. Этот гель разрушается после экстракции таких «вулканизатов» спирто-толуольной смесью, что свидетельствует о координационной природе образовавшихся попечных связей.

Вполне вероятно, что при сшивании эластомеров ГХК в присутствии окислов металлов помимо обычных попечных углерод-углеродных связей могут образоваться дополнительно координационные связи между хлоридами металлов и двойными связями эластомера. Мы определяли характер попечных связей в спицтых ГХК образцах бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного каучука СКМС-30АРК без окислов металлов, а также в присутствии окислов цинка, кадмия, магния и кальция. Содержание ГХК — 4 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука; окислов — эквимолярно 5 вес. ч. ZnO.

Общее число связей определяли на основе данных по набуханию вулканизатов в *m*-ксилоле по уравнению Флори — Ренера. Удаление хлоридов металлов осуществляли экстракцией вулканизатов спирто-толуольной смесью или кипящей водой. Снимали также спектры времен релаксации таких вулканизатов (до и после экстракции) при комнатной температуре и при 80° с целью охарактеризовать специфику физической релаксации напряжения в этих вулканизатах\*. Вода и спирт разрушают координационные связи ввиду образования более устойчивых комплексных соединений с ионом-комплексообразователем [3], т. е. после экстракции при наличии указанных связей общая концентрация попечных связей в спицтом эластомере должна понизиться. Сравниваемые исходные вулканизаты были получены прогревом до оптимального времени вулканизации в прессе при 150°.

\* Опыты проводили на приборе конструкции кафедры технологии резины Ярославского политехнического института, описанном ранее [4].

Экспериментальные данные представлены в табл. 1, из которой видно, что экстракция мало влияет на количество связей в вулканизатах со всеми окислами за исключением системы с ZnO. В присутствии окиси цинка густота сетки в результате экстракции уменьшается в 1,5 раза. Полученные данные согласуются с ранее установленным фактом [21], что наибольшее количество хлорида образуется в присутствии ZnO. Потому в указанной системе наиболее вероятно образование координационных связей.

Таблица 1  
Густота сетки вулканизатов СКМС-30 АРК и ГХК  
и окислами металлов

Тип сшивающей системы	Число связей $n_c \cdot 10^{-19}$ , см $^{-3}$	
	до экстракции	после экстракции спирто-толуольной смесью
ГХК (без окисла)	8,9	8,8
ГХК + ZnO	4,3	2,7
ГХК + CdO	2,0	2,1
ГХК + MgO	2,0	1,8
ГХК + CaO	3,6	3,4

Таблица 2  
Влияние количества и типов связей на физико-механические показатели наполненных резин из СКМС-30 АРК с различными окислами металлов

Физико-механические показатели	Тип окисла *							
	без окисла		MgO		ZnO		CdO	
	а	б	а	б	а	б	а	б
Условное напряжение при удлинении ( $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ ): 100%-ном	13	13	15	18	21	20	32	33
300%-ном	44	48	94	—	112	141	159	—
Предел прочности при разрыве, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	79	69	149	103	180	149	163	152
Относительное удлинение при разрыве, %	500	498	386	270	478	392	316	280
Остаточное удлинение, %	20	16	4	4	10	8	4	4

\* а — до, б — после экстракции.

С остальными хлоридами возникновение последних также возможно, однако их количество невелико и вносит малый вклад в общее число связей.

Для более полной характеристики вулканизатов измеряли их физико-механические характеристики до и после экстракции кипящей водой. (Для уменьшения влияния разброса показателей испытания проводили на наполненных вулканизатах (табл. 2).)

Из табл. 2 видно, что в присутствии всех окислов резко повышаются значения условных напряжений при удлинении и предел прочности при разрыве. В присутствии окиси цинка, где предполагается наличие наибольшего количества координационных связей, прочностные показатели наивысшие. Это обусловлено, вероятно, не только наличием, но и концентрированием координационных связей, а также микрообластей с присоединенными к каучуку фрагментами молекул ГХК у полярных поверхностей окислов металлов. В вулканизатах с окисью цинка и магния происходит наиболее заметное снижение показателя прочности после

экстракции, а с окисью кадмия и без окислов прочность меняется мало. Очевидно, это объясняется разрушением слабых связей в вулканизатах с ZnO и MgO. Окись кадмия обладает наибольшей адсорбционной способностью, и сравнительно высокие физико-механические показатели резин с ней могут быть обусловлены адсорбцией полярных фрагментов таких резин и их упрочнением в связи с этим при растяжении (табл. 2).

Чем больше слабых, легко перегруппировывающихся связей, тем выше прочность. После их разрушения кипячением в воде прочность вулканизатов с окисью цинка и магния падает. Это подтверждает существование в вулканизатах с ГХК и окислами магния и цинка заметного числа слабых

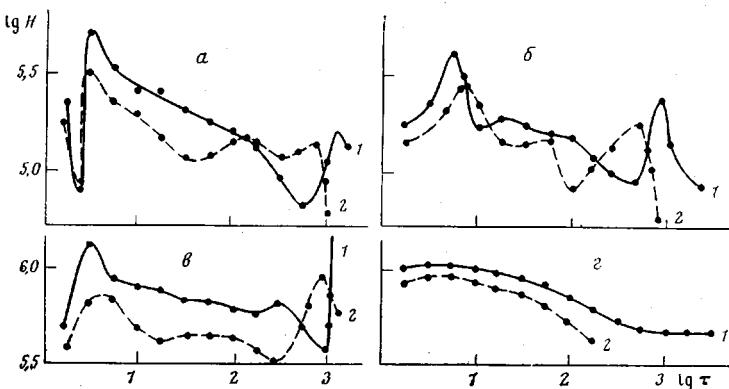


Рис. 1. Спектры времен релаксации вулканизатов с ГХК до (1) и после экстракции спирто-толуольной смесью (2) в присутствии ZnO (а), MgO (б), CdO (в) и без окислов металлов (д)

связей. Их более полная характеристика получена в экспериментах по исследованию релаксации напряжения. Образцы вулканизатов этой серии опытов имели приблизительно одинаковую густоту сетки, чтобы обеспечить возможность их сравнения между собой. Каучук предварительно экстрагировали ацетоном.

На рис. 1, а представлены спектры времен физической релаксации напряжения вулканизатов с окисью цинка. В спектре неэкстрагированного вулканизата имеются два явно выраженных максимума с временами релаксации несколько ниже 10 и  $10^5$  сек. Согласно Бартеневу [5], первый максимум, который обозначают как  $\tau_0$ , является усредненным временем релаксации в коротковременной области спектра и характеризует быструю стадию физической релаксации. Он обусловлен подвижностью связанных сегментов, находящихся в упорядоченной части вулканизата. Этот процесс происходит еще без перестройки в целом упорядоченных микрообластей. Медленная стадия физической релаксации состоит из элементарных релаксационных процессов, которые выражаются средними временами  $\tau_2$  и  $\tau_3$ , что согласуется с литературными данными [5]. Это ступенчатый процесс перестройки упорядоченных микрообластей надмолекулярной структуры под действием теплового движения и напряжения. Следует отметить, что максимум  $\tau_0$  у вулканизата с ГХК и ZnO смещен вправо по сравнению с обычными серными вулканизатами, что можно связать с существованием полярных взаимодействий с  $ZnCl_2$  и поверхностью ZnO, в результате чего сегменты в бессерном вулканизате с более «жесткими» узлами находятся в более ориентированном упорядоченном состоянии. Максимум  $\tau_2$  у вулканизата с ZnO выражен слабо. Имеется узкий высокий максимум  $\tau_3$ , который сглаживается после спирто-толуольной экстракции. При этом общий уровень спектра несколько снижается, что, по-видимому, связано с разрушением координационных связей вследствие вымывания  $ZnCl_2$  из вулканизата. Слабо выраженный максимум  $\tau_2$  можно связать с существованием слабых взаимодействий, обусловленных присутствием твердой поверхности

сти окиси цинка в вулканизате. По-видимому, они менее устойчивы, чем координационные связи, поэтому максимум  $\tau_2$  расположен левее на шкале времен.

Спектр неэкстрагированного вулканизата с  $MgO$  (рис. 1, б) напоминает спектр с  $ZnO$ . Это указывает на образование слабых связей в присутствии окиси магния. Хлорид магния подобно другим хлоридам способен образовывать комплексные соединения с органическими лигандами [3], однако способность к координации у него выражена гораздо слабее, чем у  $ZnCl_2$  или  $CdCl_2$ . Оксись магния имеет более развитую удельную поверхность, чем окись цинка [6], что дает основание предположить, что в вулканизатах с ГХК в присутствии  $MgO$  образуются слабые адсорбционные связи

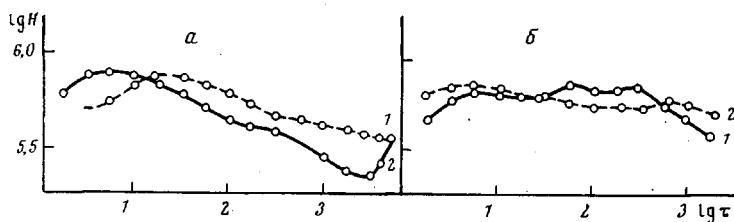


Рис. 2. Спектры времен релаксации вулканизатов с ГХК и окисью кальция до (1) и после экстракции спирто-толуольной смесью (2) при комнатной температуре (а) и 80° (б)

на поверхности последней. Существование слабых взаимодействий в вулканизационных узлах и микрогетерогенное распределение этих узлов характеризуют появление более или менее выраженных максимумов в области спектра 10–10<sup>3</sup> сек. После спирто-толуольной экстракции высота максимумов уменьшается, они становятся менее четкими и смещаются вдоль шкалы времен. Вероятно, в процессе экстракции происходит перераспределение слабых взаимодействий в вулканизатах вследствие увеличения подвижности молекулярных цепей под действием растворителя. Кроме того, часть связей (возможно, координационных) разрушается, что приводит к понижению уровня спектра.

Характер спектра вулканизата с окисью кадмия в целом идентичен спектрам вулканизатов с окисью цинка и магния (рис. 1, в). В нем имеется максимум с  $lg \tau = 2,5$  и намечается максимум при  $lg \tau > 3$ . Первый, вероятно, соответствует перегруппировке адсорбционных связей. Его форма (широкий и невысокий) позволяет предположить образование на поверхности  $CdO$  более крупных ассоциатов. Второй максимум находится в области спектра, которая соответствует, мы полагаем, перегруппировке координационных связей, как и в вулканизате с  $ZnO$ .

После спирто-толуольной экстракции вулканизатов с окисью кадмия общий уровень спектра снижается, что свидетельствует о разрушении связей. В частности, уменьшается площадь максимума  $\tau_3$ , т. е. разрушаются координационные связи. Смещение максимумов  $\tau_2$  и  $\tau_3$  влево по шкале времен после экстракции, по-видимому, связано с уменьшением полярности связей вследствие вымывания хлорида кадмия.

В присутствии окиси кальция спектр имеет едва заметные максимумы в области  $lg \tau \approx 1$  и  $lg \tau = 2-3$  (рис. 2, а). В целом он характеризуется общим небольшим снижением  $lg H$ . После спирто-толуольной экстракции вид спектра практически не меняется. Все это свидетельствует об отсутствии в вулканизатах с  $CaO$  слабых взаимодействий. Однако проведение процесса релаксации при 80° (рис. 2, б) показывает, что в присутствии окиси кальция образуются более прочные физические узлы, возможно, за счет высокой полярности поверхности  $CaO$  и хлорида кальция.

Спектры остальных вулканизатов, полученные при 80°, не имеют заметных максимумов, что указывает на отсутствие в этих вулканизатах связей,

занимающих по энергии среднее положение между слабыми физическими и химическими связями.

Сравнение спектров вулканизатов с окислами со спектрами, полученными в отсутствие окислов (рис. 1, 2), еще раз подтверждает образование слабых связей при вулканизации каучука системой ГХК с окислами. Спектр вулканизата без окислов не содержит максимумов. Максимум  $\tau_0$ , по-видимому, находится левее, так как отсутствуют полярные взаимодействия. Далее происходит снижение  $\lg H$ , которому соответствуют релаксационные процессы, характеризующиеся распадом упорядоченных микрообластей. После экстракции в спектре также отсутствуют какие-либо максимумы.

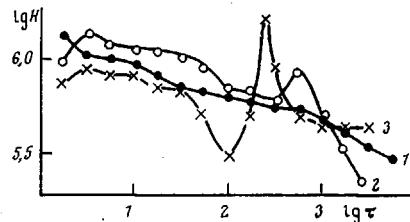


Рис. 3. Спектры времен релаксации вулканизатов из бутадиен-стирольного каучука с перекисью дикумиля (1), с тиурлом и окисью цинка (2), с дитиодиморфолином и окисью цинка (3)

Релаксационный спектр вулканизата с ГХК без окислов металлов хорошо коррелирует со спектром перекисного вулканизата (рис. 3).

В спектрах вулканизатов с тиурлом и окисью цинка и дитиодиморфолином и окисью цинка имеются максимумы, отвечающие полярным взаимодействиям участков молекулярных цепей каучука с присоединенными фрагментами этих вулканизующих агентов и поверхностью окиси цинка [7]. Это сближает такие спектры с описанными выше спектрами вулканизатов с ГХК и окислами металлов.

Таким образом, при спшивании каучука ГХК в присутствии окислов металлов, помимо обычных углерод-углеродных поперечных связей, образуются еще связи, вероятно, адсорбционного или координационного типа, которые ассоциированы у поверхности окислов или хлоридов металлов. Это приводит к увеличению прочностных свойств вулканизатов, изменяет спектр времен релаксации, что оказывает влияние на динамические и эластические свойства вулканизатов. В зависимости от природы окисла металла и возможностей его взаимодействия с вулканизующим агентом или продуктами его превращения (образование хлоридов металлов с ГХК) количество и характер этих связей различны и, следовательно, различны и основные структурные характеристики вулканизатов, в частности их релаксационные и прочностные свойства.

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

Поступила в редакцию  
24 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шершнев, В. В. Глушко, Б. А. Догадкин, А. И. Курмеева, Каучук и резина, 1972, № 4, 20.
2. В. А. Шершнев, Т. Н. Судзиловская, С. С. Скляренко, Химическая технология, Серия Каучук и резина, Ярославль, 1975, стр. 32; В. А. Шершнев, Т. Н. Судзиловская, Р. Г. Романова, А. В. Кольцова, Там же, 1974, стр. 21.
3. Н. С. Ахметов, Неорганическая химия, «Высшая школа», 1969, стр. 541.
4. В. А. Ермолаев, Н. Д. Захаров, З. В. Черных, Механика полимеров, 1974, 378.
5. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, В. М. Стороженко, Высокомолек. соед., А15, 1450, 1973.
6. А. А. Донцов, А. А. Канаузова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 35, 250, 1973.
7. А. А. Донцов, З. Н. Тарасова, В. А. Шершнев, Коллоидн. ж., 35, 211, 1973.