

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 2

УДК 541.64 : 547.335

ФОРМИРОВАНИЕ ЕДИНОЙ ТРЕХМЕРНОЙ СЕТКИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ЭЛАСТОМЕРАМИ И АЗОДИКАРБОНАМИДОМ

*А. А. Донцов, Р. Х. Тургумбаева, И. В. Щербина,
А. А. Канаузова*

С помощью микроскопических и электронно-микроскопических измерений, степени спшивания и физико-механических свойств вулканизатов до и после экстракции азодикарбонамида (АДКА), выделения азота показано, что вулканизация эластомеров различного строения АДКА протекает как гетерогенная реакция. Предложена схема процесса формирования единой трехмерной сетки при азоамидной вулканизации. Показано, что результатом гетерогенной реакции вулканизации может являться формирование как гетерогенной (бутадиен-нитрильные каучуки), так и гомогенной вулканизационной структуры (бутадиен-стирольный каучук, полибутадиен).

Закономерности формирования единой трехмерной сетки в результате гетерогенных реакций наиболее подробно исследованы при вулканизации эластомеров солями метакриловой кислоты [1]. Эти реакции инициируются растворимой в каучуке перекисью дикумила (ПДК), а выраженный гетерогенный характер реакции объясняется адсорбцией большей части введенной ПДК на поверхности дисперсных частиц непредельных солей [2]. Вместе с тем часть ПДК всегда остается растворенной в эластомерной матрице и при вулканизации обуславливает спшивание цепей в результате гомогенных реакций. Поскольку при солевой вулканизации выделить гетерогенные процессы спшивания в «чистом» виде затруднительно, желательно подобрать систему, в которой вулканизация протекает в результате взаимодействия каучука с вулканизующим агентом без инициатора. В этой связи представляет интерес исследование спшивания эластомеров азодикарбонамидом (АДКА), в результате которого получают вулканизаты, имеющие комплекс свойств, характерный для гетерогенной вулканизационной структуры [3–5]. Цель данного сообщения – исследование закономерностей спшивания эластомеров разного строения нерастворимым в них АДКА.

Резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильных каучуков (СКН-18, СКН-26, СКН-40), полибутадиена и бутадиен-стирольного каучука СКС-30А готовили на лабораторных вальцах при температуре валков 40–50° и вулканизовали в прессе с электрическим и в некоторых случаях с масляным обогревом плит при 150°.

АДКА марки х. ч. дополнительной очистке не подвергали, чтобы избежать гидролиза. Распределение АДКА в каучуке изучали с помощью микроскопа МБИ-6 с постоянной фотокамерой. Образцы толщиной 0,05–0,1 мм фотографировали в проходящем поляризованном свете при скрещенных поляризаторах. Размер частиц АДКА определяли на полученных микрофотографиях с помощью микроскопа МБС-2 с микрометрической шкалой в окуляре. При построении одной кривой распределения по размерам измеряли 700–800 частичек АДКА.

На электронном микроскопе марки ВС-413 исследовали срезы вулканизатов толщиной 600–1000 Å.

Газовыделение из вулканизатов анализировали с помощью установки, позволяющей регистрировать изменение давления при появлении газообразных продуктов разложения АДКА.

Для разрушения частиц АДКА вулканизаты экстрагировали на холода ДМФ в течение 15 суток, затем для удаления ДМФ образцы экстрагировали ацетоном. Степень сшивания вулканизатов до и после обработки ДМФ определяли по величине равновесного набухания в хлороформе. При расчете концентрации активных цепей $1/M_c$ принимали константу взаимодействия полимер — растворитель 0,32 для СКН-26 и 0,29 для СКС-30А.

Кривые зависимости нагрузка — деформация получали на универсальной разрывной машине «Инстрон» при скорости растяжения 100 мм/мин.

Как видно из рис. 1, при нагревании бутадиен-нитрильного каучука с АДКА образуются вулканизаты с высокими прочностными показателями. Содержание золь-фракции в хлороформе (обычном растворителе для этого полимера) в полученных образцах не превышает 3—4%. Это свиде-

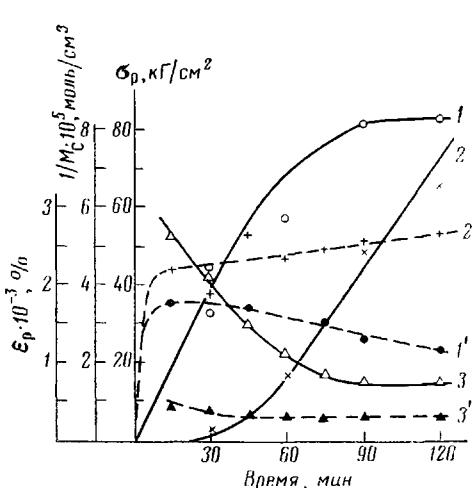


Рис. 1

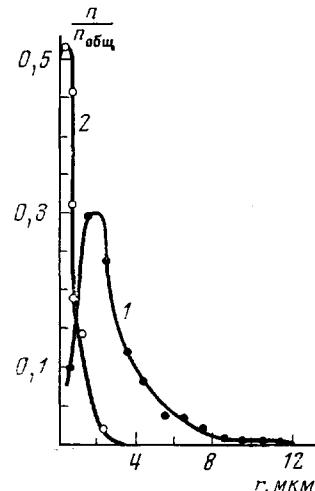


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость сопротивления разрыву (1, 1'), концентрации активных цепей (2, 2'), относительного удлинения (3, 3') вулканизатов СКН-26 с 5 вес. ч. АДКА (1—3) и 0,5 вес. ч. ПДК (1'—3') от продолжительности вулканизации при 150°

Рис. 2. Распределение по размерам частиц r АДКА (5 вес. ч.) в СКН-26 до вулканизации (1) и после нагревания при 150° в течение 90 мин. (2). n — число частиц определенного размера, $n_{общ}$ — общее число частиц в единице объема

тельствует о формировании в процессе азоамидной вулканизации единой трехмерной сетки, включающей практически весь эластомер. Характерная черта процесса состоит в том, что сшиванию эластомера предшествует индукционный период, после которого концентрация активных цепей линейно возрастает, не достигая максимума в исследованном интервале времени вулканизации. Сопротивление разрыву σ_p возрастает с первого момента реакции без индукционного периода и достигает предельного значения к 90—120 мин. вулканизации. Отсутствие корреляции между изменениями степени сшивания и сопротивления разрыву характерно для вулканизатов с гетерогенной вулканизационной структурой [1]. Формирование гетерогенной вулканизационной структуры естественно связать с плохой растворимостью АДКА в каучуке [3, 4]. Действительно, частицы АДКА обнаружены при наблюдении в поляризационном микроскопе как сырых смесей, так и вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. После вулканизации распределение частиц по размерам r изменяется так, что максимум на кривой смещается в сторону частиц меньшего размера и располагается вблизи границы чувствительности светового микроскопа (рис. 2). Измельчение, но не растворение АДКА при вулканизации подтверждается тем, что на электронно-микроскопических снимках вулканизатов обнаружены характерные частицы вулканизующего агента размером от 0,2 до 5 мкм (рис. 3).

Против допущений о растворении АДКА при вулканизации свидетельствуют данные по нагреванию вулканизатов при 200°, когда происходит интенсивное разложение АДКА. Во всех азоамидных вулканизатах наблюдается значительное газовыделение. С помощью калибровочной кривой установлено, что в оптимуме по прочности в вулканизатах сохраняется 60–80% неизмененного АДКА. После разрушения частиц АДКА обработкой ДМФ (электронно-микроскопические исследования срезов экстрагированных вулканизатов показали, что частицы АДКА в них отсутствуют) газовыделения не происходит. Вымывание АДКА из вулканизатов сопро-

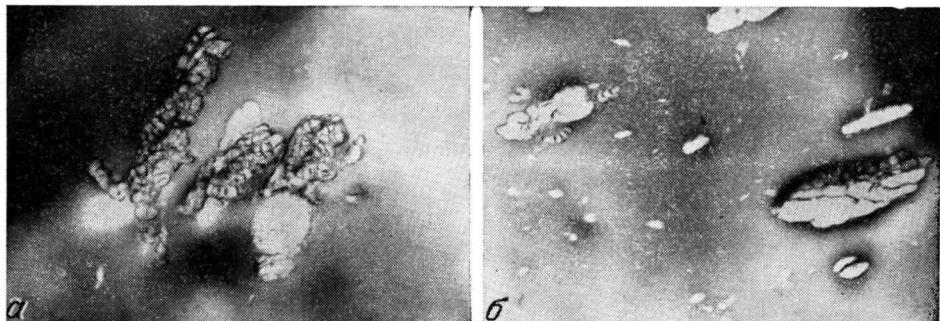


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки ($\times 5050$) срезов смеси на основе СКН-26 с 10 вес. ч. АДКА до (а) и после (б) вулканизации (45 мин. при 150°).

вождается резким изменением как степени спшивания, так и сопротивления разрыву азоамидных вулканизатов (таблица).

Совокупность приведенных данных показывает, что АДКА принимает участие в вулканизации, причем в реакцию с каучуком вступают в основном молекулы АДКА на поверхности частиц. Вулканизационный узел состоит, очевидно, из кристаллических частиц, к поверхности которых в результате реакции по азогруппам молекул АДКА присоединены цепи каучука, и содержащих в основном неизмененные молекулы АДКА.

Свойства вулканизатов СКН-26 до и после обработки диметилформамидом

Показатели	Перекисный вулканизат	Вулканизаты с 5 вес. ч. АДКА			
		продолжительность вулканизации при 150°, мин.			
		15	30	60	120
Сопротивление разрыву, $\kappa\Gamma/cm^2$:					
исходное	47,9	44,6	57,0	81,4	82,4
после экстракции	41,0	—	21,6	27,6	48,0
Относительное удлинение, %:					
исходное	490	2100	1125	730	750
после экстракции	480	—	800	640	650
Степень спшивания по набуханию в хлороформе, $1/Q$:					
исходная	0,094	0,015	0,051	0,096	0,100
после экстракции	0,094	—	Слабый гель		0,042

Рассмотрение электронно-микроскопических снимков (рис. 3) показывает, что расстояния между частицами АДКА зачастую составляют 2,0–3,5 μm , что равно или даже больше длины полностью вытянутых цепей каучука (расчет из величины молекулярной массы приводит к значению 2–3 μm). Растяжение системы, в которой содержатся полностью вытянутые цепи, должно привести к значительному увеличению напряже-

ния в образце. Однако на кривых нагрузка — удлинение азоамидных вулканизатов появляется протяженный участок, где деформирование не сопровождается заметным увеличением напряжения (рис. 4). Это означает, что в реальной системе свернутые макромолекулы вначале растягиваются и распрямляются без заметных усилий и поэтому возможность взаимодействия одной и той же макромолекулы с разными частицами АДКА следует признать маловероятной.

Учитывая закономерности гетерогенной вулканизации [1, 2] и полученные в этой работе экспериментальные данные, можно предложить следующую схему процесса. После изготовления смеси на поверхности диспергированных в матрице каучука частиц АДКА происходит адсорбция макромолекул эластомера и возникает граничный слой каучука, в котором

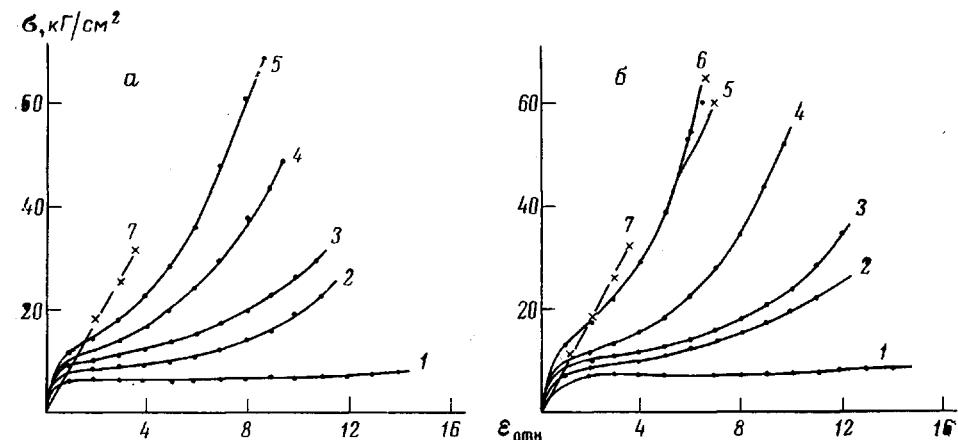
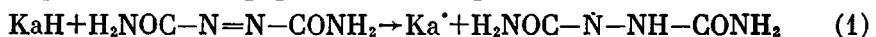
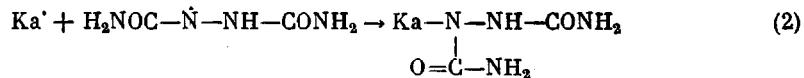


Рис. 4. Кривые напряжение — удлинение для смесей СКН-26, вулканизованных 5 (а) и 10 вес. ч. АДКА (б) при 150° в течение 15 (1), 30 (2, 7), 45 (3), 60 (4), 90 (5) и 120 (6) мин.; 7 — вулканизат с 0,5 вес. ч. ПДК

полимерные молекулы представляют собой простирающиеся в эластическую среду петли, адсорбированные на поверхности лишь небольшими участками [6, 7]. Элементарные реакции каучука с АДКА протекают, очевидно, по радикальному механизму [5] и включают ряд стадий. Прежде всего происходит дегидрирование полимерной цепи



При рекомбинации макрорадикала Ka^+ и гидразодикарбонамидного радикала по реакции



адсорбированные петли фиксируются на поверхности дисперсных частиц АДКА. Эта реакция весьма вероятна вследствие «клеточного эффекта» и является основной при азоамидной вулканизации бутадиен-нитрильного каучука. Действительно, после вымывания свободного АДКА диметилформамидом степень спшивания вулканизатов резко уменьшается. Существенно, однако, что трехмерная сетка, хотя и редкая, сохраняется, а степень спшивания экстрагированных вулканизатов возрастает при увеличении продолжительности вулканизации (таблица).

В перекисных вулканизатах поперечные связи не разрушаются при аналогичной экстракции (таблица), поэтому можно сказать, что после экстракции ДМФ в азоамидных вулканизатах сохраняются углерод-углеродные связи в эластической матрице. Нагревание бутадиен-нитрильного каучука при 150° не приводит к спшиванию, поэтому этот тип спшивания

в системе каучук – АДКА инициируется радикалами, образующимися по реакции (1), и осуществляется только в том случае, если образовавшийся на поверхности частиц АДКА макрорадикал переместится в эластическую матрицу (выйдет из реакционной «клетки»). Это происходит, скорее всего, путем скольжения активированного (содержащего свободный радикал) звена в складке от поверхности частицы АДКА к неупорядоченной дисперсной среде каучука без нарушения адсорбционного слоя. Отметим, что предлагаемая схема согласуется с современными представлениями о неоднородном строении аморфных полимеров, содержащих упорядоченные участки складчатой структуры [8–14].

Сшивание цепей в эластической матрице является необходимым для создания единой трехмерной сетки вулканизата. Число таких спивок не должно быть слишком, так как их назначение состоит только в соединении полимерных цепей конечной молекулярной массы в бесконечную цепь. Действительно, дополнительное спшивание в эластической среде азоамидных вулканизатов бутадиен-нитрильного каучука под действием специально добавленной в смесь перекиси дикумила (она растворяется в каучуке) приводит к увеличению сопротивления разрыву вулканизата лишь при небольшой концентрации перекиси. Когда число спивок в эластической среде становится значительным, и ориентация цепей при растяжении затрудняется, сопротивление разрыву азоамидных вулканизатов уменьшается и приближается к соответствующим значениям перекисных вулканизатов СКН-26. Такое же влияние оказывает увеличение концентрации ПДК при вулканизации эластомеров полярными непредельными соединениями [15], поэтому полученные данные подтверждают общий характер зависимости разрушения материала от количества и соотношения микрогетерогенных полифункциональных и статистически распределенных тетрафункциональных узлов сетки. Преобладающую долю межфазных реакций в смеси бутадиен-нитрильного каучука с АДКА при вулканизации можно связать со сравнительно сильной адсорбцией полярного каучука на полярной поверхности частиц АДКА. При этом скольжение активированного звена по складчатому адсорбционному слою замедляется вследствие повышенного межмолекулярного взаимодействия полярной нитрильной группы звена с полярными амидными и азогруппами на поверхности частиц АДКА. При использовании эластомера без полярных групп взаимодействие активированного звена с поверхностью частиц АДКА должно уменьшиться, а скорость скольжения по складке при прочих равных условиях возрасти.

Для проверки этого положения исследовали вулканизацию АДКА малополярных бутадиен-стирольного каучука и полибутадиена. Как видно из приведенных на рис. 5 данных, вулканизация в смеси СКС-30А и АДКА подчиняется тем же закономерностям, что и вулканизация бутадиен-нитрильного каучука (в частности, отсутствует корреляция между изменением степени спшивания и сопротивления разрыву вулканизатов). Однако степень спшивания в этой системе значительно больше, тогда как сопротивление разрыву и относительное удлинение мало отличаются от соответствующих значений перекисных вулканизатов. После разрушения частиц АДКА диметилформамидом свойства вулканизатов (включая степень спшивания) практически не изменяются. Эти особенности характерны и для вулканизации полибутадиенов. Для азоамидных вулканизатов СКС-30А и полибутадиена характерна такая же линейная зависимость напряжения от деформации, как и для перекисных вулканизатов (рис. 6). В случае азоамидных вулканизатов бутадиен-нитрильного каучука эта зависимость сильно отличается от линейной (рис. 4), что указывает на преимущественное образование при азоамидной вулканизации СКС-30А и полибутадиена поперечных связей в массе каучука. Поскольку гетерогенный характер реакции не изменяется, большая доля спшивания в эластичной матрице является следствием более выраженного процесса выхо-

да макрорадикалов из клетки и инициирования или сшивания в эластичной матрице. При этом мы полагаем, что общее количество макрорадикалов, генерируемых в системе в данных условиях, меняется мало, так как во всех случаях протекает реакция АДКА и бутадиеновых звеньев полимерной цепи. Вышедшие в эластическую матрицу радикалы либо рекомбинируют, либо вступают в реакции с двойными связями в цепях бутадиеновых полимеров, обусловливая эффекты «кросс-полимеризации» [16, 17]. Последний процесс развивается в эластической матрице и при-

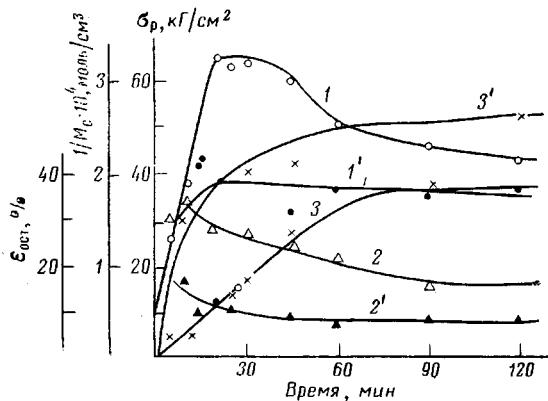


Рис. 5

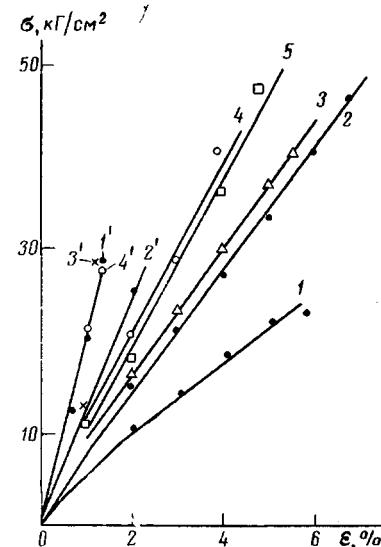


Рис. 6

Рис. 5. Кинетика вулканизации СКС-30 с 5 вес. ч. АДКА (1–3) и 0,4 вес. ч. ПДК (1'–3'). 1, 1' — сопротивление разрыву; 2, 2' — остаточное удлинение; 3, 3' — концентрация активных цепей

Рис. 6. Кривые напряжение – удлинение для смесей СКС-30 с 15 вес. ч. АДКА (1–5) и 0,4 вес. ч. ПДК (1'–5'), вулканизированных при 150° в течение 15 (1, 1'), 30 (2, 2'), 45 (3, 3'), 60 (4, 4') и 120 мин. (5)

водит к дополнительному сшиванию в ней. Распределение связей при этом приближается к статистическому, а свойства азоамидных вулканизатов — к свойствам перекисных вулканизатов.

Полученные данные показывают, что гетерогенные процессы не являются специфической особенностью вулканизации полярными непредельными соединениями. Они характерны, по-видимому, для самых разнообразных систем, если вследствие нерастворимости в каучуке, химических превращений или других причин гомогенное распределение (растворение) вулканизующей системы в эластической среде оказывается затрудненным или вообще невозможным. При этом результатом гетерогенной реакции вулканизации может являться формирование как гетерогенной, так и гомогенной вулканизационной структуры.

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

Поступила в редакцию
8 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Донцов и др., Коллоидн. ж., 31, 370, 508, 1969; Высокомолек. соед., A15, 1545, 1973.
2. В. Ф. Солдатов, А. А. Донцов, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1973, № 3, 18.
3. А. А. Донцов, И. В. Щербина, Р. Х. Тургумбаева, Каучук и резина, 1975, № 12, 10.

4. А. А. Донцов, Р. Х. Түргүмбаева, И. В. Щербина, Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1973, вып. 1, 140.
 5. Р. Х. Түргүмбаева, Диссертация, 1974.
 6. Ю. С. Липатов, Л. И. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
 7. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1511, 1970.
 8. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
 9. G. Jeh, Polymer Preprints, 10, 1020, 1969.
 10. G. Jeh, J. Macromolec. Sci., B6, 451, 1972.
 11. D. Luch, G. Jeh, J. Appl. Phys., 43, 4326, 1972.
 12. J. Klement, P. Geil, J. Macromolec. Sci., B5, 505, 1971.
 13. P. H. Geil, Industr. Engng Chem. Prod. Res. and Development, 14, 59, 1975.
 14. R. Hosemann, J. Polymer Sci., C 20, 1, 1967.
 15. А. А. Донцов, Диссертация, 1974.
 16. G. Kraus, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1257, 1962.
 17. L. D. Loan, Rubber Chem. and Technol., 40, 149, 1967.
-