

где первое слагаемое — вклад эффекта собственной анизотропии, а второе слагаемое определяет величину эффекта микроформы; n_s и n_p — показатели преломления растворителя и полимера, ρ — плотность полимера, M_0 — вес мономерного звена, S — число мономерных единиц в статистическом сегменте Куна, равное для данного полимера 40 [4], $(L_2 - L_1)_s$ — фактор формы сегмента, который примем равным 2π , поскольку асимметрия сегмента велика (отношение длины сегмента к его поперечным размерам) [4], $a_{\parallel} - a_{\perp}$ — разность поляризуемостей мономерного звена.

Для разности поляризуемостей мономерного звена (включающего одно глюкозидное кольцо) получаем величину $-68 \cdot 10^{25} \text{ см}^3$. Столь большая отрицательная анизотропия мономерного звена ФКЦ обусловлена строением боковых замещающих радикалов, содержащих анизотропные ароматические циклы и жесткие амидные группы, способные к образованию внутримолекулярных водородных связей.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., *A16*, 944, 1974.
2. P. N. Lavrenko, E. I. Rjumtsev, I. N. Stennikova, L. N. Andreeva, N. V. Pogodina, V. N. Tsvetkov, J. Polymer Sci., *C44*, 217, 1974.
3. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ф. М. Алиев, Л. И. Куценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., *A17*, 1368, 1975.
4. Л. Н. Андреева, П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов, Л. И. Куценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., *B17*, 326, 1975.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
6. A. Peterlin, H. Stuart, Z. Phys., *112*, 129, 1939.

УДК 541.64:678.028

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ГРУППЫ

В. П. Волков, Т. Е. Юрчук, Э. В. Зимин, К. В. Нельсон

Комплекс ценных технических свойств сополимеров, содержащих карбоксильные и сложноэфирные группы, как известно, реализуется в полной мере при использовании вулканизирующих систем, обеспечивающих образование лабильных ионных и стабильных ковалентных связей в пространственной структуре вулканизата [1–6]. Физико-механические свойства резин на основе данных сополимеров определяются соотношением ионных и ковалентных связей, регулируемых за счет состава вулканизирующей системы. На основании сравнительного изучения физико-механических свойств вулканизатов, полученных с различными системами вулканизации, предполагалось, что солевая и ковалентная вулканизация являются конкурирующими процессами [2, 3]. Более подробного исследования процесса комбинированной вулканизации полимеров с функциональными группами ранее не проводилось. Между тем детальное изучение особенностей данного процесса, а также взаимного влияния ингре-

диентов вулканизации крайне необходимо для выбора рациональных систем вулканизации и улучшения свойств вулканизатов на основе полимеров, упомянутых выше.

В настоящей работе исследован процесс вулканизации сополимера бутадиена, акрилонитриловой кислоты (АНК) и изопропилкарбоксиметилметакрилата, полученного при соотношении мономеров 74 : 26 : 10 соответственно (сополимер БНЭФ) [7]. Вязкость сополимера по Муни при $100^\circ - 58$, $T_c - 36^\circ$.

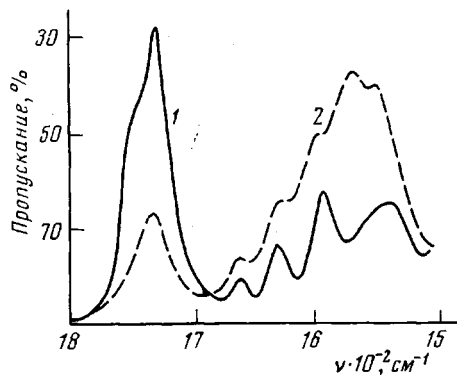


Рис. 1

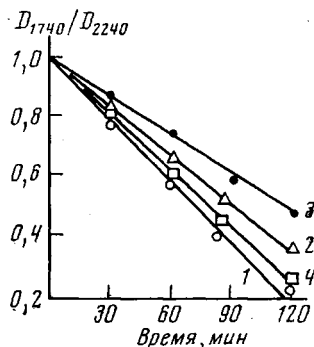


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры поглощения каучука БНЭФ (1) и его солевого вулканизата (2)
Рис. 2. Относительное изменение вулканизации для солевой (1) и комбинированных систем вулканизации (2-4)

Здесь и на рис. 3 содержание, вес. ч: сера — 1,0 (2), перекись дикумила — 1,0 (3), тиурам — 3,0; окись цинка — 5,0 (4)

Для образования ионных связей в пространственной структуре вулканизатов в составе резиновых смесей использовали вулканизующий агент — гидроокись кальция в сочетании с активатором $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8, 9]. Для получения ковалентных сшивок в составе резиновых смесей использовали серу, перекись дикумила или тетраметилтиурамдисульфид (тиурам) [8-10].

Содержание ионных связей в вулканизационной структуре резин БНЭФ определяли методом ИК-спектроскопии и по равновесному набуханию вулканизатов в толуоле Q_T , а также смеси толуола с 3%-ной уксусной кислотой $Q_{T\text{y}}$ согласно методике [11].

В процессе вулканизации каучуков со сложноэфирными группами происходит гидролиз сложноэфирных групп с образованием групп COO^- (рис. 1). Поэтому интенсивность характеристической полосы поглощения карбонильной группы 1740 см^{-1} уменьшается и появляются две новые полосы в области 1550 и 1460 см^{-1} , которые соответствуют антисимметричным и симметричным колебаниям группы COO^- соответственно [12]. Первая из этих полос весьма характерна, однако в этой же области спектра лежат полосы поглощения неозона Д, что ограничивает возможности использования этой полосы при наличии в каучуке указанного выше антиоксиданта. Полоса карбонильного поглощения 1740 см^{-1} удобна для анализа, ее интенсивность пропорциональна количеству сложноэфирных групп в полимере и уменьшается с их расходом на образование солевых связей. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу 2240 см^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), интенсивность которой, как нами было установлено, в процессе вулканизации не меняется. Относительные оптические плотности D_{1740}/D_{2240} нормировались к единице. Кроме того, в спектрах солевых вулканизатов каучука БНЭФ наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области $1300-1000 \text{ см}^{-1}$, обусловленное колебаниями группы $\text{C}-\text{O}$ в изопропилкарбоксиметилметакрилате [13].

Изменения, наблюдаемые в спектрах вулканизатов, по сравнению со спектром невулканизованного каучука, соответствуют вступлению карбо-

нильных групп в реакцию с образованием связи $(\text{COO})_2\text{Ca}$. Из рис. 2, на котором представлено относительное изменение интенсивности карбонильного поглощения от времени вулканизации, видно, что по истечении 120 мин. вулканизации ~80% карбонильных групп вступает в реакцию солеобразования. Добавка 1% серы приводит к тому, что в реакцию солеобразования вступает лишь ~65% карбонильных групп. Присутствие в смеси перекиси дикумила и тиурама также приводит к уменьшению скорости процесса солеобразования. Из рис. 2 видно, что перекись дикумила подавляет солевую вулканизацию в большей степени, чем сера или тиурам.

Данные, полученные методом ИК-спектроскопии, полностью согласуются с результатами изучения структуры вулканизатов каучука БНЭФ методом равновесного набухания. Из рис. 3 следует, что чем выше плотность ковалентных связей, тем меньше образуется ионных связей в процессе комбинированной вулканизации сополимеров БНЭФ. Увеличение содержания ионных связей в пространственной структуре ненаполненных резин сопровождается ростом сопротивления разрыву (таблица).

Таким образом, на основании проведенных экспериментов следует, что введение в состав вулканизирующей группы для сополимеров БНЭФ ингредиентов ковалентной вулканизации, как правило, подавляет процесс солевой вулканизации и снижает концентрацию ионных связей в пространственной структуре вулканизата. Это, по-видимому, объясняется гете-

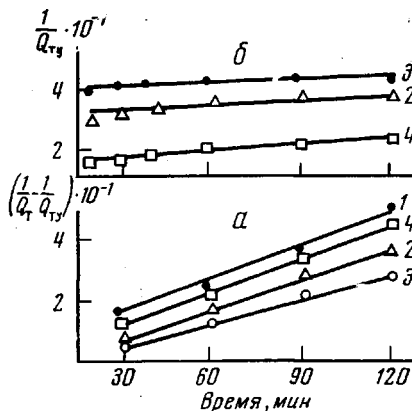


Рис. 3. Кинетика солевой (а) и ковалентной (б) вулканизации ненаполненных резиновых смесей на основе сополимеров БНЭФ для солевой (1) и комбинированных систем вулканизации (2-4)

Влияние вулканизирующих систем* на физико-механические показатели ненаполненных резин БНЭФ

Показатели	Система вулканизации			
	солевая	комбинированная		
		ингредиенты вулканизации		
		тиурам 3,0; окись цинка 5,0	сера 1,0	перекись дикумила 1,0
$1/Q_s - 1/Q_{ty}$	4,8	4,2	3,3	2,4
Напряжение при 100%-ном удлинении, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	45	39	41	42
Сопротивление разрыву, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	478	440	380	210
Удлинение, %:				
относительное	637	610	585	465
остаточное	38	36	33	22

* Продолжительность вулканизации 120 мин. при 160°.

рогенным характером реакции солеобразования, протекающей на поверхности гидроксида кальция, которая практически нерастворима в полимере. При введении в состав смеси различных вулканизирующих агентов или ускорителей последние растворяются в полимере и сорбируются на части-

цах гидроокиси кальция и тем самым замедляют процесс солевой вулканизации. Кроме того, образовавшиеся в процессе вулканизации ковалентные связи уменьшают подвижность полимерных цепей, что также снижает скорость реакции солеобразования. Из систем комбинированной вулканизации сополимеров БНЭФ наибольшее подавляющее влияние на солевую вулканизацию оказывает перекись дикумила, наименьшее — тиурам.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгопоск, В. Н. Рейх, Е. И. Тинякова, А. Е. Калаус, З. А. Корюшенко, Е. Г. Сладкевич, Каучук и резина, 1957, № 6, 1.
2. H. P. Brown, Rubber Chem. and Technol., 30, 1347, 1957.
3. H. P. Brown, Rubber Chem. and Technol., 36, 93, 1963.
4. З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, М. И. Архангельская, С. Б. Петрова, Коллоидн. ж., 22, 253, 1960.
5. Ф. Е. Куперман, Б. К. Карлин, Каучук и резина, 1964, № 1, 10.
6. Э. В. Зимин, Б. А. Долгопоск, В. Н. Рейх, Т. Д. Хрусталева, Каучук и резина, 1963, № 1, 5.
7. А. В. Лебедев, А. И. Езриелев, А. Б. Пейзнер, Л. В. Уткина, Авт. свид. 248246, 1964; Бюлл. изобретений, 1969, № 24.
8. Э. Я. Дервиц, М. Г. Каплун, А. И. Езриелев, В. Г. Кудряшева, Каучук и резина, 1972, № 9, 8.
9. Т. А. Смирнова, Производство шин, РТИ и АТИ, 1973, № 1, 1.
10. Т. Е. Юрчук, Э. В. Зимин, Каучук и резина, 1975, № 10, 11.
11. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. И. Старовойтова, Докл. АН СССР, 120, 535, 1958.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 250.
13. Д. Н. Хаслам, Г. А. Виллис, Идентификация и анализ полимеров, «Химия», 1971, стр. 90.

УДК 541.64:547(538.141+35)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ СО СТИРОЛОМ

В. П. Редько, В. К. Скубин, Д. Ф. Кутенов, В. В. Коршак

Цель настоящей работы — изучение кинетических особенностей процесса сополимеризации полидиэтиленгликольмалеинатов (ДМ), синтезированных в присутствии ферроцена (Ф) и его алкилпроизводных: 1,1'-диметилферроцена (ДМФ), 1,1'-диэтилферроцена (ДЭФ), 1,1'-дипропилферроцена (ДПФ), 1,1'-дибутилферроцена (ДБФ).

Для исследования были выбраны ферроценсодержащие ненасыщенные полиэферы (ФНП) с к.ч. 45, синтезированные по описанной ранее методике [1] и совмещенные при температуре 90° с 40 вес.% стирола. Различная реакционная способность синтезированных ненасыщенных полиэфиров обусловлена наличием в цепи различных алкилпроизводных Ф. Для краткости написания синтезированных полиэферы обозначали: ДМ-0,003 Ф, ДМ-0,003 ДМФ, ДМ-0,003 ДЭФ, ДМ-0,003 ДПФ, ДМ-0,003 ДБФ. Количество Ф и алкилпроизводного составляло 0,003 моля на моль малеинового ангидрида.