

УДК 541.64:539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОВУЛКАНИЗАЦИИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ  
СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ**

*Динэбург Б. Н., Максаева Р. П.*

В гетерогенных смесях полимеров имеются две возможности совулканизации с образованием одного релаксационного перехода — «микрофазная совулканизация» и «совулканизация гетерофазная», когда оба релаксационных перехода, характерных для каждой фазы, остаются в смеси. В последнем случае совулканизация может происходить как за счет образования серных мостиков, так и физических связей.

Практически все смеси эластомеров, используемые в промышленности, являются термодинамически несовместимыми полимерными системами. Свойства вулканизатов гетерогенных смесей эластомеров существенно зависят от степени гетерогенности и характера взаимодействия на границе раздела фаз.

Опубликованные в настоящее время работы по совулканизации смесей полимеров не дают полного представления о характере процессов, происходящих на границе раздела фаз, что объясняется их сложностью и отсутствием достаточно надежных методов исследования.

Нами показано, что смесь каучуков 1,4-цис-полибутадиенового (СКД) и бутадиен-стирольного или бутадиен-метилстирольного (СКС-30А, СКМС-30РП) до вулканизации обладает двумя температурами стеклования  $T_c$ , а после вулканизации — одной, что позволяет говорить об образовании «псевдоодной» фазы при совулканизации этих каучуков [1]. Позднее полученные данные были подтверждены рядом исследователей [2], показавших наличие одного релаксационного перехода в указанной системе после вулканизации. Однако при наличии у смеси двух релаксационных переходов после вулканизации можно все-таки предположить взаимодействие на границе раздела фаз, что позволит получить вулканизаты с комплексом ценных свойств.

Нами предложено [3] совулканизацию полимеров, приводящую к получению вулканизата, обладающего одним релаксационным переходом, именовать «микрофазной» в отличие от «межфазной» (или «гетерофазной») при наличии у вулканизата двух релаксационных переходов.

Термин «микрофазная» совулканизация нами выбран потому, что даже у вулканизатов, имеющих один релаксационный переход, например СКД + СКМС-30РП, при электронно-микроскопическом исследовании обнаружено наличие микрофазы второго полимера, равномерно распределенного в объеме полимерной матрицы (рис. 1).

В настоящей работе предпринята попытка исследовать специфику вулканизации смесей каучуков и определить параметры, которыми должны обладать каучуки для обеспечения возможности их совулканизации.

В качестве системы, обеспечивающей «микрофазную» совулканизацию (с одной  $T_c$ ), выбрана смесь каучуков СКД и СКМС-30РП. Смесь бутадиен-метилстирольного каучука (СКМС-30РП) с высокостирольной

смолой, содержащей 85% связанныго стирола (Дуранит 15S), выбрана в качестве системы, имеющей две  $T_c$ , но обладающей значительной взаиморастворимостью на границе раздела фаз [4]. Именно у такой системы более вероятно образование химических связей на границе раздела фаз.

Одним из условий, обеспечивающих совулканизацию каучуков, является синхронность скоростей их вулканизации. Это предположение было высказано сравнительно давно [5] и впоследствии подтверждено в большинстве работ по совулканизации полимеров [6].

В таблице представлены константа скорости вулканизации  $R^*$ , время начала подвулканизации  $\tau$ , а также параметр взаимодействия полимеров с растворителями  $\delta$ , позволяющий судить о совместимости полимеров без учета энтропийного фактора.

**Параметр взаимодействия полимеров с растворителем и вулканические характеристики каучуков при 160°**

Тип эластомера	$R$	$\tau$ , мин	$\delta$ , ккал/моль	Тип эластомера	$R$	$\tau$ , мин	$\delta$ , ккал/моль
СКН-40	96,2	1,8	8,9	СКМС-ЗОРП	15,1	6,0	8,4
НК	61,4	2,0	8,1	СКЭПТ-60	7,9	4,0	8,0
СКБ	35,7	1,8	8,2	Бутилкаучук	1,9	4,8	8,1
СКД	18,1	3,9	8,3	Дуранит 15S	7,5	8,8	—
СКИ-3	16,6	3,9	8,2				

Как видно из данных таблицы, каучуки СКМС-ЗОРП, СКД и СКИ-3 имеют близкие константы скорости вулканизации и время начала подвулканизации, причем их параметры взаимодействия  $\delta$  также близки, что по существующим взглядам должно обеспечить возможность совулканизации. Однако исследование совулканизации указанных каучуков методом радиотермометрии показало, что лишь смесь каучуков СКД+СКМС-ЗОРП имеет один максимум на кривой высыревания, а смеси СКД+СКИ-3 и СКМС-ЗОРП+СКС-85 имеют два максимума, что соответствует двум  $T_c$  каждой полимерной фазы [7]. Таким образом, близость константы скорости вулканизации, времени начала подвулканизации и параметра взаимодействия  $\delta$  не является достаточным условием для получения одной  $T_c$ . Учитывая, что константа скорости вулканизации может изменяться при совмещении полимеров, была исследована зависимость скорости вулканизации смесей каучуков от их соотношения в смеси. Из рис. 2 видно, что скорость вулканизации всех трех смесей изменяется по экстремальным зависимостям, и, если у смеси СКМС-ЗОРП+СКИ-3 имеется ярко выраженный максимум, зависимость  $R$  от соотношения каучуков у смесей СКД+СКМС-ЗОРП и СКД+СКИ-3 практически идентична, хотя одна из них имеет одну  $T_c$ , а вторая — две.

Важной характеристикой процесса вулканизации является энергия активации. Показано [8], что у различных каучуков энергия активации собственно процесса вулканизации  $\Delta U$  и индукционного периода  $\Delta U_{инд}$  может иметь существенное различие и меняться при изменении содержания серы, ускорителей и активаторов, а также наполнителей.

Проведенные нами исследования по определению энергии активации \*\* от соотношения компонентов смеси полимеров (рис. 3) показали, что у всех исследованных смесей, кроме СКД+СКМС-ЗОРП, имеется различие в энергии активации процесса вулканизации и индукционного периода, а также наличие экстремальных зависимостей при изменении

\* Измерение скорости вулканизации каучуков и их смесей проводили на реометре М-100, обеспечивающем высокую точность определения кинетики вулканизации.

\*\* Энергии активации рассчитывали из уравнения Аррениуса на основе определения кинетики вулканизации при пяти температурах (от 130 до 170°). Обработку результатов измерения проводили на ЭВМ Минск-22.

состава смеси, даже если энергии активации исходных полимеров близки.

На основании проведенных исследований нами выдвинуто предположение о том, что для обеспечения «микрофазой» совулканизации полимеров необходимо наряду с наличием близких плотностей энергии когезии и близких величин энергий активации процесса вулканизации и индукционного периода отсутствие существенных отклонений энергии

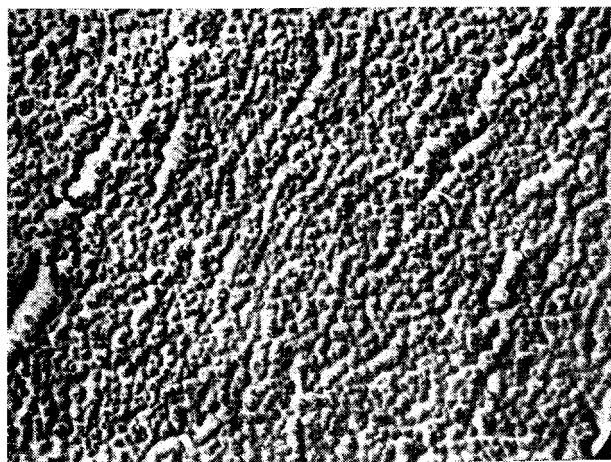


Рис. 1. Микроструктура вулканизата из смеси каучука СКД и СКМС-ЗОРП в соотношении 1:1 ( $\times 20\,000$ )

активации от аддитивных зависимостей при изменении соотношения компонентов. К такой системе может быть отнесена система на основе СКД и бутадиен-стирольных каучуков, остальные системы дают две  $T_c$ .

Вероятно, в системе СКД — СКС каучуки, обладая близкими плотностями энергии когезии, обеспечивают при температуре вулканизации возможность сегментальной взаимодиффузии и образование большего по-

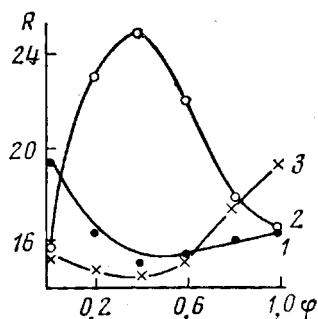


Рис. 2. Влияние соотношения каучуков в системе СКД+СКИ-3 (1); СКМС-ЗОРП+СКИ-3 (2) и СКМС-ЗОРП+СКД (3) на константу скорости вулканизации  $R$ ;  $\varphi$  — содержание каучуков

объему межфазного слоя. Величина указанного слоя превосходит объемы каждой фазы каучука и обеспечивает один релаксационный переход (одну  $T_c$ ) при испытании. Однако указанный межфазный слой остается стабильным только после структурирования, когда он закреплен серной вулканизацией. Этот процесс не происходит, если, несмотря на близкие плотности энергии когезии, каучуки обладают различной энергией активации процесса вулканизации и соответственно различными скоростями вулканизации. Более быстрое структурирование одного из каучуков не обеспечивает возможности сегментальной диффузии второго полимера и не дает возможности закрепления большему по объему

межфазному слою. В этом случае смесь имеет две большие по объему фазы, каждая из которых имеет свою  $T_c$ .

Для исследования «межфазной» совулканизации у системы СКМС-30РП+Дуранит 15S нами использован метод определения селективного набухания. В качестве селективного растворителя выбран изооктан, в котором растворяется СКМС-30РП и практически не набухает Дуранит 15S. При использовании метода селективного набухания применяют различные приемы обработки результатов эксперимента.

Нами использован метод Заппа [9], позволяющий количественно характеризовать взаимодействие на границе раздела фаз. Этот метод предусматривает снижение набухания полимера в случае контакта на границе раздела фаз при соприкосновении с другой фазой полимера.

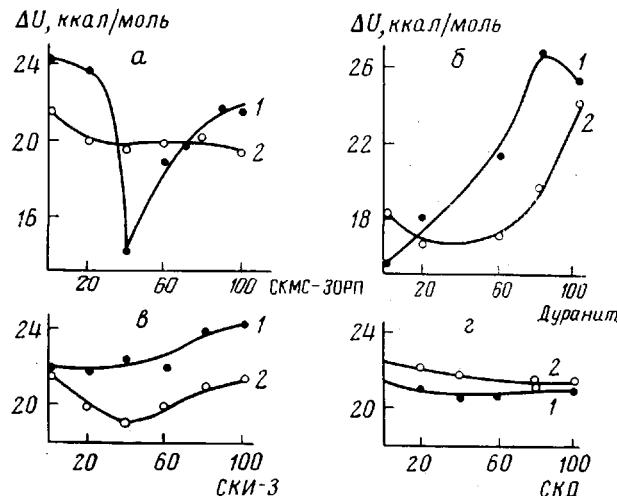


Рис. 3. Влияние соотношения компонентов в смесях полимеров СИКИ-3+СКМС-30РП (а); Дуранит + СКМС + +30РП (б); СКД+СИКИ-3 (в) и СКД+СКМС-30РП (г) на энергию активации процесса вулканизации (1) и индукционного периода (2)

которая не набухает в данном растворителе. Снижение степени набухания выражается отношением содержания геля в исходном полимере  $v_{r_0}$  и в их смеси  $v_r$ . В этом случае наклон линии в координатах  $v_r/v_r = \varphi[\varphi/(1-\varphi)]$ , где  $\varphi$  — объемное содержание второго компонента в смеси, позволяет судить о контакте на границе раздела фаз. Отрицательный наклон может свидетельствовать о плотном контакте на границе раздела фаз и отсутствии пустот, которые в последнем случае должны привести к положительному или нулевому наклону линии. Указанный метод предусматривает допущение, что плотность попечного сшивания у полимеров в процессе вулканизации не изменяется за счет диффузии вулканизующих агентов из одной фазы в другую. С целью уменьшения влияния диффузии вулканизующих агентов нами выбрана высокоактивная ускорительная группа на основе каптакса и тиурама, а также короткий режим вулканизации, что в определенной степени может уменьшить диффузию вулканизующих агентов из одной фазы в другую.

На рис. 4 представлены данные по влиянию объемного содержания Дуранита 15S  $\varphi$  на отношение объемного набухания каучука СКМС-30РП  $v_{r_0}$  к объемному набуханию смеси с Дуранитом 15S  $v_r$ .

Как видно из рис. 4, а, в случае применения в качестве ускорителя меркаптобензотиазола имеется положительный наклон кривой, что свидетельствует об отсутствии совулканизации на границе раздела фаз.

С целью приближения скоростей вулканизации и энергии активации процесса вулканизации обоих компонентов нами опробованы различные ускорители и вулканизующие агенты. Наибольший эффект получен в случае применения в качестве вулканизующего агента перекиси дикумила (пераксимон F-40) (рис. 4,  $\delta$ ). Однако нулевой наклон прямой свидетельствует по теории Заппе об отсутствии совулканизации на границе раздела фаз. Проведенные нами эксперименты по введению различного количества ускорителей в каждую фазу отдельно с последующим их смешением также не привели к желаемым результатам, так как,

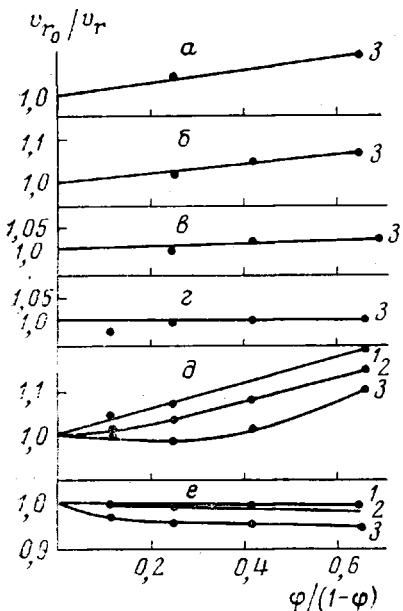


Рис. 4

Рис. 4. Влияние ускорительной группы, активаторов и структурирующих агентов на набухание вулканизатов на основе СКМС-30РП и Дуранита 15S

*а* — каптакс; *б* — дитиодиморфолин; *в* — сульфенамид; *г* — перекись дикумила (пераксимон F-40); *д* — содержание окиси цинка в каждой фазе 0,4 и 4,0 вес. ч.; *е* — содержание ускорителей и окиси цинка в каждой фазе 0,4 и 8,0 вес. ч. Продолжительность вулканизации: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60 мин.

Рис. 5. Влияние ускорительной группы, активаторов и структурирующих агентов на сопротивление разрыву вулканизатов σ на основе СКМС-30РП и Дуранита 15S: 1 — каптакс; 2 — сульфенамид; 3 — дитиодиморфолин; 4 — перекись дикумила; 5 — различное содержание окиси цинка и ускорителей

вероятно, происходит миграция ускорителей из одной фазы в другую [10].

Наилучшие результаты получены при введении различного содержания активатора вулканизации окиси цинка (рис. 4, *д*). В этом случае наблюдается уменьшение наклона кривых с увеличением продолжительности вулканизации, однако наклон кривых во всех случаях положительный. Отрицательный наклон у смеси СКМС-30РП+Дуранит 15S мы получили лишь при разнице в содержании окиси цинка в системе полимеров в 20 раз и корректировке ускорительной группы.

Следует указать, что вулканизаты, имеющие более высокое взаимодействие на границе раздела фаз, обладают и более высокими прочностными показателями (рис. 5).

Таким образом, в гетерогенных смесях полимеров имеется две возможности для совулканизации: с образованием одного релаксационного перехода — «микрофазная совулканизация» и «совулканизация гетеро-

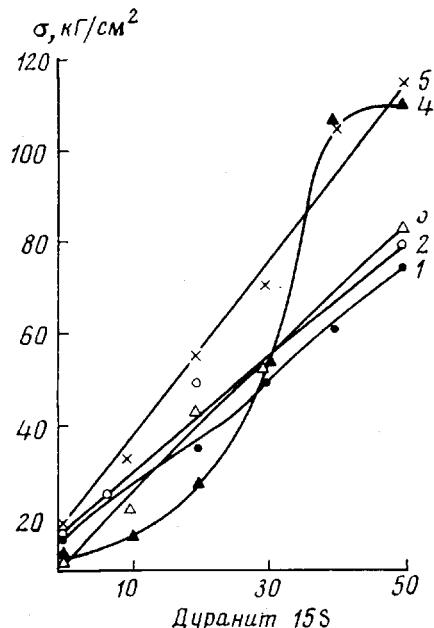


Рис. 5

фазная», когда оба релаксационных перехода, характерных для каждой фазы, остаются в смеси.

Микрофазная совулканизация характерна лишь для небольшого количества смесей полимеров и может реализоваться лишь при высокой степени взаиморастворимости полимеров и возможности образования большего по объему межфазного слоя за счет сегментальной диффузии. Совулканизация в указанном межфазном слое может происходить при течении процесса вулканизации обоих полимеров с одинаковой скоростью во всех ее фазах.

Наиболее точной характеристикой процесса вулканизации, по которой можно предположить совулканизацию полимеров, является не константа скорости вулканизации, а энергия активации процесса вулканизации и индукционного периода.

При гетерофазной совулканизации происходит взаимодействие на границе раздела фаз в процессе вулканизации. Такая совулканизация, по нашему мнению, может происходить за счет образования серных мостиков или раздельной вулканизации каждой фазы с последующим взаимодействием между фазами за счет адсорбционных или других физических связей и приводить к снижению набухания в селективном растворителе. Например, как показано ранее, могут возникнуть ионные связи между сульфидильными группами в одной фазе и окислами металлов в другой [11].

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт пленочных материалов  
и искусственной кожи

Поступила в редакцию  
29 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Динзбург, Н. В. Смирнова, В. Г. Никольский, Тезисы доклада на VII научно-технической конференции по вопросам химии и технологии резины, Ярославль, 1968; Б. Н. Динзбург, Н. В. Смирнова, В. И. Алексеенко, В. Г. Никольский, Каучук и резина, 1970, № 12, 5.
2. Н. Носимура, К. Рудзимото, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 41, 161, 1968; S. E. Callan, W. M. Hess, C. E. Schott, 44, 814, 1971; D. Reicheubach, V. Reder, U. Kaut, Gummi und Kautschuk, 24, 387, 1971.
3. Б. Н. Динзбург, Н. В. Смирнова, Тезисы доклада на Всесоюзный научно-технической конференции, Днепропетровск, 1976, стр. 6.
4. Н. В. Смирнова, А. Б. Айвазов, Б. Н. Динзбург, В. И. Алексеенко, Высокомолек. соед., B17, 405, 1975.
5. Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Б. А. Догадкин, З. А. Тюремнова, Н. А. Богданович, В. С. Главина, Каучук и резина, 1970, № 12, 5; К. Хасимото, Т. Харида, И. Андо, Н. Окубо. J. Soc. Rubber Ind. Japan, 43, 652, 1970.
6. С. В. Орехов, Н. Д. Захаров, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1971, № 4, 12; R. Goczyński, L. Slusarski, W. Parasiewicz, Polimery-twórz wielkocząsteczk., 17, 297, 1972.
7. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Д. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., A9, 2275, 1967.
8. Б. Н. Динзбург, Р. П. Максаева, Каучук и резина, 1978.
9. Р. Л. Запп, Сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 114.
10. Н. В. Чирков, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Резиновые смеси на основе комбинированной каучуков, ЦНИИТЭНефтехим, 1974, стр. 30.
11. В. Г. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971, стр. 275.

#### STUDY OF COVULCANIZATION IN HETEROGENEOUS POLYMER MIXTURES

Dinzbung B. N., Maksaeva R. P.

#### Summary

For heterogeneous polymer mixtures there are two possibilities of covulcanization with formation of one relaxation transition: microphase covulcanization and heterophase covulcanization in which both relaxation transitions specific to each phase remain in the mixture. In the latter case covulcanization can occur due to formation both of sulfur-bridges and physical bonds.