

ЛИТЕРАТУРА

1. A.M. Liquori, M. D. Alagni, M. Savino, Nature, 206, 358, 1965.
2. A. M. Liquori, de Santis Savino, M. D. Alagni, J. Polymer Sci., B4, 943, 1966.
3. Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., А9, 580, 1967.
4. А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая, О. В. Орлова, А. А. Пасынская, Э. А. Разумовская, Л. М. Шульпина, Высокомолек. соед., А12, 2103, 1970.
5. S. Fujishige, P. Goeldi, H. G. Elias, J. Macromolec. Sci., A5, 1011, 1971.
6. Л. И. Шаховская, Н. П. Титова, Л. В. Краева, Высокомолек. соед., Б17, 620, 1975.
7. C. Ryan, P. Flescher, J. Phys. Chem., 69, 3384, 1965.
8. М. М. Кусаков, А. Ю. Кошевник, Л. И. Мекеницкая, Л. М. Шульпина, Ю. Б. Америк, Л. К. Голова, Высокомолек. соед., Б15, 150, 1973.
9. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., 2, 1042, 1960.
10. А. Вайсбергер, Э. Прескауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
11. Л. И. Шаховская, Л. В. Краева, Высокомолек. соед., Б18, 840, 1976.
12. R. Buter, Y. Y. Tan, G. Challa, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2975, 1973.
13. W. Borchard, M. Pyrlik, G. Rehage, Makromolek. Chem., 145, 169, 1971.
14. H. Z. Liu, K. J. Liu, Macromolecules, 1, 157, 1968.
15. J. Spevacek, B. Schneider, Makromolek. Chem., 175, 2939, 1974.
16. Г. А. Андреева, А. В. Меркуриева, Л. А. Федорова, Высокомолек. соед., А18, 702, 1976.
17. Л. И. Мекеницкая, Л. К. Голова, Ю. Б. Америк, Высокомолек. соед., А18, 1799, 1976.
18. J. Biros, Z. Masa, J. Pouchly, Europ. Polymer J., 10, 629, 1974.
19. A. Dondos, H. Benoit, Compt. rend., C271, 1055, 1970.

УДК 541.64:596.711

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДВУОКИСЬЮ МАРГАНЦА

Минкин В.С., Аверко-Антонович Л.А., Нефедьев Е.С.,
Рубанов В.Е., Ягфаров М.Ш., Кирпичников П.А.

Наиболее распространенным вулканизующим агентом полисульфидных олигомеров является двуокись марганца [1,2], применяемая в промышленности в виде вулканизующей пасты № 9. В ее состав входит значительное количество пластификатора — дибутилфталата, роль которого в процессе формирования сетки из полисульфидных олигомеров до сих пор не изучена. В настоящей работе мы попытались оценить влияние дибутилфталата на параметры образующейся полимерной сетки и молекулярную подвижность вулканизаторов полисульфидных олигомеров.

В работе был использован промышленный полисульфидный олигомер, имеющий следующие характеристики: содержание SH-групп 2,33%; содержание общей серы 38,7%; содержание золы 0,03%; вязкость при 25° 17,3 пас.; n_D^{25} 1,5777.

В качестве вулканизующих агентов применяли двуокись марганца в виде порошка и в виде промышленной вулканизующей пасты № 9 (с содержанием основного вещества 40%), в состав которой кроме двуокиси марганца входит дибутилфталат, стеариновая кислота и аэросил-175. Для ускорения процесса вулканизации использовали дифенилгуанидин в количестве 1 вес.ч. на 100 вес.ч. олигомера. Расчет необходимого количества вулканизующего агента производился по формуле, приведенной в работе [3].

Спектры ЯМР вулканизатов записывали на радиоспектрометре РЯ-2301 с частотой 16 МГц в виде производных кривых поглощения. Тепловые эффекты вулканизации определяли методом динамической калориметрии [4]. Плотность цепей сетки находили по методу Клаффа – Глединга – Паризера [4] с расчетом константы эластичности по уточненному уравнению Кадима и Смита [5].

На рис. 1 приведены температурные зависимости ширины линии ЯМР ΔH для вулканизатов полисульфидных олигомеров, отверженных пастой № 9 и порошкообразной двуокисью марганца. Анализ полученных зависимостей свидетельствует о том, что интервал резкого сужения ширины

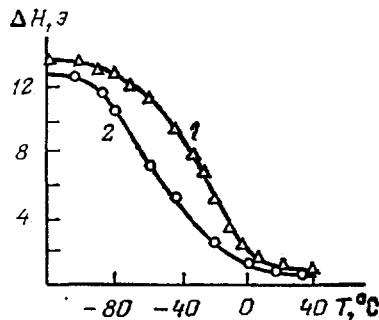


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии ЯМР для вулканизатов полисульфидных олигомеров, отверженных порошкообразной двуокисью марганца (1) и пастой № 9 (2)

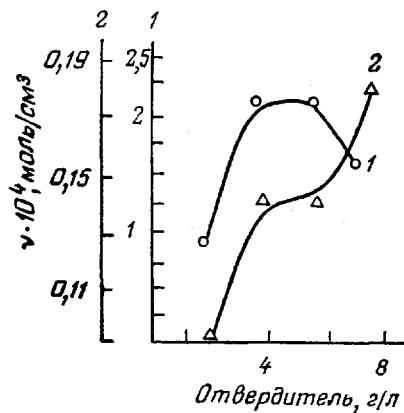


Рис. 2. Кривые зависимости плотности цепей сетки от содержания пасты № 9 (1) и порошка MnO₂ (2) (MnO₂, г/л реакционного объема)

линии ЯМР примерно одинаков для обоих вулканизатов, хотя вид зависимости $\Delta H-T$ индивидуален. В обоих случаях резкое сужение линии ЯМР связано с началом развитого сегментального движения в вулканизатах [6].

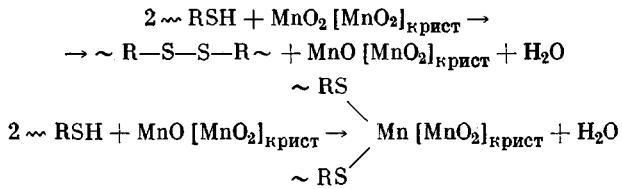
Характерно, что при использовании двуокиси марганца в виде вулканизующей пасты температурная зависимость ширины линии ЯМР смещается в область более высоких температур.

Определенные из этих зависимостей по методике [7] температуры сужения линии ЯМР T_c^* составляют для вулканизатов с пластификатором и без него соответственно -27 и -45° .

Такое различие в поведении вулканизатов, на наш взгляд, связано с особенностями процессов формирования сетки из полисульфидных олигомеров в присутствии кристаллической двуокиси марганца. Введение ее в состав композиции в виде гомогенной пасты, легко и однородно распределяющейся по всему реакционному объему, способствует более полному превращению концевых групп олигомера, чем в случае применения такого же количества порошкообразного окислителя. Это проявляется в значениях плотности эффективных цепей сетки, различающихся на порядок при различном способе введения окислителя (рис. 2). Более полному превращению SH-групп олигомера в системах, где присутствует пластификатор, способствует также повышение гибкости макромолекул, в то время как введение порошкообразного окислителя вследствие специфической адсорбции макромолекул на твердых поверхностях MnO₂ приводит к понижению молекулярной подвижности.

О роли адсорбционных явлений при вулканизации полисульфидных олигомеров MnO₂ впервые сообщил Таврин [8]; он предложил описывать этот процесс уравнениями реакций, учитывающими адсорбционно-де-

сорбционные явления



Адсорбционные взаимодействия в системах с порошкообразным окислителем приводят к заметному тепловыделению в процессе вулканизации. Тепловые эффекты процесса вулканизации при использовании окислителя в виде пасты в 2–3 раза меньше, чем в процессах с порошкообразной двуокисью марганца, и возрастают с увеличением содержания MnO_2 в системе.

Найденный экспериментально тепловой эффект процесса вулканизации состоит из тепловыделения реакции окисления концевых групп олигомера и теплоты адсорбции. Роль адсорбционно-десорбционных явлений при использовании порошкообразного отвердителя особенно велика, что и оказывает заметное влияние на тепловыделение в процессе. При использовании порошкообразной двуокиси марганца плотность химических цепей сетки низка, полученные вулканизаты сильно набухают в толуоле и для них не удается определить равновесный модуль сжатия. Применение двуокиси марганца в виде пасты способствует формированию химических цепей сетки, концентрация которых симбатно изменяется с содержанием MnO_2 в системе (рис. 2, кривая 1).

В свою очередь наличие пластификатора в системе может оказывать влияние на число донорно-акцепторных связей, образующихся за счет возможной координации атомов полимерной цепи и атомов марганца. Это подтверждается отличием наблюданной формы линии ЯМР для вулканизатов полисульфидных олигомеров, отверженных порошкообразной MnO_2 : в области температур -12 – 60° линия ЯМР однокомпонентна, в то время как для вулканизатов, содержащих пластификатор, она имеет сложную форму.

Рассчитанные значения вторых моментов при низких температурах (-90 – -100°) для вулканизатов, полученных с использованием порошкообразной двуокиси марганца и вулканизующей пасты, оказались равными 20,1 и 26 ε^2 соответственно. Возрастание второго момента в последнем случае можно объяснить увеличением межмолекулярного взаимодействия в вулканизате за счет координационных связей, о наличии которых сообщено ранее [9]. Найденные из температурных зависимостей ширины линии ЯМР значения энергии активации, характеризующие начало развитого движения в полимерах, оказались равными 24,8 и 27,2 $кДж/моль$ для вулканизатов, полученных с применением двуокиси марганца в виде порошка и вулканизующей пасты соответственно.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
6 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Смылова, Герметики на основе жидкого тиокола, серия «Производство РТИ и АТИ», ЦНИИТЭНефтехим, 1974, стр. 85.
2. Р. А. Смылова, С. В. Котлярова, Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучука, «Химия», 1976, стр. 72.
3. Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович, Каучук и резина, 1971, № 12, 10.
4. F. F. Chiff, E. K. Gladding, R. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
5. A. H. Khan-Khadim, D. A. Smith, Polymer, 10, 711, 1969.
6. В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, И. А. Качалкина, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., A17, 529, 1975.
7. E. G. Kontos, W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 61, 61, 1962.
8. А. Е. Таирин, Кандидатская диссертация, Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1969.
9. В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., B17, 26, 1975.