

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 3

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВАТОРА ПРОЦЕССА СОЛЕВОЙ  
ВУЛКАНИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА РЕЗИН  
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА,  
СОДЕРЖАЩЕГО СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ГРУППЫ

*Юричук Т. Е., Зимин Э. В., Волков В. П.,  
Нельсон К. В.*

Изучено влияние природы активаторов процесса солевой вулканизации сополимера бутадиена, акрилонитрила и изопропоксикарбонилметилметакрилата на кинетику структурирования, вулканизационную структуру и свойства резин. Показано, что природа используемого активатора определяет скорость солевой вулканизации и концентрацию солевых связей в резинах. Неорганические соединения (гипс и гидроокись цинка) ускоряют процесс формирования ионных связей при вулканизации. В случае применения органических гидроксилсодержащих соединений (триэтаноламин, глицерин или диметилглиоксим) последние способствуют образованию одновременно ионных и ковалентных (сложноэфирных) связей. Показано, что увеличение концентрации ионных связей в структуре резина БНЭФ-26-10И сопровождается возрастанием показателей напряжения при удлинении, сопротивления разрыву, раздиру, теплостойкости и стойкости к тепловому старению. Наиболее эффективным активатором процесса солевой вулканизации указанных сополимеров является гидроокись цинка.

Ранее было установлено, что наиболее ценные технические свойства резин сополимеров бутадиена, акрилонитрила и изопропоксикарбонилметилметакрилата (сополимеры БНЭФ) — такие, как тепло- и температуростойкость, реализуются при длительном времени вулканизации (120 мин. при 160°), что обусловлено относительно низкой скоростью образования ионных связей в процессе формирования пространственной структуры вулканизата [1—5].

С целью выяснения возможности улучшения механических свойств резин сополимеров БНЭФ представляло интерес изучить влияние различных активаторов вулканизации на процесс структурирования, структуру вулканизатов и их свойства.

Для проведения настоящего исследования использовали сополимер БНЭФ-26-10И, полученный методом эмульсионной полимеризации при 5° (вязкость по Муни при 100° 55, температура стекловидного состояния 32,5°).

Для изучения кинетики образования солевых и ковалентных связей в процессе формирования пространственной структуры вулканизатов использовали методику, основанную на определении равновесного набухания резин в толуоле и смеси толуола и 3%-ной уксусной кислоты [6, 7].

Структурные изменения при вулканизации сополимера БНЭФ-26-10И изучали методом ИК-спектроскопии. Определяли интенсивность полосы поглощения 1740  $\text{cm}^{-1}$ , которая пропорциональна количеству сложноэфирных групп в полимере [8]. По мере расходования вышеуказанных групп в процессе солевой вулканизации интенсивность этой полосы уменьшается. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу 2240  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивность которой при вулканизации не меняется. Относительные оптические плотности  $D_{1740}/D_{2240}$  нормировали к единице.

Для ускорения процесса солевой вулканизации были использованы следующие соединения: неорганические — гипс (5 вес. ч.) и гидроокись цинка (5 вес. ч.); орга-

нические – глицерин (1,5 вес. ч.), триэтаноламин (ТЭА) (1,5 вес. ч.) и диметилглиоксим (ДМГО) (5 вес. ч.). Исследовали состав резиновых смесей (вес. ч.): полимер – 100,0; стериновая кислота – 2,0; гидроокись кальция – 10,0 и активаторы. Указанные дозировки активаторов обеспечивают получение резин с максимальным сопротивлением разрыву и температуростойкостью. Вулканизацию резиновых смесей осуществляли в прессе при 160°.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что природа изученных соединений оказывает существенное влияние на скорость и глубину процесса вулканизации, а также структуру вулканизата (рис. 1). Солевые вулканизаты, полученные с применением гипса и гидроокиси цинка, полностью растворяются в смеси толуола и уксусной кислоты, что свидетельствует о наличии в структуре резин вулканизационных связей только

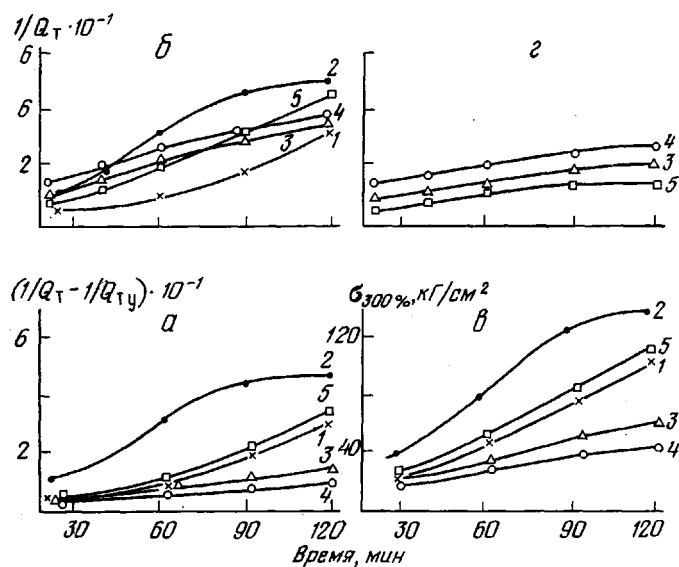
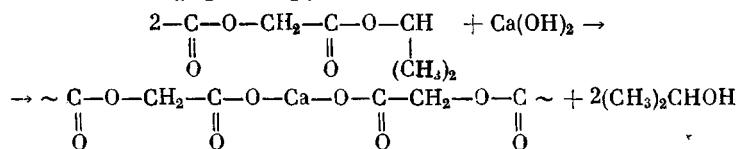


Рис. 1. Влияние природы активатора на кипетику процесса структурирования ненаполненных резиновых смесей сополимера БНЭФ-26-10И, содержащих систему солевой вулканизации

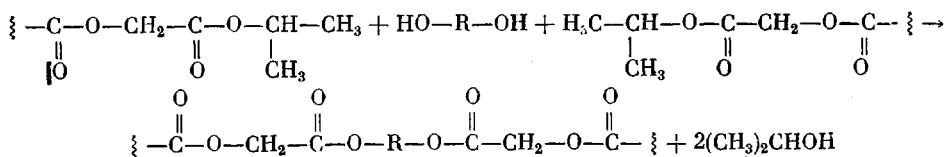
*a* — Кинетика образования ионных связей; *б* — кинетика суммарного процесса формирования вулканизационных связей; *в* — изменение напряжения при удлинении в процессе вулканизации; *г* — кинетика образования ковалентных (эфирных) связей; 1 — гипс, 2 —  $Zn(OH)_2$ ; 3 — глицерин, 4 — ТЭА, 5 — ДМГО,  $Q_t$  — равновесное набухание в толуоле,  $Q_{tu}$  — равновесное набухание в смеси толуола и 3%ной уксусной кислоты

ионного типа, формирующихся в результате омыления отстоящих от полимерной цепи сложноэфирных групп



Солевые вулканизаты, полученные с ТЭА, глицерином и ДМГО, не растворяются в указанной смеси. Последнее является доказательством того, что в присутствии органических активаторов в пространственной структуре вулканизата одновременно с ионными связями образуются также ковалентные, которые под действием уксусной кислоты не разрушаются. Образование дополнительных ковалентных связей в пространственной структуре солевых вулканизатов сополимеров БНЭФ-26-10И, полученных при использовании гидроксилсодержащих органических соединений, обусловлено тем,

что последние участвуют в реакции переэтерификации с функциональными группами полимера, образуя поперечные эфирные связи



Следует отметить, что используемая для омыления сложноэфирных группировок полимерных цепей гидроокись кальция в резиновых смесях, содержащих органические гидроксилсодержащие соединения, по-видимому, одновременно является катализатором переэтерификации и способст-

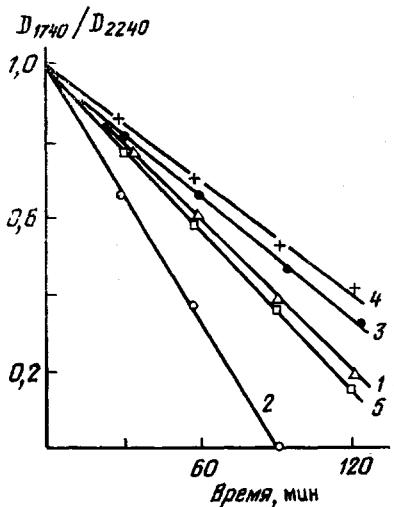


Рис. 2

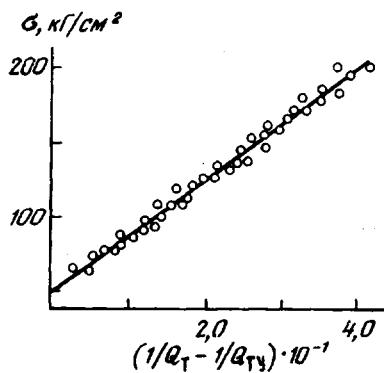


Рис. 3

Рис. 2. Изменение интенсивности карбонильного поглощения в процессе вулканизации резиновых смесей на основе сополимера БНЭФ

Активаторы: 1 — гипс, 2 —  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , 3 — глицерин, 4 — ТЭА, 5 — ДМГО

Рис. 3. Зависимость теплостойкости резин сополимера БНЭФ-26-10И при  $150^\circ$  от концентрации ионных связей  $(1/Q_{ty}) \cdot 10^{-1} = 3,6-4,0$

вует протеканию вышеуказанного процесса. Кинетика образования эфирных связей при солевой вулканизации сополимера БНЭФ-26-10И представлена на рис. 1, г.

Изучение эффективности действия активаторов на суммарный процесс образования поперечных связей при солевой вулканизации сополимера БНЭФ показало, что последние располагаются в следующий ряд:  $\text{Zn}(\text{OH})_2 > \text{ДМГО} > \text{ТЭА} > \text{глицерин} > \text{гипс}$  (рис. 1, б). По эффективности действия активаторов на скорость и глубину процесса образования ионных связей в структуре вулканизата (рис. 1, а) изученные соединения располагаются в несколько иной ряд:  $\text{Zn}(\text{OH})_2 > \text{ДМГО} > \text{гипс} > \text{глицерин} > \text{ТЭА}$ , что связано, по-видимому, с затруднением процесса солеобразования вследствие одновременного протекания структурирования за счет реакции переэтерификации, формирующей дополнительные ковалентные связи в структуре резин [9]. С последним рядом активности согласуются данные по изменению напряжения при удлинении в процессе вулканизации (рис. 1, в). Изучение влияния природы активатора на скорость омыления функциональных групп сополимера БНЭФ-26-10И в ходе процесса вулканизации методом ИК-спектроскопии также подтвердило последний ряд активности изученных соединений (рис. 2). Таким образом, наиболее

Таблица 1

**Влияние природы активатора на структуру вулканизатов сополимера БНЭФ-26-10И, полученных при использовании системы комбинированной вулканизации**

Активатор	Суммарное количество вулканизационных связей $(1/Q_T) \cdot 10^{-1}$	Ковалентные вулканизационные связи $(1/Q_{Ty}) \cdot 10^{-1}$	Солевые вулканизационные связи $(1/Q_T - 1/Q_{Ty}) \cdot 10^{-1}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	7,2	2,9	4,3
ДМГО	6,4	3,2	3,2
Гипс	5,7	3,0	2,7
Глицерин	5,1	3,8	1,3
ТЭА	4,7	3,7	1,0

Таблица 2

**Влияние природы активатора на физико-механические показатели наполненных резин сополимера БНЭФ-26-10И  
(Наполнитель – сажа ПМ-75, 40 вес. ч.)**

Показатели	Активатор					
	отсутствует	ТЭА	глицерин	гипс	ДМГО	Zn(OH) <sub>2</sub>
	$(1/Q_T - 1/Q_{Ty}) \cdot 10^{-1}$					
	0,1	2,1	2,6	3,4	3,7	4,4
Напряжение при 100%-ном удлинении, кГ/см <sup>2</sup>	40	115	118	171	190	200
Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	288	300	307	320	330	330
Относительное удлинение, %	562	320	290	280	270	240
Остаточное удлинение, %	12	14	14	18	18	18
Твердость	70	84	87	87	89	90
Эластичность, %: при 20°	25	33	34	36	37	36
при 100°	47	54	55	56	54	54
Сопротивление раздиру, кГ/см:						
при 20°	50	57	60	67	70	78
при 100°	32	36	37	39	42	46
Коэффициент старения (24 часа при 150°)						
по прочности на разрыв	0,51	0,69	0,80	0,92	0,96	0,99
по относительному удлинению	0,32	0,58	0,61	0,68	0,69	0,72
Остаточная деформация сжатия (%) после 24 час. при 100°	31	38	43	46	56	58

эффективными активаторами процесса солевой вулканизации сополимера БНЭФ являются Zn(OH)<sub>2</sub>, ДМГО и гипс.

Влияние природы активатора на процесс комбинированной вулканизации сополимеров БНЭФ было изучено на примере резиновых смесей вышеуказанного состава, дополнительно содержащих в качестве компонентов ковалентной вулканизации серу (1 вес. ч.) и сантокюр (0,7 вес. ч.).

Из представленных в табл. 1 данных следует, что вулканизаты, полученные с применением различных активаторов солевой вулканизации, отличаются по типу поперечных связей и их концентрации. Если в пространственной структуре резин, полученных с Zn(OH)<sub>2</sub>, преобладают ионные связи, то в случае использования ТЭА и глицерина – ковалентные связи. Природа активатора в основном определяет концентрацию ионных связей. Плотность ковалентной сшивки в резинах при этом изменяется незначительно. Изучение взаимосвязи структуры и свойств саженаполненных вулканизатов БНЭФ показало, что величина концентрации ионных связей в пространственной структуре резин влияет на уровень таких показателей, как напряжение при удлинении, сопротивление разрыву,

раздиру, относительное удлинение, твердость, эластичность, сопротивление старению и особенно сопротивление разрыву при повышенной температуре (табл. 2, рис. 3).

Активирующее действие изученных соединений на солевую вулканизацию сopolимера БНЭФ связано с гетерогенным характером этого процесса. Омыление сложноэфирных групп протекает на поверхности гидроокиси кальция, и этот процесс, естественно, затрудняется по мере уменьшения подвижности полимерных цепей в ходе омыления. Поэтому при использовании одной гидроокиси кальция в составе резиновых смесей омыление сложноэфирных групп протекает только частично. Активирующее действие гидроокиси цинка и гипса объясняется тем, что последние при повышенных температурах выделяют воду, которая, растворяя гидроокись кальция, способствует ее диффузии в массу полимера и более полному взаимодействию с его функциональными группами. Действие органических гидроксилсодержащих соединений также обусловлено их способностью растворять гидроокись кальция, особенно при повышенных температурах [10]. Однако в отличие от активаторов неорганической природы органические гидроксилсодержащие вещества в резиновых смесях на основе сopolимеров с легкоомываемыми группами одновременно являются активаторами процесса солевой вулканизации, структурирующими агентами, способствующими формированию поперечных сложноэфирных связей, а также эффективными ускорителями процесса серной вулканизации, чем и объясняется существенная разница в пространственной структуре и свойствах полученных резин.

Научно-исследовательский институт  
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
9 III 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Лебедев, А. И. Езрилев, А. Б. Пейзнер, Л. В. Уткина, Авт. свид. 248216; Бюлл. изобретений, 1969, № 24.
2. Э. Я. Девирц, М. Г. Каплын, А. И. Езрилев, В. Г. Кудряшова, Каучук и резина, 1972, № 9, 8.
3. Т. А. Смирнова, А. И. Езрилев, Ю. Л. Морозов, Н. П. Пращикова, А. Р. Макеева, Производство шин, РТИ и АТИ, 1973, № 1, 1.
4. Т. Е. Юрчук, Э. В. Зимин, Каучук и резина, 1975, № 10, 11.
5. Т. А. Смирнова, Ю. Л. Морозов, И. Т. Гридунов, Ю. Г. Чикишев, И. К. Шарпанова, Производство шин, РТИ и АТИ, 1974, № 12, 1.
6. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. И. Старовойтова, Докл. АН СССР, 120, 535, 1958.
7. Т. Е. Юрчук, Э. В. Зимин, А. И. Езрилев, Л. В. Уткина, Каучук и резина, 1976, № 5, 6.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 250.
9. В. И. Волков, Т. Е. Юрчук, Э. В. Зимин, К. В. Нельсон, Высокомолек. соед., Б19, 115, 1977.
10. W. T. Cooper, T. B. Bird, Industr. Engng Chem., 50, 771, 1958.

---

#### THE EFFECT OF THE ACTIVATOR NATURE OF SALT VULCANIZATION PROCESS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF BUTADIENE-NITRILE RUBBER CONTAINING ESTER GROUPS

*Yurchuk T. E., Zimin E. V., Volkov V. P., Nelson K. V.*

#### Summary

The effect of the activator nature of the process of salt vulcanization of copolymer of butadiene, acrylonitrile and isopropoxycarbonylmethyl methacrylate (BNEF-26-10i) on the kinetics of structurization, vulcanizate structure and properties is studied. It is

shown that the nature of the activator used defines a salt vulcanization rate and concentration of salt bonds in vulcanizates. Inorganic compounds (gypsum and zink hydroxide) accelerate the process of the formation of ionic bonds under vulcanization. In the case of organic hydroxyl-containing compounds (triethanolamine, glycerol or dimethylglyoxime), the latters promote to formation of the ionic and covalent (ester) bonds, simultaneously. It is shown that by increasing the concentration of ionic bonds in a BNEF-26-10i grade rubber structure, the data of extension stress, tensile strength tear resistance, heat resistance and the resistanse to thermal ageing increase. The most effective activator for the process of the salt vulcanization of BNEF copolymers is zink hydroxide.

---