

Как видно, относительно малые деформации, не приводящие к заметным химическим изменениям каучука в вакууме, создают в окисленном при температуре выше 120° каучуке перенапряженные связи, деструкция которых приводит к значительному увеличению скорости реакции инициирования окисления каучука. Поскольку тепловой эффект, сопровождающий растяжение каучука в вакууме, имеет отрицательный температурный коэффициент, возрастание начальной скорости окисления при этих температурах не находит достаточно убедительного объяснения. При оценке зависимости эффективности тепловыделения от деформации и температуры следует учитывать то обстоятельство, что окисление каучука связано с образованием дефектов структуры, какими являются образующиеся кислородсодержащие группы. Это может оказаться на характере зависимости окислительных превращений от деформации. В то время как при относительно низких температурах (115–120°) механические деформации приводят только к ускорению релаксации напряженных связей, при более высоких температурах участие механических напряжений в окислении этим не ограничивается, возникает дополнительное количество активных центров, по-видимому, на участках цепей, содержащих кислородные группы, что может явиться одной из причин ускорения окисления.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
7 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А18, 2045, 1976.
2. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А18, 2343, 1976.
3. Н. Я. Рапопорт, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А17, 738, 1975.
4. В. И. Веттегрень, И. И. Новак, А. Чмель, Высокомолек. соед., Б17, 233, 1975.
5. В. А. Берштейн, Л. М. Егорова, Высокомолек. соед., А19, 1260, 1977.
6. А. Н. Мелкумов, В. П. Пруткин, В. Е. Броновичкий, Л. И. Тавшунский, Механика полимеров, 1975, 353.
7. Э. Баймурадов, Д. С. Саидов, Б. Н. Нарзуллаев, в сб. Прочность и разрушение твердых тел, вып. 3, Душанбе, 1977 г., стр. 44.
8. В. С. Пудов, Л. Л. Ясина, А. Л. Бучаченко, Кинетика и катализ, 15, 1110, 1974.

УДК 541.64:539.893

ТЕРМОВУЛКАНИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАУЧУКОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

*Виноградов Г. В., Павловская Н. Т., Подольский Ю. Я.,
Титкова Л. В., Френкин Э. И., Яновский Ю. Г.*

Термовулканизация ненасыщенных каучуков в отсутствие спивающих агентов давно привлекала внимание исследователей. Еще в конце 20-х годов этот процесс изучали применительно к натрийбутадиеновым каучукам [1]. Метод термовулканизации этих каучуков также описан в работах 40-х годов [2, 3]. В обстоятельном исследовании И. С. Охрименко была изучена термовулканизация натрийбутадиенового, бутадиенстирольного и натурального каучуков [4, 5]. Там же дана литература по этой проблеме до 1958 г. Было обращено внимание на применение метода ИК-спектроскопии для контроля этого процесса для дивиниловых каучуков [6]. Применительно к *цис*-1,4-полибутадиену процесс термовулканизации рассматривали в работе [7], где обращалось внимание на исключение процесса активного окисления, что достигалось или предварительным удалением воздуха, или проведением термовулканизации в инертной среде. В работах [6, 7] отмечался *цис-транс*-переход, связанный с изоме-

ризацией цис-транс-структурой полимера, причем по данным работы [6] содержание транс-структуры в ходе процесса термовулканизации проходило через максимум. Только в работах [4, 5] использовали высокие давления до 10 Кбар. Остальные исследователи процесс термовулканизации проводили при небольших давлениях, порядка 0,05–0,2 Кбар.

В настоящей работе приводятся результаты термовулканизации полибутадиена узкого молекулярно-массового распределения (ММР) в особо жестких условиях – температура до 330°, давление до 7 Кбар, отсутствие спивающих агентов.

Термовулканизацию проводили в специальной камере высокого давления, схематическое устройство которой показано на рис. 1. Образец 1 помещали в цилиндрическую камеру 2, снабженную нагревательной печью 3. Для герметизации образца в

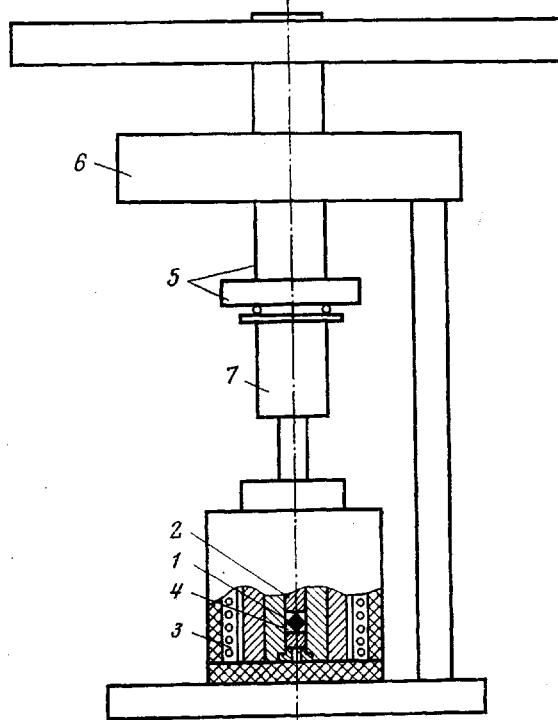


Рис. 1. Схематическое устройство камеры высокого давления:
1 — образец, 2 — реакционная камера, 3 — нагревательная печь, 4 — тефлоновая прокладка, 5 — винт, 6 — неподвижная гайка, 7 — тензометрический силоизмеритель

цилиндрическом канале камеры использовали медные или тефлоновые прокладки колоколообразной формы 4. Давление внутри камеры создавали с помощью винта 5 и неподвижной гайки 6 и измеряли тензометрическим силоизмерителем 7.

Процесс термовулканизации проводили как изобарических, так и в изохорических условиях. В первом случае после создания рабочего давления внутри камеры образец каучука прогревали до заданной температуры, причем давление в камере в процессе нагрева и в процессе вулканизации поддерживали постоянным изменением объема образца за счет соответствующего перемещения поршня. Во втором случае образец запирали в камере под некоторым исходным давлением, после чего его объем оставался постоянным в течение всего опыта. Естественно, что в этих условиях давление, при котором происходит вулканизация, изменяется в процессе нагрева за счет термического расширения образца, а также в результате изменения его удельного объема в процессе сшивки.

Динамические характеристики исходного полибутадиена и термовулканизатов, полученных при различных условиях (температура, давление), определяли на торсионном маятнике ТМ-1, работающем в режиме свободно затухающих колебаний [8]. Эксперименты проводили в интервале температур 22–180°. Рассчитывали модуль упругости G' и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$. Погрешность измерений этих

величин не превышала 5 и 10% соответственно. Измерения вязкоупругих характеристик малоамплитудным динамическим методом в диапазоне от 140 до 180° проводили при таких временных режимах, чтобы не образовалась дополнительная сшивка полибутиадиена в процессе испытания. Вместе с тем у спицых под давлением полимеров регистрируется падение высокой эластичности, по которому можно рассчитать молекулярную массу динамических сегментов между узлами химической сетки [9]. Диапазон температур измерения термомеханических характеристик был выбран таким, чтобы для большинства спицых полимеров было достигнуто падение высокой эластичности.

Для определения параметров сетки использовали также метод равновесного набухания полимера в *n*-гептане при комнатной температуре в течение 6 дней [10]. Образец по этой методике взвешивается три раза – до набухания, после него и после

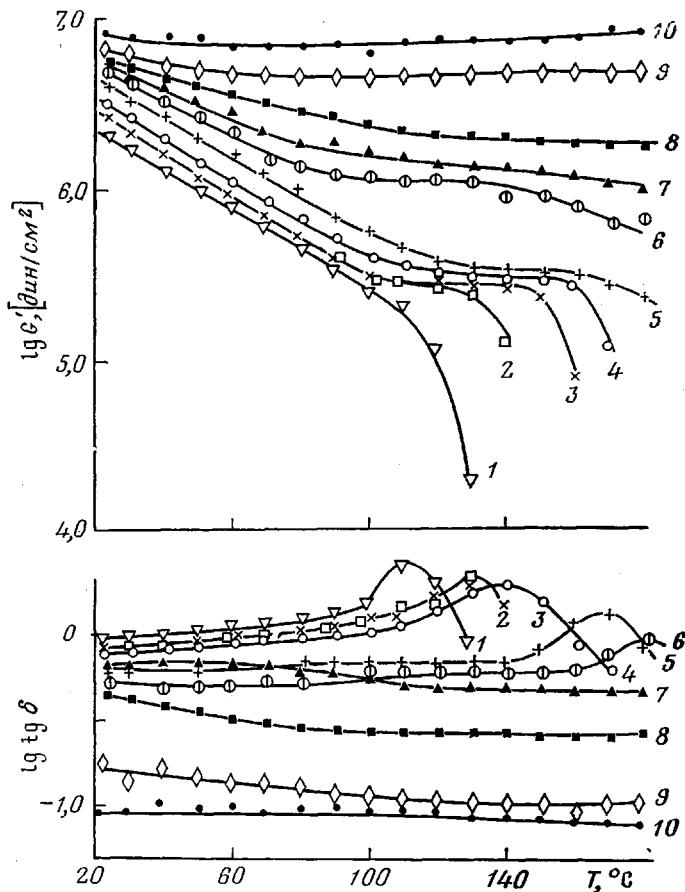


Рис. 2. Влияние давления на зависимость модуля упругости G' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от температуры. Кривые соответствуют следующим значениям давления: 0,001 (1); 0,2 (2); 0,4 (3); 0,6 (4); 0,8 (5); 1,0 (6); 2,0 (7); 3,0 (8); 5,0 (9) и 7,0 Кбар (10)

высушивания до постоянного веса. Расчет структурных параметров сетки проводили на основном допущении о том, что сетка образована тетрафункциональными узлами при случайному ММР спицового в сетку полимера. При расчете использовали количественные закономерности теории строения сеток и теории высокозластичности. В случае равновесного набухания число активных цепей сетки связано с относительной объемной долей полимера в набухшей системе и рассчитывается из уравнения Флори – Ренера [11].

В качестве модельной системы для исследования процесса термовулканизации использовали полибутиадиен узкого ММР, полученный анионной полимеризацией на вторичном бутиллитиевом катализаторе со следующими характеристиками: $M=8 \cdot 10^4$; содержание звеньев, %: *цис*-1,4 – 46, *транс*-1,4 – 45, 1,2 – 9; $M_w/M_n=1,42$; плотность – 0,895 g/cm^3 .

Таблица 1

Значения $M_e \cdot 10^3$ для спицых образцов полибутидиена, рассчитанные по результатам динамических измерений (A) и по набуханию полимера в π -гептане (B)

Метод	Продолжительность вулканизации, мин.	Давление, Кбар											
		0,1			1,0			3,0			5,0		
		температура вулканизации, °С											
		150	200	250	150	200	250	150	200	250	150	200	250
A	30	—	—	24	146	63,2	—	—	24,5	8,7	35	4,9	2,5
	60	445	66	13	87,5	39,8	6,9	44,3	—	4,0	—	—	—
	120	342	57	24,8	4,3	25,4	8,8	2,7	—	—	4,0	1,4	—
	300	140	49	2,7	30	12,6	—	17,5	6,3	1,0	7,8	3,1	—
B	300	—	—	—	38	10,7	3	14,4	6,8	1,2	16,5	3,1	—

На рис. 2 представлены результаты динамических испытаний образцов полибутидиена, полученных при термовулканизации в течение 5 час. при 150° и давлении от 0,001 до 7 Кбар. Видно, что для исходного образца модуль упругости монотонно снижается с температурой вплоть до $100-110^\circ$, после чего наблюдается резкое падение G' , связанное с переходом полимера в текучее состояние. Этому переходу соответствует максимум в том же интервале температур на зависимости $\operatorname{tg} \delta(T)$.

Дальнейшее увеличение давления, при котором осуществляется термовулканизация, приводит к существенному изменению вязкоупругих характеристик вулканизата. Так, для вулканизатов, полученных при давлении 1–3 Кбар, область текучего состояния в исследованном интервале температур не проявляется, причем эти материалы характеризуются наличием плато высокой эластичности в широком температурном интервале. Что касается полимеров, подвергнутых спивке при давлении 5 и 7 Кбар, то для них модуль накопления практически не изменяется с ростом температуры. Эти наблюдения подтверждаются также характером зависимостей $\operatorname{tg} \delta(T)$.

Аналогичные результаты были получены и для других условий термовулканизации и при различных продолжительностях процесса.

В табл. 1 содержатся результаты расчетов M_e по данным динамических измерений для вулканизатов, полученных в различных условиях; здесь же приведены величины M_e , определенные по методу набухания. Из сопоставления приведенных результатов видно, что величины M_e , найденные двумя независимыми методами, достаточно близки. Это означает, что проведенный расчет плотности поперечных связей по результатам измерения реологических свойств вполне корректен. Из данных табл. 1 также следует, что давление в процессах вулканизации играет не менее важную роль, чем температура.

По данным табл. 1 рассчитывали величины

$$z = \frac{M}{M_e}, \quad (1)$$

где M – молекулярная масса исходного полибутидиена.

Зависимость величины z от времени τ хорошо описывается кинетическим уравнением для мономолекулярных реакций первого порядка

$$\frac{z_0 - z}{z_0} = e^{-Kt}, \quad (2)$$

где z и K – константы. Результаты расчета K (константа скорости процесса) приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что существует некоторое пороговое значение температуры (между 200 и 250°), ниже которой термовулканизация под давлением протекает с чрезвычайно малой скоростью. Так, во всех случаях повышение температуры на 50° при переходе от 150 к 200° влечет за собой увеличение константы скорости только в 1,5–2,0 раза, тогда как следующие 50° вызывают увеличение K в 7–30 раз. Вместе с тем при 250° монотонное увеличение K с ростом давления сменяется резким ее увеличением при давлении 5 Кбар, что позволяет предположить существование также и некоторого критического значения давления, ниже которого спивка протекает с очень малой скоростью.

Таким образом, в случае дивиниловых каучуков с относительно низким содержанием звеньев 1–2 термическая вулканизация с образованием

Таблица 2
Константы скорости термовулканизации ($K \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$)
полибутадиена для различных условий процесса

Давление, Кбар	Температура вулканизации, °С		
	150	200	250
1	0,022	0,033	0,213
3	0,033	0,071	0,475
5	0,081	0,152	5,020

пространственных структур протекает с заметной скоростью только при температурах и давлениях, превышающих некоторые критические значения.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
16 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 1901044, 1933.
2. Л. Т. Пономарев, Авт. свид. 66028; Бюлл. изобретений, 1946, № 3.
3. Л. Т. Пономарев, П. А. Матузов, М. Н. Березин, Авт. свид. 72171; Бюлл. изобретений, 1948, № 6.
4. И. С. Охрименко, Сб. Вопросы химической технологии, Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, вып. 41, 1957, стр. 184.
5. И. С. Охрименко, Каучук и резина, 1958, № 3, 5.
6. М. З. Альтшuler, А. И. Марей, К. В. Нельсон, Л. С. Скрипова, Заводск. лаб., 1963, № 6, 710.
7. А. С. Кузьминский, Д. Ярошинска, Л. И. Любчанская, Каучук и резина, 1967, № 2, 12.
8. Е. А. Дзюра, Ю. Г. Яновский, Заводск. лаб., 1969, № 12, 1485.
9. W. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 30, 839, 1947.
10. G. Kraus, Rubber World, 135, 254, 1956.
11. G. Kraus, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1257, 1963.