

Таким образом, можно сказать, что накопленные при термоимидизации и термической вытяжке ПМЦ играют роль активных центров при окислении полимера, ускоряя процесс распада полимера в волокне при его эксплуатации в области высоких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 12, с. 2113.
2. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель В. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972, с. 239, 21.
3. Конкин А. А., Кудрявцев Г. И., Щетинин А. М., Дружинина Г. В., Мухин Б. А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. М.: Химия, 1978, с. 16, 112.
4. Болдырев А. Г., Адрова Н. А., Бессонов М. И., Котон М. М., Кувшинский Е. В., Рудаков А. П., Флоринский Ф. С. Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 5, с. 1143.
5. Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979, с. 59, 85.
6. Нейман М. Б., Федосеева Т. С., Кубарева Г. В., Бучаченко А. Л., Лебедев Я. С. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 9, с. 1339.
7. Кудрявцев Г. И., Шаблыгин М. В., Худошев И. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 868.
8. Волкова Н. Н., Ольхов Ю. А., Батурина С. И., Смирнов Л. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 199.
9. Калашник А. Т., Панков С. П., Милькова Л. П., Бобровницкая Н. И., Довбий Е. В., Щетинин А. М., Френкель Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 412.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию:
5.IX.1980

УДК 541.64:539.2

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ СОЛЕВОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ СО СЛОЖНОЭФИРНЫМИ ГРУППАМИ, НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ

*Зимин Э. В., Курлянд В. Д., Лощилова В. Д.,
Панков А. Г., Ткаченко Г. Т.*

Для структурирования эластомеров, содержащих сложноэфирные группы, используются, как известно, системы, обеспечивающие формирование вулканизационных структур с ионными связями в результате гидролиза функциональных групп [1–7]. Поскольку вулканизацию эластомеров проводят в закрытых формах под давлением, образовавшийся спирт в ходе процесса вулканизации сложноэфирных каучуков остается в массе вулканизата [8].

Между тем ранее на примере солевых вулканизатов карбоксилсодержащих каучуков было установлено, что спирты разрушают микрогетерогенную вулканизационную структуру с ионными связями [9, 10]. Можно было поэтому полагать, что образующийся при вулканизации эластомеров со сложноэфирными группами спирт будет частично разрушать вулканизационную структуру и оказывать влияние на уровень физико-механических свойств вулканизатов. Представляло интерес выделить легколетучие соединения из вулканизатов, полученных на основе эластомеров со сложноэфирными группами, исследовать состав этих соединений и изучить их влияние на структуру и свойства вышеуказанных резин.

Был исследован сополимер бутадиена (90 вес. ч.) и изопропоксикарбонилметилметакрилата (10 вес. ч.) – БЭФ-10И, а также тройной сополимер бутадиена (70 вес. ч.),

стирола (30 вес. ч.) и изопропоксикарбонилметилметакрилата (10 вес. ч.) – БСЭФ-30-10И. Вязкость по Муни при 100° для БЭФ-10И составляла 36, температура стеклования – 76,7°; для сополимера БСЭФ-30-10И – 36 и –57,5° соответственно. Резиновые смеси на основе данных эластомеров готовили на лабораторных вальцах при 55–60°. Состав резиновых смесей (вес. части): полимер – 100, стеариновая кислота – 2, технический углерод ПМ-75 – 40, Ca(OH)₂ – 10, CaSO₄·2H₂O – 5, сера – 1, сантокюр – 0,7, ZnO – 2. Вулканизацию смесей осуществляли в прессе при 160° в течение 120 мин. При определении состава летучих соединений, присутствующих в вулканизатах, компоненты ковалентной вулканизации (сера, сантокюр, окись цинка) в рецептуре резиновых смесей не использовали.

Для отбора легколетучих веществ мелконарезанные вулканизаты помещали в колбу и грели при 100° в течение 3 ч, выделяющиеся продукты собирали в ловушке, охлажденной до –60°.

Анализы выделенных из вулканизатов легколетучих соединений проводили на хроматографе «Цвет-2» с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 3 м, внутренним диаметром 0,3 см с 20% ПЭГ-1500 на целине С-22, скорость газа-носителя 20 мл/мин, температура испарителя 160°. Состав летучих компонентов, выделенных из вулканизатов БЭФ-10И и БСЭФ-30-10И, исследовали при помощи хромато-распределительного метода [11]. Для идентификации определяемых компонентов

Таблица 1

Состав примесей, идентифицированных в легколетучих веществах из вулканизатов БЭФ-10И и БСЭФ-30-10И

Компоненты	$V_{\text{отн.}}$ ПЭГ-1500, 80°		$k_{\text{отн.}}$ вода – пар, 50°		Содержание компонента, %	
	чистый компонент	компонент из вулканизата	чистый компонент	компонент из вулканизата	БЭФ-10И	БСЭФ-30-10И
Диметилкетон	1,00	1,00	1,00 (186)	1,00 (200)*	0,008	0,064
Триметилкарбинол	1,70	1,69	1,70	1,66	0,002	0,005
Изопропанол	2,00	2,00	3,13	3,28	85,000	85,000
<i>стор</i> -Бутанол	3,70	3,73	2,11	2,02	0,024	0,013
<i>н</i> -Пропанол	3,90	3,94	4,04	3,93	0,020	0,050
<i>н</i> -Бутанол	7,67	7,68	3,14	3,30	0,016	0,096

* В скобках приведены значения абсолютного коэффициента распределения.

использовали величины коэффициентов распределения в системе вода – пар при 50° $k_{\text{отн.}}$ и относительные удерживаемые объемы $V_{\text{отн.}}$ на полизиленгликоле 1500 при 80°.

Физико-механические свойства вулканизатов изучали при помощи обычных стандартных методов. Для оценки концентрации ионных и ковалентных связей в вулканизационной структуре резин использовали методику, основанную на определении равновесного набухания резин в толуоле Q_t и смеси толуола и 3% уксусной кислоты Q_{tu} [12]. Структуру вулканизатов исследовали посредством электронной микроскопии методом двухступенчатых хромоугольных реплик. В качестве первой ступени был использован 1%-ный раствор желатины, наносимый на поверхность сколов образцов.

Кинетика выделения летучих соединений из вулканизатов БЭФ-10И и БСЭФ-30-10И при их термостатировании (при 100 и 120°) представлена на рис. 1. Из рисунка видно, что выделение летучих продуктов происходит в течение 2–3 ч, дальнейшее термостатирование вулканизатов не приводит к существенным изменениям массы вулканизатов. В результате изучения состава летучих веществ, выделенных из вулканизатов сополимеров со сложноэфирными группами, было установлено, что основными компонентами этих веществ являются изопропанол (~85%), вода (~15%), а также незначительное количество примесей (~0,1% для БЭФ-10И и 0,2% для БСЭФ-30-10И). Состав этих примесей представлен в табл. 1.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что легколетучие вещества, выделенные из вулканизатов, состоят из гидроксилсодержащих соединений, которые, как было показано ранее, могут разрушать вулканизационную структуру с ионными связями [9, 10].

Для изучения влияния легколетучих веществ на структуру и физико-механические свойства вулканизатов вышеупомянутые вещества удаляли из массы резин термостатированием при 120° в течение 2 ч. В табл. 2 представлены физико-механические показатели исходных вулканизатов из со-полимеров БЭФ-10И и БСЭФ-30-10И и тех же вулканизатов после термостатирования. Из данных таблицы следует, что выделение легколетучих веществ из объема вулканизатов сопровождается улучшением комплекса их физико-механических свойств. Однако изучение изменений в структуре вулканизатов при их термостатировании с использованием метода набухания [12] не выявило существенного различия в концентрации ионных связей. Причина этого, по-видимому, заключается в том, что присутствующий в массе вулканизата изопропанол и другие гидроксилсодержащие соединения экстрагируются толуолом в процессе набухания образцов резин и, таким образом, изменения в вулканизационной структуре резин, происходящие в результате улетучивания гидроксилсодержащих веществ при термостатировании, данным методом не фиксируются.

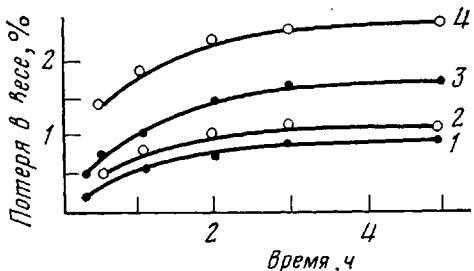


Рис. 1. Изменение количества выделившихся летучих веществ из вулканизатов БЭФ-10И (1, 2) и БСЭФ-30-10И (3, 4) от продолжительности их термостатирования при 100° (1, 3) и 120° (2, 4)

Электронно-микроскопическое исследование исходных и термостатированных ненаполненных солевых вулканизатов показало, что термообработка вулканизатов сопровождается образованием в полимерном материале сферолитоподобных структур из непрореагировавшей гидроокиси кальция (рис. 2, б). Образование таких структур приводит к повышению деформационно-прочностных показателей термостатированных вулканизатов по сравнению с исходными, в которых можно наблюдать лишь начальные стадии зарождения сферолитов (рис. 2, а).

Ранее было установлено, что в процессе солевой вулканизации эластомеров, содержащих функциональные карбоксильные группы, часть соединений металлов расходуется на нейтрализацию функциональных групп, а избыточное количество непрореагировавших соединений металлов участвует в формировании микрогетерогенной вулканизационной структуры и оказывает существенное влияние на уровень физико-механических свойств вулканизатов. Частицы непрореагировавших соединений металлов и ионные группы, присоединенные к полимерным цепям, образуют полифункциональные узлы пространственной структуры солевых вулканизатов [10]. Поэтому для вулканизации эластомеров с функциональными карбоксильными или сложноэфирными группами используют дозировки соединений металлов, значительно превышающие теоретические.

Процесс солевой вулканизации эластомеров с функциональными сложноэфирными группами отличается тем, что в результате омыления сложноэфирных групп в массе вулканизата образуется спирт (изопропанол). Кроме того, в вулканизате присутствует также определенное количество воды, выделившейся в ходе солевой вулканизации в результате дегидратации активатора данного процесса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также ранее содержащейся в каучуке и других компонентах резиновой смеси. Вследствие этого непрореагировавшая гидроокись кальция частично растворяется в спирто-водной смеси. При термостатировании солевых вулканизатов легколетучие вещества удаляются, растворенная гидроокись кальция выкристаллизовывается в массе полимера, что приводит к изменению микрогетеро-

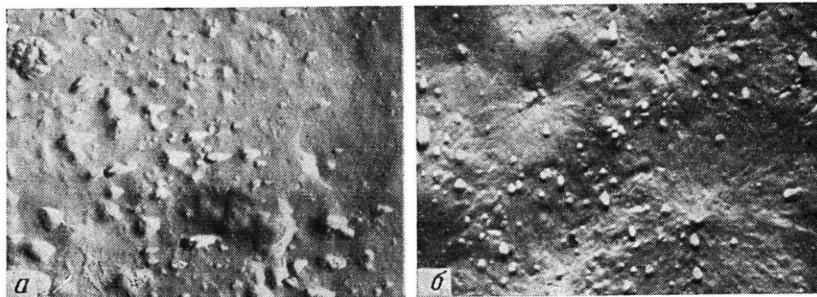


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки реплик с поверхности сколов ненаполненных солевых вулканизатов из сополимеров БСЭФ-30-10И (аналогичный характер структурообразования обнаружен в вулканизатах БЭФ-10И) ($\times 10\,000$): *a* — солевой вулканизат до термостатирования; *b* — солевой вулканизат после термостатирования в течение 2 ч при 120°

генной вулканизационной структуры вследствие ориентации микрочастиц твердой фазы и к дополнительному эффекту усиления вышеупомянутых вулканизатов.

Факт улучшения свойств резин после термостатирования известен для многих эластомеров и широко используется в практике резиновой промышленности. Изменение структуры солевых вулканизатов карбоксилсо-

Таблица 2

Влияние термостатирования на структуру и физико-механические свойства вулканизатов БЭФ-10И и БСЭФ-30-10И

Физико-механические свойства	Тип каучука			
	БЭФ-10И		БСЭФ-30-10И	
	—	2 ч. 120°	—	2 ч. 120°
$1/Q_T \cdot 10^{-1}*$	8,0	7,4	10,0	9,0
$1/Q_{Ty} \cdot 10^{-1}**$	2,2	2,2	2,9	2,9
$1/Q_T - 1/Q_{Ty} \cdot 10^{-1}***$	5,8	5,2	7,1	6,1
Напряжение при 100% удлинения, кГ/см ²				
при 20°	115	158	139	153
при 150°	36	34	36	34
Условная прочность при растяжении, кГ/см ²				
при 20°	232	267	234	276
при 150°	88	101	100	121
Относительное удлинение при разрыве, %				
при 20°	260	265	245	300
при 150°	370	345	320	390
Относительная остаточная деформация после разрыва, %				
при 20°	18	23	18	26
при 150°	24	12	13	14
Твердость по ТМ-2	90	88	87	88
Эластичность по отскоку, %				
при 20°	56	62	50	48
при 100°	47	61	44	52
Сопротивление раздиру, кГ/см				
при 20°	70	82	70	82
при 100°	67	81	65	78

* Суммарная концентрация вулканизационных связей.

** Ковалентные связи.

*** Солевые связи.

держащих каучуков и сополимеров бутадиена и метилметакрилата при термостатировании было ранее изучено в работе [13]. Улучшение свойств солевых резин при нагревании в термостате в данной работе объяснялось образованием дополнительных связей вследствие развития окислительных процессов, а также рекомбинацией солевых связей при прогревании. Необходимо отметить, что при проведении экспериментов термостатирование вулканизатов эластомеров со сложноэфирными группами осуществлялось при более низкой температуре ($100-120^\circ$) по сравнению с условиями, указанными в работе [13]. Изучение изменений в структуре наполненных вулканизатов сополимеров, содержащих сложноэфирные группы, после их термостатирования показало, что при нагревании образцов увеличения концентрации ковалентных связей в вулканизатах не происходит (табл. 2).

Таким образом, существенное улучшение комплекса физико-механических свойств солевых вулканизатов эластомеров, содержащих сложноэфирные группы, при их термостатировании обусловлено выделением легколетучих веществ из массы вулканизатов и изменением микрогетерогенной вулканизационной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hayes R. A. The High-Temperature Properties of Elastomers Containing Carboxyl Groups.— Rubber World, 1958, v. 138, p. 587.
2. Cooper W., Bird T. B. Cross Linking of Butadiene-Acrylate Polymers by Alkaline Earth Hydroxides.— Industr. Engng Chem., 1958, v. 50, p. 771.
3. Зимин Э. В., Долгополь Б. А., Рейх В. Н., Хрусталева Т. Д. Вулканизация каучуков, модифицированных сложными эфирами, и свойства получаемых вулканизатов.— Каучук и резина, 1967, № 7, с. 5.
4. Зимин Э. В., Борисова Т. А., Хрусталева Т. Д., Скрипова Л. С. Вулканизация каучуков, содержащих функциональные сложноэфирные группы, перекисям щелочноземельных металлов.— Каучук и резина, 1975, № 9, с. 12.
5. Зимин Э. В., Курлянд В. Д., Пересыпкина С. В., Сучкова И. Г., Езриев А. И. Свойства резин из эластомерных термополимеров бутадиена с акрилонитрилом или стиролом и β -цианетилметакрилатом.— Промышленность синтетического каучука, 1976, № 2, с. 8.
6. Езриев А. И., Марченко В. С., Курлянд В. Д., Уткина Л. В. Влияние некоторых ускорителей серной вулканизации на солевую вулканизацию бутадиенового каучука со сложноэфирными группами.— Каучук и резина, 1976, № 10, с. 17.
7. Юрчук Т. Е., Зимин Э. В., Болков В. П., Нельсон К. В. Влияние природы активатора процесса солевой вулканизации на структуру и свойства резин бутадиен-нитрильного каучука, содержащего сложноэфирные группы.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 663.
8. Смирнова Т. А., Морозов Ю. Л., Гридунов И. Т., Чикишев Ю. Г., Шарпанова И. К. О механизме вулканизации каучуков со сложноэфирными группами повышенной реакционной способности. В кн.: Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1974, № 12, с. 3.
9. Борисова Т. А., Зимин Э. В., Рейх В. Н., Скрипова Л. С. О природе пространственных структур резин с ионными связями на основе каучуков, содержащих функциональные карбоксильные группы.— Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 7, с. 487.
10. Зимин Э. В., Борисова Т. А., Ткаченко Г. Т. О роли соединений двухвалентных металлов в образовании пространственной структуры солевых вулканизатов.— Коллоидн. ж., 1975, т. 37, с. 773.
11. Березкин В. Т., Лощилова В. Д., Панков А. Г., Ягодовский В. Д. Хроматораспределенный метод. М.: Наука, 1976.
12. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Старовойтова Е. И. О строении сетки вулканизатов карбоксилодержащих полимеров.— Докл. АН СССР, 1958, т. 120, с. 535.
13. Захаров Н. Д., Кострыкина Г. И. Изменение структуры вулканизатов карбоксильных и метилметакрилатных каучуков при нагревании.— Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 1, с. 166.

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

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука

Поступила в редакцию
26.XII.1980