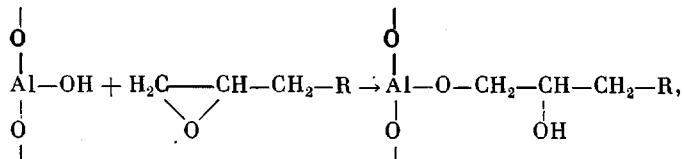


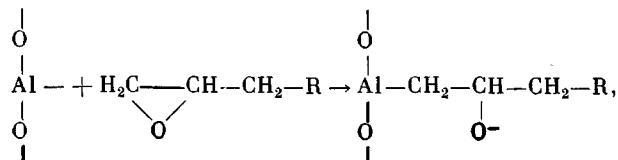
взаимодействие сопровождается исчезновением эпоксигрупп (полоса 915 см^{-1} отсутствует) и появлением полос поглощения, соответствующих группам C—O—Al (полоса 1150 см^{-1}). Кроме того, в спектре обнаруживается полоса в области 390 — 410 см^{-1} , характерная для связи C—Me.

Из сказанного выше следует, что независимо от того, с чем контактирует эпоксиолигомер (с частицами алюминиевого пигмента или с поверхностью алюминиевой подложки), происходит его отверждение.

На основании изложенного взаимодействие эпоксиолигомера с поверхностью алюминия можно описать реакцией



учитывающей гидратированные участки поверхности, и реакцией



в которой реагируют участки поверхности, имеющие свободные валентные связи алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. В кн.: Композиционные металлонаполненные материалы на основе дисперсного титана. Киев: Наукова думка, 1980, с. 166.
2. Bell J. P., Carvill W. T. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 8, p. 2243.
3. Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М.: Мир, 1965, с. 478.
4. Долматов Ю. Д., Бобыренко Ю. Я. Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 6, с. 52.
5. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / Под ред. Власова А. Г., Флоринской В. А. Л.: Химия, 1972, с. 303.
6. Яковлев А. Д., Шитова Т. А., Евтухов Н. З., Михайлова Н. В., Новоселова Н. А. Ж. прикл. химии, 1979, т. 2, вып. 8, с. 1891.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
4.V.1981

УДК 541(127+64):543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТАМИ, ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

*Минкин В. С., Романова Г. В., Аверко-Антонович Л. А.,
Недедьев Е. С., Толуева И. В., Прокопьев В. П.*

Одним из путей модификации полисульфидных олигомеров (ПСО) является использование при их отверждении различных полимеризационно-способных соединений, таких как производные метакриловой кислоты [1], олигоэфиракрилаты (ОЭА) [2] и др. Ранее была показана возможность модификации ПСО некоторыми ОЭА и установлено, что при этом образуются олигомеры с концевыми меркаптановыми группами [3].

Для практических целей существенно, чтобы продукты модификации ПСО не только обладали способностью к вулканизации, но и в кинетическом отношении вели себя аналогично композициям, применяемым в промышленности.

В настоящей работе импульсным методом ЯМР изучены некоторые кинетические закономерности вулканизации ПСО, модифицированных ди-метакрилатом триэтиленгликоля (ТГМ-3).

Использовали очищенный ПСО со следующими характеристиками: содержание SH-групп 3,03 вес.%, общее содержание серы 39,6 вес.%, вязкость по Гепплеру при 25° 6,7 Па·с, n_D^{20} 1,5762. ТГМ имел плотность при 20° 1,0922 г/см³, n_D^{20} 1,4621, бромное число 112.

Модификацию ПСО осуществляли смешением его с ТГМ-3 в весовом соотношении 1:5–15 при 80° и непрерывном перемешивании в течение 30 мин. Модифицированные ПСО отверждали по общепринятой методике [4] при 20, 40 и 60°.

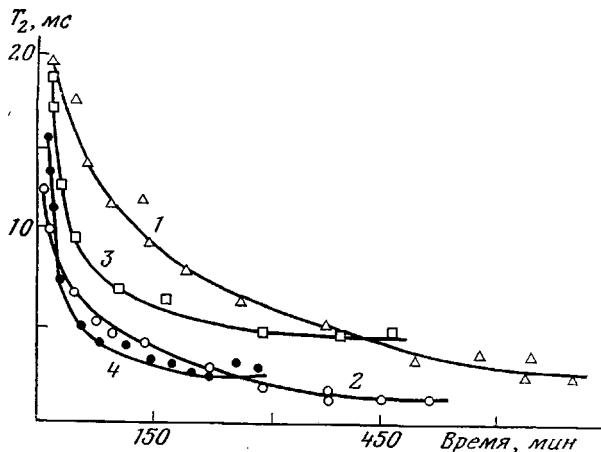


Рис. 1. Зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 от продолжительности вулканизации ПСО (1) и модифицированных композиций, содержащих 5 (2), 10 (3) и 15 вес.% ОЭА (4) при 20°

В качестве вулканизующих агентов использовали двуокись марганца в виде пасты № 9 и водный раствор бихромата натрия концентрации 58,6 вес.%. Дозировку вулканизующего агента определяли расчетным путем по формуле [5]. Наполнителем служил технический углерод марки ПМ-15 (30 вес. ч. на 100 вес. ч. ПСО). Вулканизацию изучали на ядерном релаксометре [6] по изменению времени спин-спиновой релаксации T_2 .

В результате окисления концевых тиольных групп модифицированных олигомеров в процессе вулканизации происходит образование дисульфидных связей, сопровождающееся удлинением цепей и их редким сшиванием. Это обусловливает уменьшение подвижности отдельных элементов макромолекул и изменение времени поперечной релаксации T_2 .

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые изменения T_2 в ходе вулканизации смесей при 20°, а также одной из композиций (90:10) при различных температурах. На рис. 3 показаны для сравнения кинетические кривые отверждения наполненной и ненаполненной систем.

Аналогичные зависимости были получены для всех изученных композиций. Их сравнение позволило сделать вывод о том, что изменение времени спин-спиновой релаксации T_2 в процессе вулканизации ПСО, модифицированных ОЭА, определяется соотношением исходных компонентов в смеси (рис. 1), температурой процесса (рис. 2) и присутствием наполнителя (рис. 3). Во всех случаях времена T_2 поникаются до какого-то определенного минимального значения. При этом с увеличением количества вводимого ОЭА, наполнителя и с повышением температуры минимальное значение T_2 достигается быстрее.

При сравнении активности вулканизующих агентов (MnO_2 и $Na_2Cr_2O_7$) установлено, что более активным является бихромат натрия (рис. 4).

Известно [3], что композиции на основе ПСО, модифицированные ОЭА, содержат в своем составе непрореагировавший ОЭА, выполняющий

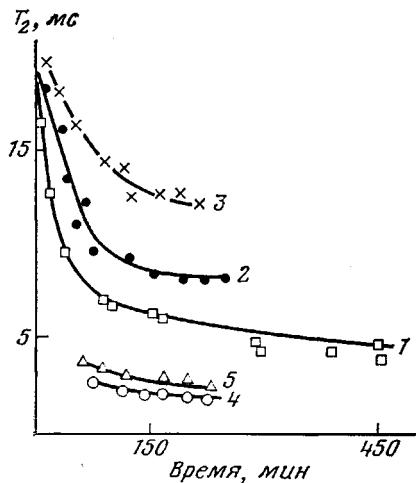


Рис. 2

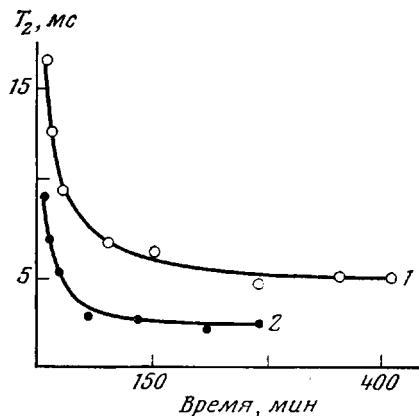


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 от продолжительности и температуры вулканизации композиции ПСО - ОЭА состава 90:10: 1 - 20, 2 - 40, 3 - 60°, 4, 5 - зависимости короткого времени T_2 при 40 и 60° соответственно

Рис. 3. Зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 от продолжительности вулканизации смеси ПСО - ОЭА состава 90:10 при 20°: 1 - ненаполненная, 2 - наполненная смесь

роль пластификатора. Это обусловливает снижение плотности химических цепей сетки вулканизаторов. Ниже приведена зависимость плотности цепей сетки вулканизаторов v от содержания ОЭА.

Содержание ОЭА, вес. ч. на 100 вес. ч. ПСО	-	7.5
$v \cdot 10^4$, моль/м ³ :		
Эффективные цепи	2,82	0,51
Химические цепи	1,41	0,43

Одновременно наблюдается снижение эффективных констант скоростей реакций отверждения ПСО (отвердитель $Na_2Cr_2O_7$) в присутствии ОЭА и повышение энергии активации процесса.

Содержание ОЭА, вес. ч. на 100 вес. ч. ПСО	-	75
$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3$ (мин ⁻¹) при 20°	6.3	2.0
40°	19.7	6.7
60°	27.2	13.3
$E_{\text{эфф}}$, кДж/моль	19.3	34

Интересным оказался тот факт, что начиная с 40° во всех отверждаемых композициях наблюдаются два времени спин-спиновой релаксации T_2 , причем второе (более короткое) время T_2 появляется через 60–70 мин от начала отверждения и затем изменяется лишь незначительно (рис. 2, кривые 4, 5).

По неэкспоненциальному спаду амплитуды сигнала спинового эха были рассчитаны населенности длинного и короткого времен ядерной спин-спиновой релаксации T_2 . При расчете исходили из того, что амплитуда сигнала спинового эха изменяется по закону [3]

$$A(t) = P_a e^{-t/T_{2a}} + P_b e^{-t/T_{2b}},$$

где P_a — населенность протонов со временем T_{2a} , P_b — населенность протонов со временем T_{2b} , $P_a + P_b = 1$. На рис. 5 представлены зависимости значений P_a и P_b для композиции ПСО : ОЭА = 90 : 10 от продолжительности и температуры отверждения, из которых следует, что по мере прохождения вулканизации населенность, относящаяся к короткому времени T_{2b} , возрастает, а населенность протонов с T_{2a} уменьшается, достигая

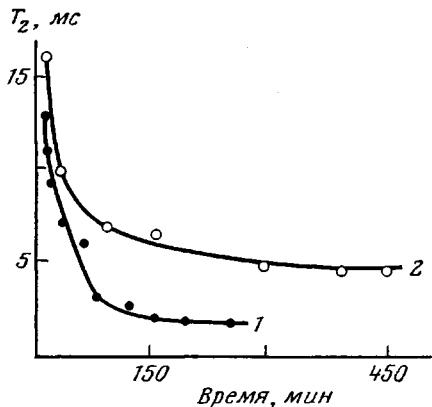


Рис. 4

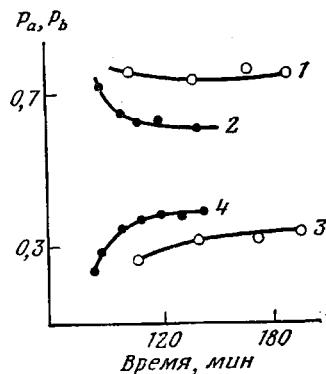


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые вулканизации смесей ПСО - ОЭА состава 90 : 10, отверженных в присутствии $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1) и MnO_2 (2)

Рис. 5. Зависимости населенностей P_a (1, 2) и P_b (3, 4) для смеси ПСО - ОЭА состава 90 : 10 при 40 (1, 3) и 60° (2, 4) от продолжительности вулканизации

некоторого определенного предела. Увеличение концентрации ОЭА приводит к повышению значения P_b . Отсюда следует, что появление второго (короткого) времени T_{2b} в ходе вулканизации может быть обусловлено гомополимеризацией ОЭА. Поскольку трехмерная инициированная полимеризация ОЭА в эластомерах характеризуется более высокими скоростями, а активность самого ОЭА в процессах спшивания также возрастает с увеличением содержания в молекуле двойных связей, можно полагать, что в населенность P_b могут вносить вклад протоны, подвижность которых заторможена наличием областей сшитого ОЭА.

ЛИТЕРАТУРА

- Минкин В. С., Романова Г. В., Аверко-Антонович Л. А., Воротникова Г. П., Кирпичников П. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1009.
- Романова Г. В., Аверко-Антонович Л. А., Кирпичников П. А., Смыслова Р. А., Карп Г. А., Сафина Н. П., Рубанов В. Е., Спиридонова П. Р., Рахматуллина Г. М., Рехман А. П. А. с. 584027 (СССР). — Опубл. в Б.И., 1977, № 46, с. 47.
- Рубанов В. Е. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1978.
- Смыслов Р. А., Котлярова С. В. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков. М.: Химия, 1976. 88 с.
- Мухутдинова Т. З., Аверко-Антонович Л. А. Каучук и резина, 1971, № 12, с. 10.
- Мухутдинов А. А., Аверко-Антонович Ю. О., Минкин В. С., Ястребов В. Н., Гарифуллин Ф. А., Лаврова В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 599.

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

Поступила в редакцию
17.V.1981