

УДК 541.64:547.39

**О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ТРИМЕТАКРИЛАТА
ТРИЭТАНОЛАМИНА В ПРОЦЕССЕ СОЛЕВОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ
ЭЛАСТОМЕРОВ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ
СЛОЖНОЭФИРНЫМИ ГРУППАМИ**

Зимин Э. В., Волков В. П., Курлянд В. Д., Нельсон К. В.

Методами ИК-спектроскопии и равновесного набухания изучены особенности механизма действия триметакрилата триэтаноламина как активатора процесса солевой вулканизации сополимеров бутадиена и изопропоксикарбонилметилметакрилата. Исследовано влияние содержания активатора на вулканизационную структуру и свойства вулканизатов.

Ранее было установлено, что теплостойкость резин из эластомеров, содержащих реакционноспособные сложноэфирные группы, определяется концентрацией ионных связей, образующихся в вулканизационной структуре в ходе вулканизации в результате гидролиза функциональных групп [1]. Для повышения конверсии сложноэфирных групп при вулканизации в состав резиновых смесей вводят активаторы, например органические гидроксилсодержащие соединения. В настоящей работе изучено активирующее действие триметакрилата триэтаноламина (ТМТЭА) на солевую вулканизацию эластомеров со сложноэфирными группами, на структуру вулканизатов и их свойства.

Использовали сополимер бутадиена с 10% изопропоксикарбонилметилметакрилата (БЭФ-10И), полученный методом эмульсионной полимеризации при 5° (вязкость по Муни при 100° 36 единиц, температура стеклования -76°). Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах при 35–40°. В качестве вулканизующего агента использовали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве 10 вес. ч. на 100 вес. ч. эластомера. Вулканизацию резиновых смесей осуществляли в прессе при 160° с последующим охлаждением образцов под давлением после завершения вулканизации. Механические свойства вулканизатов изучали с помощью стандартных методов. Структурные изменения при вулканизации сополимера БЭФ-10И исследовали методом ИК-спектроскопии. Определяли изменение интенсивности полосы карбонильного поглощения сложноэфирных фрагментов макромолекул $v_{\text{C=O}}$ при 1740 cm^{-1} в тонких ($d \sim 50 \text{ мкм}$) пленках вулканизатов. Для учета толщины пленки применяли метод внутреннего стандарта. В качестве стандарта была выбрана полоса поглощения $v_{\text{CH}_2}=2850 \text{ см}^{-1}$. Приведенная оптическая плотность $Dv_{\text{C=O}}/Dv_{\text{CH}_2}$ пропорциональна количеству непрореагировавших сложноэфирных групп в вулканизате. Концентрация карбонильных групп в исходном каучуке была принята равной единице. Тогда концентрация прореагировавших сложноэфирных групп в вулканизатах определяется как разность между исходным содержанием карбонильных групп и концентрацией неомыленных групп сложноэфира, т. е. $1-Dv_{\text{C=O}}/Dv_{\text{CH}_2}$. Полученные расчетные данные приведены на соответствующих рисунках.

Для разделения ионных и ковалентных связей в вулканизационной структуре использовали методику, основанную на определении равновесного набухания вулканизатов в толуоле Q_t и в бинарной смеси толуола с 3% уксусной кислотой Q_{t-k} [2].

В результате проведенных экспериментов было установлено, что ТМТЭА является эффективным ускорителем солевой вулканизации эластомеров с реакционноспособными сложноэфирными группами. Резиновые смеси с ТМТЭА в отличие от аналогичных смесей с триэтаноламином (ТЭА), характеризуются большей устойчивостью к подвулканизации (рис. 1). Влияние ТМТЭА на вулканизационную структуру резин из эластомера со сложноэфирными группами представлено на рис. 2. Из приведенных данных видно, что пространственная структура вулканизатов содержит поперечные связи двух типов: ионные ($1/Q_t - 1/Q_{t-k}$) и ковалентные ($1/Q_{t-k}$). Максимальная суммарная плотность вулканизационных связей $1/Q_t$ достигается при использовании 10 вес. ч. ТМТЭА. Увеличение

содержания активатора до 20 вес. ч. приводит к существенному уменьшению суммарной плотности вулканизационных связей, при этом наблюдается некоторое увеличение концентрации ковалентных связей и значительное снижение содержания ионных связей в вулканизационной структуре.

С целью установления природы ковалентных связей, образующихся при вулканизации эластомеров со сложноэфирными группами, были также проведены контрольные опыты по структурированию эластомера без функциональных групп (эмulsionного полибутадиена) системой, содержащей 10 вес. ч. ТМТЭА и 10 вес. ч. $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Было обнаружено, что данная система при 160° не структурирует эмульсионный полибутадиен. Таким образом, проведенные эксперименты показали, что в отсутствие

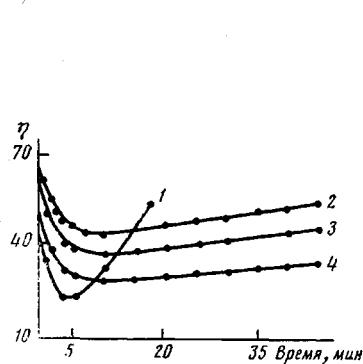


Рис. 1

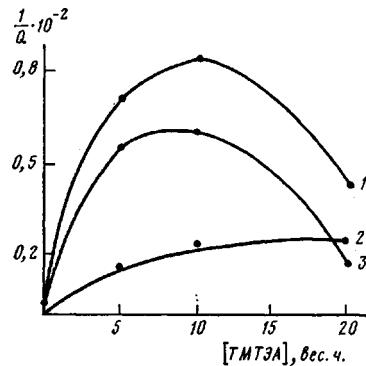


Рис. 2

Рис. 1. Стойкость к подвулканизации при 120° резиновых смесей БЭФ-10И, содержащих ТМТЭА. Здесь и на рис. 2 и 3 состав смесей, вес. ч.: БЭФ-10И - 100+стеариновая кислота - 2+техуглерод ПМ-75 - 30+ТЭА - 2 (1), ТМТЭА - 5 (2), 10 (3) и 20 (4); η - вязкость по Муни

Рис. 2. Влияние ТМТЭА на вулканизационную структуру резин сополимера БЭФ-10И. Время вулканизации 120 мин, температура 160° . $1/Q = 1/Q_t$ (1); $1/Q_{t-k}$ (2); $1/Q_t - 1/Q_{t-k}$ (3)

в составе резиновых смесей инициаторов радикального типа гомополимеризации ТМТЭА и его прививки к каучуку не происходит. По-видимому, в случае использования системы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - ТМТЭА для вулканизации эластомера со сложноэфирными группами, дополнительные ковалентные связи образуются за счет реакции переэтерификации как и в изученных ранее аналогичных системах с ТЭА [1].

Для выяснения причины уменьшения концентрации ионных связей в смесях, содержащих повышенную дозировку ТМТЭА, было изучено влияние этого активатора на глубину конверсии функциональных групп эластомера при различном времени вулканизации¹. При этом одновременно определялись физико-механические свойства вулканизатов. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 3, из которого видно, что конверсия функциональных групп $\sim 75\%$ достигается с 10–20 вес. ч. ТМТЭА при вулканизации смесей в течение 60 мин. Меньшие дозировки активатора (5 вес. ч.) обеспечивают конверсию функциональных групп $\sim 81\%$ при более длительной вулканизации (120 мин). Повышение времени вулканизации до 120 мин для смесей, содержащих 20 вес. ч. ТМТЭА, приводит к распаду ранее образовавшихся ионных связей и одновременному увеличению концентрации ковалентных связей в вулканизационной структуре (рис. 1, 3). Разрушение ионных связей сопровождается существенным снижением уровня показателей напряжения при удлинении и сопротивления разрыву вулканизатов.

Для получения дополнительной информации о характере реакций, протекающих при солевой вулканизации резиновых смесей из эластомера

¹ При определении глубины конверсии функциональных групп технический углерод в составе смесей не использовали.

со сложноэфирными группами, содержащих ТМТЭА, на примере простых модельных систем была исследована кинетика омыления ТМТЭА гидроксидом кальция в массе эмульсионного полибутадиена, а также проведено сравнительное изучение кинетики омыления сложноэфирных групп сополимера БЭФ-10И системами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — ТЭА и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — ТМТЭА. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 4. Из данных рис. 4 следует, что в присутствии гидроксида кальция в массе эмульсионного полибутадиена при 160° происходит частичное омыление ТМТЭА, что свидетельствует о возможности омыления данного соединения в резиновых смесях на основе эластомера, содержащего сложноэфирные

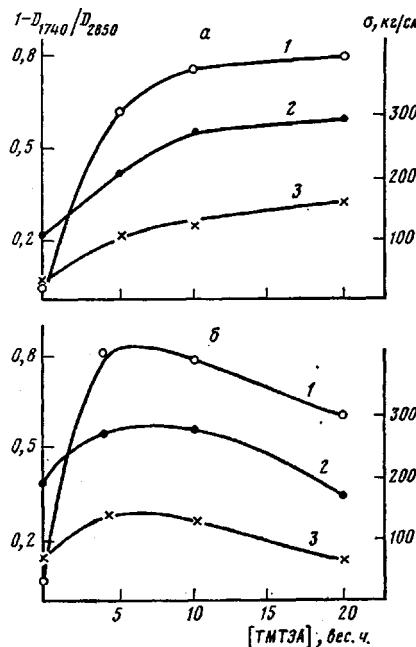


Рис. 3

Рис. 3. Влияние ТМТЭА на конверсию функциональных групп при вулканизации сополимера БЭФ-10И (1), на сопротивление разрыву (2) и на напряжение при 100%-ном удлинении вулканизатов (3). Время вулканизации 60 (а) и 120 мин (б), температура вулканизации 160°

Рис. 4. Изменение относительной интенсивности карбонильного поглощения в процессе вулканизации при 160° : 1 — эмульсионный полибутадиен + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + ТМТЭА (20 вес. ч.); 2 — БЭФ-10И + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + ТМТЭА (20 вес. ч.); 3 — БЭФ-10И + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + ТЭА (15 вес. ч.)

вулканизации не приводит к изменению концентрации ионных связей. Система $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — ТМТЭА обеспечивает меньшую конверсию функциональных групп эластомера при вулканизации. Кроме того, после достижения максимальной степени омыления функциональных групп полимера в вышеупомянутой системе образовавшиеся ранее ионные связи начинают разрушаться, что полностью согласуется с данными, приведенными на рис. 2 и 3.

Таким образом, в ходе солевой вулканизации сополимера, содержащего сложноэфирные группы, при использовании вулканизующей системы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — ТМТЭА протекают следующие процессы.

1. Вулканизация эластомера за счет омыления функциональных сложноэфирных групп, приводящая к образованию ионных связей в структуре вулканизата. Ранее методом ИК-спектроскопии было установлено, что при солевой вулканизации эластомеров с изопропоксикарбонилметилметакрилатными группами достигается 100%-ная конверсия всех карбонильных групп, причем изменение интенсивности карбонильного поглощения при структурировании резиновых смесей с различными активаторами вулканизации имеет линейный характер [1]. Следовательно, при вулканизации

группы, в ходе их вулканизации. В эластомере со сложноэфирными группами вулканизующая система $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — ТЭА обеспечивает максимальную конверсию функциональных групп при вулканизации в течение 60 мин; дальнейшее увеличение времени

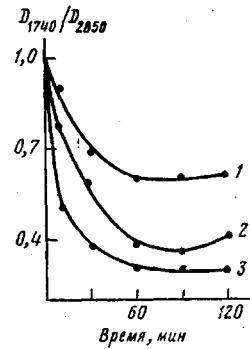
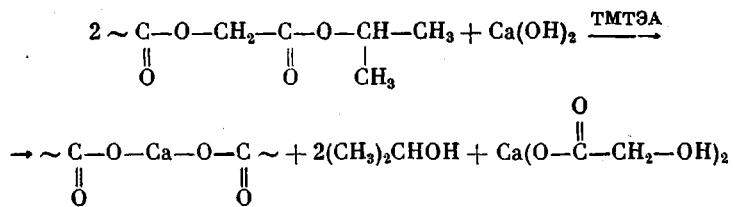


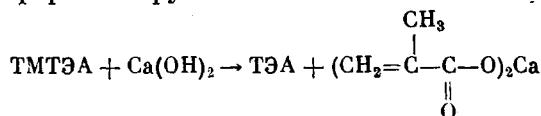
Рис. 4

в реакции участвуют практически одновременно две сложноэфирные группы — концевая, а также расположенная между двумя карбонильными группами

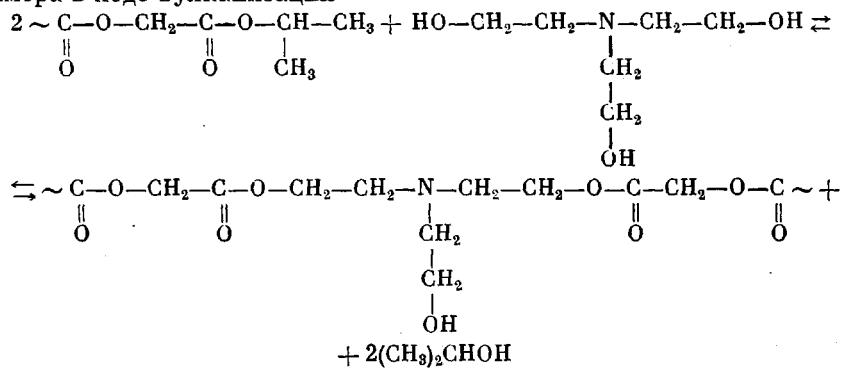


Активирующее действие ТМТЭА, так же как и органических гидроксилсодержащих соединений, обусловлено способностью растворять гидроксид кальция при повышенной температуре [3].

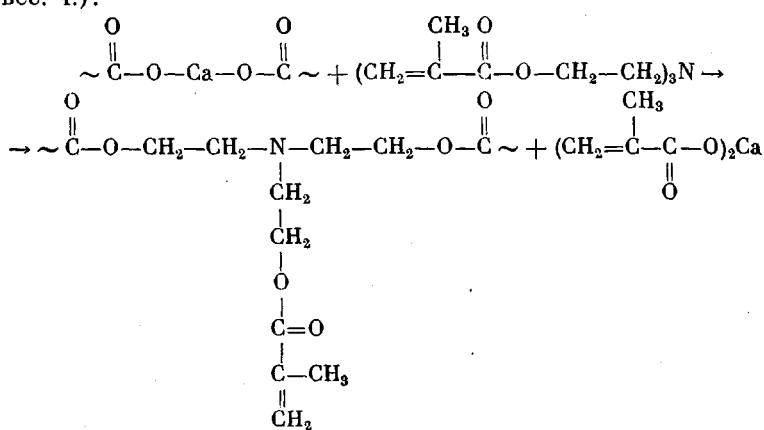
2. Частичное омыление ТМТЭА с образованием ТЭА, который, как известно, является эффективным ускорителем солевой вулканизации эластомеров со сложноэфирными группами



3. Переэтерификация концевой сложноэфирной группы эластомера триэтаноламином, образовавшимся в результате гидролиза ТМТЭА, приводящая к появлению поперечных сложноэфирных связей в структуре вулканизата и препятствующая полному омылению всех функциональных групп полимера в ходе вулканизации



4. Разрушение (после достижения определенной конверсии функциональных групп) образовавшихся на ранних стадиях вулканизации ионных связей с одновременным появлением поперечных ковалентных связей сложноэфирного типа в структуре вулканизата в случае использования для структурирования эластомера со сложноэфирными группами вулканизующей системы, содержащей повышенные дозировки ТМТЭА (>10 вес. ч.).



ЛИТЕРАТУРА

1. Юрчук Т. Е., Зимин Э. В., Волков В. П., Нельсон К. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 663.
2. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Старовойтова Е. И. Докл. АН СССР, 1958, т. 120, № 3, с. 535.
3. Cooper W., Bird T. B. Industr. and Engng Chem., 1958, v. 50, № 5, p. 771.

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

Поступила в редакцию
1.XII.1981

ON THE MECHANISM OF ACTION OF TRIETHANOLAMINE TRIMETHACRYLATE DURING SALT VULCANIZATION OF ELASTOMERS HAVING REACTIVE ESTER GROUPS

Zimin E. V., Volkov V. P., Kurylyand V. D., Nel'son K. V.

Summary

The features of the mechanism of action of triethanolamine trimethacrylate as an activator of the process of salt vulcanization of copolymers of butadiene with isopropoxy-carbonium methyl methacrylate have been studied by IR spectroscopy and equilibrium swelling methods. The influence of content of the activator on the vulcanizates structure and properties was studied.