

УДК 541.64:539.3:547.241

**ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ
СВОЙСТВ ВУЛКАНИЗАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
С N-БЕНЗИАЗОЛИНТИОН-(N, N-ТЕТРАЭТИЛДИАМИДО)
ФОСФАТОМ**

Ратникова Т. В., Курлянд С. К., Гаврилова Л. Б.

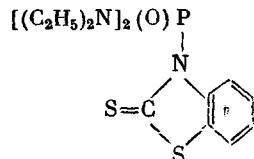
Деформационно-прочностные свойства вулканизатов с N-бензтиазолитион-(N,N-тетраэтилдиамидо)фосфатом лучше, а температурный интервал их сохранения шире по сравнению с вулканизатами, полученными с сульфенамидом Ц. Этот эффект объясняется образованием равномерной вулканизационной сетки с преимущественным сшиванием высокомолекулярной фракции полимера и, как следствие этого, возникновением более совершенной кристаллической структуры.

Расширение температурного интервала эксплуатации резин при сохранении ими высоких механических показателей — актуальная задача физики и технологии эластомеров. Кроме традиционных способов повышения тепло-, температуростойкости резин, перспективным путем получения сеток с термостойкими связями С—С [1], является формирование более регулярных вулканизационных структур с узким ММР цепей между узлами сетки.

В последнее время опубликована серия работ, в которых показано, что использование в составе вулканизующих групп соединений, например солей и амидов акриловой и метакриловой кислот, инициирующих гетерогенную серную вулканизацию, приводит к получению резин с улучшенными упруго-прочностными свойствами [2–5]. Изменение характера гетерогенности процесса может быть достигнуто при использовании фосфорорганических ускорителей класса N-бензтиазолитиондиамидофосфатов [6–8]. Эти соединения диспропорционируют на тиобензтиазолильные и фосфонильные радикалы, причем последние в процессе вулканизации присоединяются по двойным связям молекулярных цепей [9]. Модификация полимерных цепей полярными фосфор-, азотсодержащими подвесками по аналогии с каучуками с функциональными, например аминогруппами в цепи, инициирует протекание серной вулканизации как гетерогенной реакции. Ранее отмечалось повышение температуростойкости резин с микрогетерогенной вулканизационной структурой [5].

Цель работы — исследование упруго-прочностных свойств вулканизаторов, полученных с N-бензтиазолитион-(N,N-тетраэтилдиамидо)фосфатом (фокаптам Э) и сульфенамидом Ц в интервале температур $-70 - +140^\circ$ и особенностей вулканизационной структуры резин.

Объектами исследования служили вулканизаты на основе стереорегулярных каучуков СКИ-3, СКД, транс-полипентенамира (ТПА), содержащие на 100 вес. ч. каучука, 2,0 серы; 5,0 оксида цинка (1,5 для ТПА); 2,0 стеариновой кислоты (0,75 для ТПА); 1,2 фокаптама Э (0,8 ТПА) или 0,9 (СКИ-3); 0,7 (СКД); 0,8 (ТПА) сульфенамида Ц, а также наполненные техническим углеродом ПМ-75-50,0 резины. Фокаптам Э имеет следующую структуру:



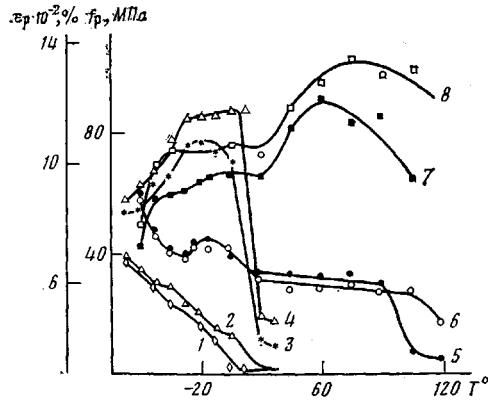


Рис. 1

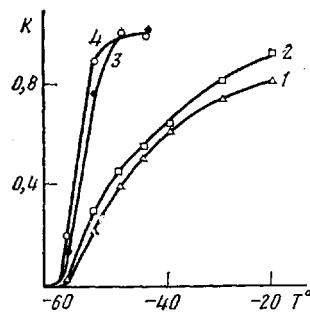


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость прочности при растяжении f_p для ненаполненных вулканизатов из СКД (1, 2), СКИ-3 (5, 6) и относительного удлинения ε_p СКД (3, 4), СКИ-3 (7, 8); 1, 3, 5, 7 – сульфенамид Ц; 2, 4, 6, 8 – фокаптам Э

Рис. 2. Зависимость коэффициента морозостойкости K наполненных (1, 2) и ненаполненных резин (3, 4) на основе СКИ-3 от температуры: 1, 3 – сульфенамид Ц; 2, 4 – фокаптам Э

Его характеристики $d_4^{20} = 1129 \text{ кг}/\text{м}^3$; $M=357,5$; ПДК в воздухе рабочей зоны $2,65 \text{ мг}/\text{м}^3$ [6, 7].

Деформационно-прочностные свойства вулканизатов определены на машинах Инстрон и Поляни, коэффициент морозостойкости – по ГОСТ 408-78, условно-равновесный модуль E – по методу, описанному в работе [10], динамические механические свойства – на маятниковом приборе [11], температура плавления кристаллической фазы растянутого вулканизата ($T_{пл}$) – по методике [12]. ИК-спектры пленок (каучук и ускоритель) получены на спектрофотометре UR-20, рентгенограммы – на аппарате УРС-50 ИМ с использованием фильтрованного Ni излучения $Cu K_\alpha$ (степень растяжения образцов 500%, время экспозиции 25 мин). Для ненаполненных вулканизатов по данным золь-гель анализа [13] определены концентрация активных цепей $1/M_c$ и степень сшивания δ . Способность полимерных цепей к молекулярной ориентации при деформации оценена с помощью эффекта анизотропии смачивания одноосно-деформированных эластомеров [14].

Известно, что микроструктура полимерных цепей существенно влияет на деформационно-прочностные свойства вулканизатов [1]. Проведенное методом ИК-спектроскопии изучение *цис-транс*-изомеризации полибутадиена показало, что после термостатирования образцов (143°, 120 мин) микроструктура СКД при использовании фокаптама Э и сульфенамида Ц практически не меняется. Содержание звеньев *транс*-1,4, определенное по методу, описанному в работе [15], составляет соответственно 6 и 7 мол.%, а в присутствии альтакса возрастает с 5 мол.% для исходного каучука до 12 мол.%. Далее для исключения влияния изомеризации сравнивали свойства вулканизатов, полученных с фокаптамом Э и сульфенамидом Ц.

На рис. 1 приведены температурные зависимости предела прочности f_p для ненаполненных вулканизатов из СКД и СКИ-3, полученных с фокаптамом Э и сульфенамидом Ц. В соответствии с ранее полученными данными [16], температурный интервал изменения прочности для вулканизатов из СКИ-3 можно условно разделить на три участка. Первый (изменение прочности от T_c до -40°) соответствует области перехода от прочности твердого тела (хрупкий разрыв) к высокоэластическому разрушению. Второй участок (от -40 до 20°) – вблизи температуры максимальной скорости кристаллизации, третий (выше 20°) – область ориентационной кристаллизации. Протяженность третьего участка характеризует температуростойкость вулканизатов [16].

Из рис. 1 видно, что для резины на основе СКИ-3 с сульфенамидом Ц резкое снижение прочности наблюдается при температурах несколько выше 100°. Для вулканизата с фокаптамом Э прочность практически не меняется до 110°, а при 140° составляет 58% (с сульфенамидом Ц 30%) прочности, измеренной при комнатной температуре.

Температурная зависимость прочностных свойств резин на основе СКД также позволяет выделить три области. Но СКД менее склонен к ориентационной кристаллизации, чем СКИ-3 [16], вследствие чего третий участок имеет меньшую протяженность. Однако и в этом случае для резин с фокаптамом Э интервал сохранения высокой прочности расширяется на 10–15°.

Температурная зависимость относительного удлинения при разрыве ε_p еще более четко описывает температурный интервал проявления способности эластомеров к кристаллизации. Температуре максимальной скорости кристаллизации соответствует минимум кривой [16].

Ранее было показано [12], что существует определенная корреляция между температурным пределом сохранения прочности и $T_{пл}$, чем выше $T_{пл}$, тем большую температуростойкость имеет вулканизат. Такая зависимость становится вполне очевидной, если кристаллиты, образующиеся в процессе растяжения, рассматривать как узлы физической суперсетки [17], температурная устойчивость которой определяется температурой плавления кристаллитов. В связи с этим была определена температура плавления ориентированной кристаллической фазы. В целях исключения влияния степени поперечного сшивания на кристаллизацию и плавление [18], исследовали вулканизаты с практически одинаковой густотой вулканизационной сетки (оцененной по E).

$T_{пл}$ вулканизатов из СКИ-3 с фокаптамом Э (1,2 и 1,5 вес. ч.) составляет –20,0 и –19,5° (E соответственно 1,16 и 1,28 МПа), а резины с сульфенамидом Ц – 25,0° (E 1,29 МПа). $T_{пл}$ резин на основе СКД с фокаптамом Э (0,7, 0,95 и 1,5 вес. ч.) составляет –32,5; –33,0 и 33,5° (E соответственно 1,04; 1,13 и 1,38 МПа), с сульфенамидом Ц – 38,0° (E 1,36 МПа). Таким образом, для вулканизатов с фокаптамом Э получены более высокие значения $T_{пл}$.

Повышение $T_{пл}$ вулканизатов СКИ-3 с фокаптамом Э можно объяснить на основании результатов рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы вулканизатов СКИ-3 с фокаптамом Э и сульфенамидом Ц характеризуются одинаковым угловым положением кристаллических рефлексов, что свидетельствует об идентичности параметров кристаллической решетки [19]. Однако в случае вулканизатов с фокаптамом Э кристаллические рефлексы имеют более узкое распределение по размерам в радиальном направлении. Это свидетельствует о более узком распределении кристаллитов по размерам [17].

Такое распределение косвенно подтверждает образование при использовании фокаптама Э более равномерной вулканизационной сетки. Действительно, в случае ориентационной кристаллизации самым вероятным препятствием продольному росту кристаллов являются узлы вулканизационной сетки [18]. Узкое распределение сшитых цепей по размерам приводит к более узкой дисперсии кристаллитов по размерам, к возникновению более совершенной кристаллической структуры [19], что и проявляется в повышении $T_{пл}$ вулканизатов с фокаптамом Э.

О более равномерном распределении сшитых цепей по размерам для резин с фокаптамом Э можно судить из данных по определению их морозостойкости (рис. 2). Для вулканизатов с фокаптамом Э по сравнению с сульфенамидом Ц наблюдается увеличение коэффициента морозостойкости при растяжении.

Такой эффект при отсутствии смещения T_c объясняется более узким распределением по размерам релаксирующих элементов [20]. Изменение распределения по размерам релаксирующих элементов для вулканизатов с фокаптамом Э по сравнению с сульфенамидом Ц подтверждается данными температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ (рис. 3). Видно, что для резин с фокаптамом Э повышается симметричность максимума $\tan \delta$ вследствие более крутого хода правой ветви в области α -перехода [20].

Специфические особенности вулканизационной сетки резин с фокаптамом Э проявляются при изучении свойств вулканизатов и при комнатной температуре. Известно, что разброс значений прочностных показателей,

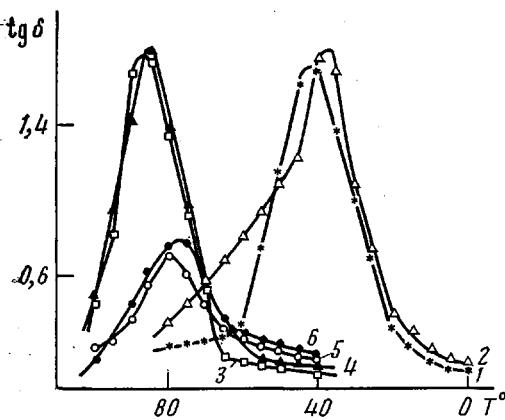


Рис. 3

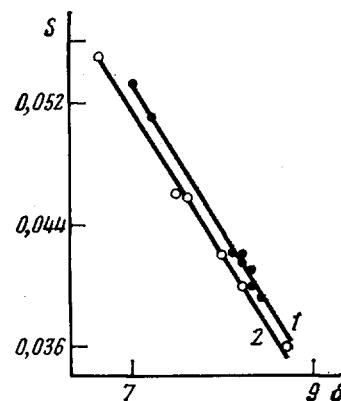


Рис. 5

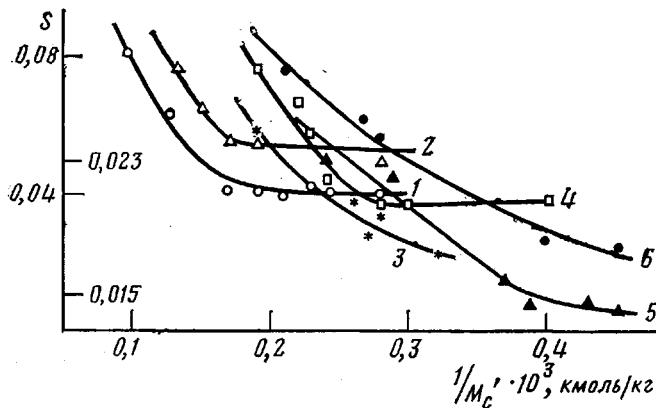


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для ненаполненных вулканизатов: 1, 2 – СКИ-3; 3, 4 – ТПА; 5, 6 – СКД; 1, 3, 5 – фокаптам Э; 2, 4, 6 – сульфенамид Ц

Рис. 4. Зависимость содержания золь-фракции от концентрации активных цепей для ненаполненных вулканизатов: 1, 2 – СКИ-3; 3, 4 – ТПА; 5, 6 – СКД; 1, 3, 5 – сульфенамид Ц; 2, 4, 6 – фокаптам Э

Рис. 5. Зависимость содержания золь-фракции от степени спшивания для ненаполненных вулканизатов из СКИ-3: 1 – сульфенамид Ц, 2 – фокаптам Э

в частности прочности при растяжении, связаны с неоднородностью материала и может служить ее характеристикой [21]. В настоящей работе неоднородность резин оценивали по кривым распределения разрушающего напряжения (из результатов 50–60 испытаний) и величине среднеквадратичной дисперсии выборки s' [21].

Было показано, что резины с фокаптамом Э, как ненаполненные, так и наполненные, по сравнению с вулканизатами с сульфенамидом Ц характеризуются более узким распределением разрушающих напряжений. Величина s' для ненаполненных резин из СКИ-3, СКД и ТПА соответственно составляет в случае фокаптама Э 22,2; 0,7 и 15,3, сульфенамида Ц – 33,5; 1,1 и 11,6. Для наполненных резин из этих же каучуков s' составляет при использовании фокаптама Э 9,4; 13,9 и 9,3, сульфенамида Ц 11,0; 37,0 и 11,5, s' , рассчитанная по данным E (из 25 испытаний), для резины из

СКИ-3 с фокаптамом Э равна 0,32; с сульфенамидом Ц – 0,41. Полученные результаты свидетельствуют о большей однородности вулканизатов с фокаптамом Э [21].

Анализ зависимости содержания золь-фракции S от концентрации активных цепей для ненаполненных вулканизатов, полученных с фокаптамом Э и сульфенамидом Ц, показал, что при каждой данной величине $1/M_c$ содержание S в первом случае выше (рис. 4). Несовпадение кривых $S - 1/M_c$ для вулканизатов, полученных при преимущественном протекании гетерогенной и при пероксидной вулканизации в широком диапазоне изменения густоты вулканизационной сетки, рассматривалось ранее как результат изменения ММР спицевого каучука – спшивание высокомолекулярной фракции полимера (при гетерогенной вулканизации) [5]. Полагают, что повышение характеристической вязкости $[\eta]$ золь-фракции соловых вулканизатов по сравнению с пероксидными связано со спшиванием для первых высокомолекулярной фракции полимера, при этом короткие цепи экстрагируются и $[\eta]$ возрастает [5]. В настоящей работе показано, что $[\eta]$ золь-фракции ненаполненных вулканизатов на основе СКИ-3 (соответственно 20 и 30 мин), полученных с фокаптамом Э, выше и составляет $0,89 \cdot 10^{-2}$ и $0,83 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}$, с сульфенамидом Ц – $0,38 \cdot 10^{-2}$ и $0,32 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Снижение содержания коротких активных цепей, преимущественное спшивание высокомолекулярной фракции полимера для вулканизатов с фокаптамом Э должно увеличить гибкость цепей спицового полимера. Деформационный коэффициент, характеризующий податливость полимерных цепей к ориентации при деформации [14], для наполненных резин на основе СКИ-3 и СКД II в 2–3 раза выше при использовании фокаптама Э по сравнению с сульфенамидом Ц.

В работе проанализирована зависимость содержания S от степени спшивания для изученных резин. Расчет δ проводился для наиболее вероятного ММР. Сравнение зависимостей S от δ для вулканизатов с фокаптамом Э и сульфенамидом Ц (рис. 5), а также литературных данных для монодисперсного и псевдослучайного распределения [5] показывает, что вулканизаты с фокаптамом Э характеризуются более однородным ММР спицовых цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Химия эластомеров. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1981, с. 227, 224.
2. Солдатов В. Ф., Донцов А. А., Казаринская Т. Г., Догадкин Б. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2075.
3. Донцов А. А., Солдатов В. Ф., Каменский А. Н., Догадкин Б. А. Коллоид. журн., 1969, т. 31, № 3, с. 370.
4. Донцов А. А., Канаузова А. А., Саськова Г. М., Догадкин Б. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 217.
5. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
6. Шешина Г. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978.
7. Ратникова Т. В., Гинак А. И., Шешина Г. М. Каучук и резина, 1978, № 5, с. 16.
8. Гаврилова Л. Б., Ратникова Т. В., Гинак А. И. Каучук и резина, 1982, № 4, с. 24.
9. Ратникова Т. В., Акопян Л. А., Бартенев Г. М., Йковлев В. И., Гинак А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 919.
10. Сидорович Е. А. Каучук и резина, 1961, № 12, с. 38.
11. Сидорович Е. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1963. 161 с.
12. Марей А. И., Петрова Г. П., Васильева М. А., Курлянд С. К. Каучук и резина, 1981, № 1, с. 13.
13. Лыкин А. С. Коллоид. журн., 1964, т. 26, № 6, с. 697.
14. Бартенев Г. М., Акопян Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 5, с. 395.
15. Нельсон К. В., Новикова Н. Н. В кн.: Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. М.: Химия, 1965, с. 136.
16. Петрова Г. П., Беркович М. А., Николаева Н. И., Монгайт Е. З. Фазово-агрегатное состояние и свойства эластомеров: Сб. науч. тр. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1982, с. 139.
17. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. М.-Л.: Химия, 1972, с. 16.

18. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973, с. 126.
19. Wunderlich B. J. Polymer Sci., 1974, № 12, p. 255.
20. Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976, с. 58.
21. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высш. шк., 1966, с. 234.

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

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
1.VI.1984

**FEATURES OF STRAIN-STRENGTH PROPERTIES
OF VULCANIZATES OBTAINED USING
N-BENZTHIAZOLINOTHION-(N,N-TETRAETHYLDIAMIDO)PHOSPHATE**

Ratnikova T. V., Kurlyand S. K., Gavrilova L. B.

S u m m a r y

The strain-strength properties of vulcanizates obtained using N-benzthiazolinothion-(N,N-tetraethyldiamido)phosphate are shown to be better and the temperature range of their activity is shown to be wider than when using sulfenamide C. This effect is explained by formation of uniform vulcanization network with predominant crosslinking of the high-molecular polymer fraction and as a result the formation of the more high-organized crystalline structure takes place.