

УДК 541.64:532.54

© 1991 г. А. А. Донской, С. Г. Куличихин, А. Я. Малкин,
В. А. Шершнев, В. Д. Юловская, А. Г. Давтян

**ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЭЛАСТОМЕРОВ В ТЕЧЕНИЕ ИНДУКЦИОННОГО
ПЕРИОДА ПРОЦЕССА СПИВАНИЯ**

Методом ротационной вискозиметрии изучено реологическое поведение эластомерных композиций на основе цис-1,4-полиизопрена в течение индукционного периода процесса спшивания. Рост вязкости в этот период не связан с присутствием вулканизующих агентов и ускорителя вулканизации и происходит даже в их отсутствие. При этом наблюдается увеличение ММ полиизопрена, а зависимость между ММ и вязкостью выражается универсальной степенной функцией с показателем, равным 5,6. Такое высокое значение показателя связано с образованием разветвленных макромолекул.

Вопросам, связанным с изучением влияния продолжительности индукционного периода на структуру и свойства вулканизаторов, химическим реакциям, протекающим в процессе спшивания, а также различным механохимическим явлениям в полимерах посвящен ряд работ [1–5]. Цель настоящей работы – исследование реологических свойств полимерных систем на начальных этапах спшивания. При этом предпринята попытка установить взаимосвязь между химическими реакциями и механохимическими процессами, протекающими в эластомерных композициях на основе промышленного полиизопрена, содержащего различные спивающие системы. Применяемые спивающие системы подбирались таким образом, чтобы можно было реализовать как длительный индукционный период (10–20 мин), так и спивание практически без индукционного периода (<2 мин).

Полученные образцы имели следующий состав (в скобках указано количество, вес. ч.): эластомер (100), оксид цинка (5,0), стеариновая кислота (1,0), сера (2,5). Продолжительность индукционного периода изменяли введением ускорителя – сульфениамида М (1,0), ультраускорителя – диэтилдитиокарбамата цинка (1,0) или замедлителя – N-циклогексилтиофталимида (0,5–1,0). Измерение вязкости композиций при 120–151° осуществляли на вискозиметре «Rheomat-30» производства фирмы «Contraves» (Швейцария) с рабочим узлом конус – плоскость в диапазоне скоростей сдвига 0,571–2,65 с⁻¹. Содержание связанной серы находили по методу Шонигера [6], ИК-спектры полимера определяли на приборе «Specord IR-75». Средневязкостную ММ полимера рассчитывали по характеристической вязкости растворов полимера в гексане и толуоле при 25°; вязкость измеряли с помощью вискозиметра типа Бишофа [7]. Определение ММ методом светорассеяния осуществляли в гексане на нефелометре «Sofica» при вертикально поляризованном падающем свете ($\lambda_0=546$ нм, 25°). Прибор калиброван по рассеянию бензола. Перед измерениями растворы очищали от пыли центрифугированием при 20 000 q в течение 1–2 ч, растворитель фильтровали через стеклянный фильтр G5 (размер пор 1,5 нм). Инкремент показателя преломления растворов ПИ определяли на дифференциальному рефрактометре ($dn/dc=0,182$ при $\lambda_0=546$ нм). Для эластомерных композиций, содержащих различные добавки, ингредиенты использовали в том виде, в каком они обычно применяются в промышленности.

В системах, вулканизация которых характеризуется длительным индукционным периодом (системы с сульфениамидом М), получена реокинетическая кривая, характеризующаяся наличием двух участков увеличения вязкости смеси в процессе спшивания, разделенных практически горизонтальным участком (рис. 1, кривые 1 и 2). Его продолжительность возрастает при введении в реакционную смесь замедлителя.

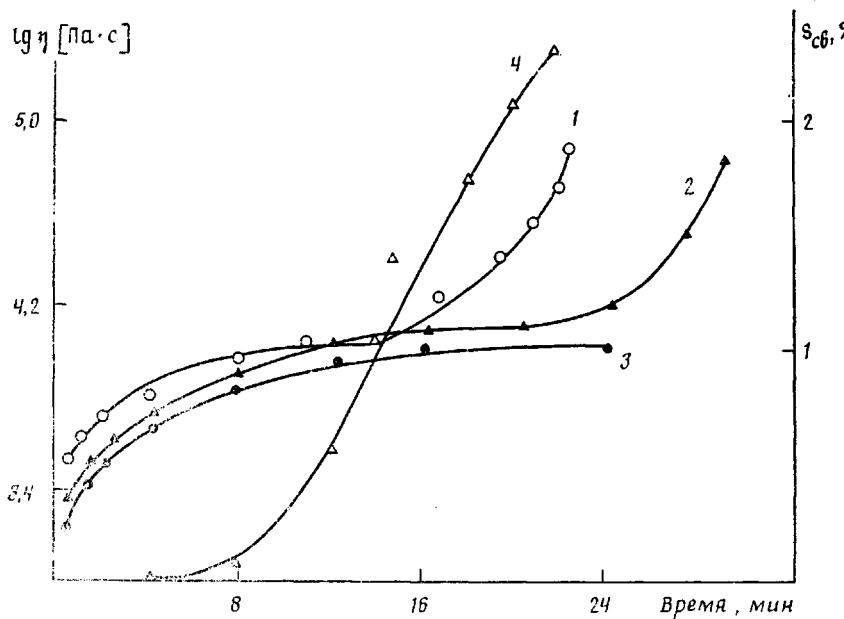


Рис. 1. Изменение вязкости (1–3) и количества связанный серы (4) от продолжительности прогревания при 143°: 1, 4 – смесь, содержащая сшивающий агент замедленного действия (сульфенамид М); 2 – смесь, содержащая замедлитель спшивания (*N*-циклогексилтофталимид); 3 – чистый полизопрен

Поскольку нарастание вязкости при прогревании установлено и для вальцованного полизопрена, не содержащего сшивающих агентов (рис. 1, кривая 3), очевидно, это явление связано с химическими превращениями в полимере в условиях установившегося течения при температуре (в данном случае) 143°.

Наблюдаемое возрастание вязкости естественно связать с увеличением ММ полимера (таблица), однако механизм этого явления нуждается в дополнительном обсуждении.

В работах [3, 8] установлен рост вязкости полибутадиенов на начальных стадиях спшивания при наличии сдвиговой деформации, и этот эффект был связан с изменением ММ полимера. Отмеченное в таблице увеличение ММ полизопрена может быть обусловлено, по нашему мнению, образованием в полимерной системе разветвленных макромолекул, которые появляются в результате рекомбинации радикалов, возникающих при деформации полимера как следствие механохимических явлений. Возможно участие в этих процессах следовых количеств кислорода, которые не фиксируются при спектроскопических исследованиях. ИК-спектроскопия не позволила установить наличие полос поглощения карбонильных ($1750-1720 \text{ см}^{-1}$) и гидроксильных групп (3450 см^{-1}), проявляющихся при окислении полизопрена. Отсутствие заметного про-

Изменение ММ вальцованного полизопрена в зависимости от времени прогревания при 143° *

Продолжительность прогревания, мин	Значения $\bar{M}_\eta \cdot 10^{-5}$		$\bar{M}_w^{**} \cdot 10^{-5}$
	толуол	гексан	
0	2,42	2,41	2,75
3	2,81	2,54	2,94
8	2,92	2,69	3,40
24	3,02	2,68	3,38

* Система не содержит вулканизующего агента.

** M_w определена методом светорассеяния, растворитель — гексан.

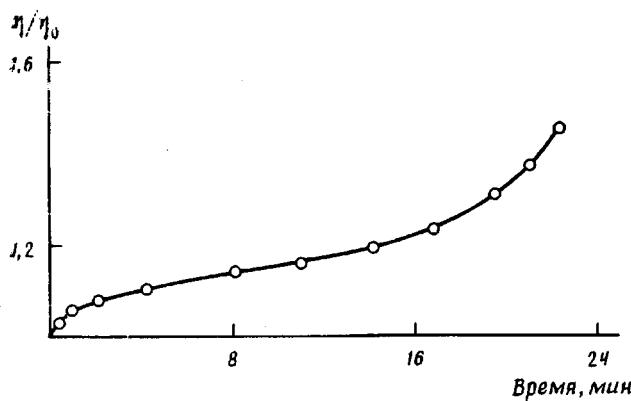


Рис. 2. Зависимость отношения вязкости смеси к вязкости полизопрена от продолжительности прогревания при 143°

цесса окисления в данных условиях согласуется с результатами работы [9], в которой показано, что кислород начинает играть заметную роль при достаточно длительных временах (30 мин) механического воздействия на полимер в условиях изготовления смесей на вальцах; однако эти данные относятся к 40–60°.

Методом золь-гель-анализа установлено, что содержание геля в системе за первые 8 мин прогревания составляет <10% (за это время происходит основной прирост ММ), а его быстрое увеличение наблюдается после 12 мин прогревания. Рисунок 2, на котором представлена зависимость отношения эффективной вязкости композиции к вязкости исходного полимера как функция длительности прогревания, свидетельствует о том, что на начальном этапе сшивания изменение реологических свойств эластомерных композиций обусловлено изменениями структуры эластомера, связанными с появлением разветвленных макромолекул, без участия сшивающих агентов. Указанный эффект характерен для интервала температур 120–151°. Таким образом, следует полагать, что сшивающие агенты не влияют на реологические свойства резиновых смесей на начальных стадиях процесса. Это положение подтверждается также тем, что в течение первых 8 мин прогревания не происходит связывания даже незначительных количеств серы. Кроме того, методом ВЭЖХ найдено¹, что на начальном этапе ускоритель также не принимает участия во взаимодействии с каучуком, так как установлено его присутствие в смеси в неизменном виде до 4 мин, а его полный распад происходит между четвертой и десятой минутами прогревания.

Рост ММ каучука при прогревании описывается универсальной степенной зависимостью ($\eta=kM^\alpha$), где $k=1,28 \cdot 10^{-27}$, $\alpha=5,6$. Отклонение от универсального значения, равного 3,5, может быть также следствием образования в системе разветвленных структур.

Вторая область нарастания вязкости (рис. 1, кривые 1 и 2) связана с появлением значительного количества гель-фракции, поскольку именно в этот период происходят процессы модификации цепей и образование трехмерной структуры. После 8 мин прогревания и при 143° наблюдается интенсивное связывание серы (рис. 1, кривая 4), совпадающее по времени с появлением горизонтального участка на кривой изменения вязкости. Можно полагать, что на этой стадии процесса происходят основные реакции взаимодействия с серой – образование мономерных и полимерных полисульфидов. Об этом свидетельствует тот факт, что к моменту образования поперечных сшивок связывается до 70% от общего количества введенной серы.

Для смесей, сшиваемых без индукционного периода (рис. 3, а, кривая 1), на реокинетической кривой отсутствует горизонтальный участок. Очевидно, из-за высокой скорости сшивания наблюдаемое нара-

¹ Работа проводилась при участии В. В. Лопатина.

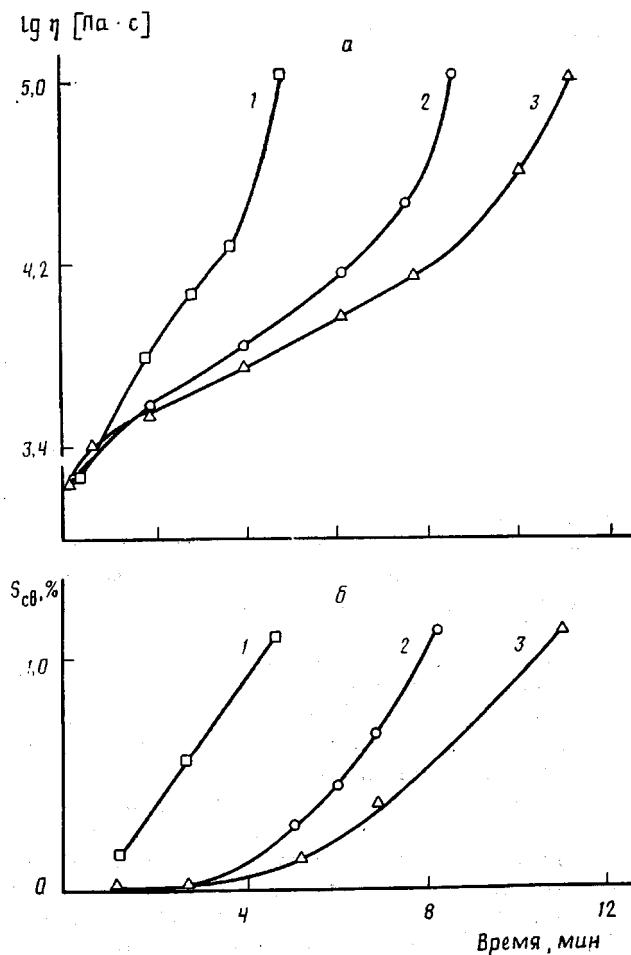


Рис. 3. Изменение вязкости (а) и количества связанный серы (б) в процессе прогревания смесей при 143°: 1 – смесь, содержащая ультраускоритель – диэтилдитиокарбамат цинка; 2, 3 – то же с 0,5 (2) и 1,0 вес.% N-пиклогексилтиофталимида

стание вязкости является брутто-эффектом, отражающим наложение во времени процессов роста ММ и образования трехмерной сетки. На это указывает и кинетика присоединения связанный серы (рис. 3, б, кривая 1). Присоединение серы в такой системе происходит практически сразу после начала прогревания.

Введение в систему замедлителя реакции вулканизации позволяет выделить стадию начального нарастания вязкости в отсутствие связывания серы (рис. 3, кривые 2, 3), что подтверждает общность процессов, протекающих в полимере в отсутствие сшивания при использовании любых вулканизующих агентов. Наблюдаемое в этом случае замедление процесса сшивания в присутствии введенного замедлителя, очевидно, связано с изменением направления распада полисульфидных промежуточных соединений в сторону образования менее активных продуктов в результате обмена с замедлителем. Активность образующихся соединений снижается из-за замены электронодонорных заместителей (диэтил-) на громоздкие фрагменты замедлителя, что затрудняет их дальнейшее взаимодействие с серой [10]. Кроме того, в результате обмена могут образовываться малоактивные моносульфидные соединения. Все это снижает скорость связывания серы, что и следует из данных, приведенных на рис. 3.

Таким образом, с помощью реохимического метода установлено, что на начальных стадиях процесса сшивания реологическое поведение мо-

дельных смесей на основе полиизопрена определяются свойствами исходного полимера. Использованный метод позволяет по характеру реокинетических кривых оценить особенности механизма действия различных сшивящих агентов и изменения, происходящие при введении в состав этих групп специального замедлителя сшивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шершнев В. А., Габибулаев И. Д. // Каучук и резина. 1986. № 8. С. 8.
2. Габибулаев И. Д. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1986. 178 с.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Куличихин В. Г. // Успехи реологии полимеров / Под ред. Виноградова Г. В. М., 1970. С. 181.
4. Бавбель М. А. // Химия и химическая технология. Минск, 1983. № 18. С. 93.
5. Казале А., Портрер Р. // Реакции полимеров под действием напряжений. Л., 1983. 440 с.
6. Челищева Г. А., Чебышева Г. М., Щербачев Г. П. // Каучук и резина. 1961. № 2. С. 33.
7. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.; Л., 1964. 188 с.
8. Бартенев Г. М., Новиков А. С., Галил-Оглы Ф. А. // Коллоид. журн. 1956. Т. 7. № 1. С. 18.
9. Ангерт Л. Г., Михайлова Г. Н., Кузьминский А. С. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 5. С. 765.
10. Гридунова К. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1974. С. 97.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
13.11.90

A. A. Donskoi, S. G. Kulichikhin, V. A. Shershnev,
V. D. Yulovskaya, A. Ya. Malkin, A. G. Davtyan

CHANGE OF RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF RUBBERS DURING INDUCTION TIME OF THEIR CROSSLINKING

S u m m a r y

Rheological behavior of model mixtures on the base of *cis*-1,4-polyisoprene during induction time of crosslinking has been studied by rotational viscometry method. An increase of viscosity during this time is a result of increase of MM of polyisoprene and is described by the first-order kinetic equation, while the relation between MM and viscosity is described by the universal power function.