

УДК 541.64:536.7

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТЕПЕНИ СШИВАНИЯ В ФАЗАХ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОПРЕНА И ПОЛИБУТАДИЕНА

© 1993 г. В. А. Шершнев, И. К. Шундриня, В. Д. Юловская, И. А. Василенко

Государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 21.04.93 г.

Методом ПМР изучены закономерности формирования сетчатых структур в фазах смесей полизопрен-полибутадиен. Показано, что, изменяя соотношение индукционных периодов сшивания для смешиемых эластомеров, можно регулировать плотность сетки в каждой фазе и свойства образующихся композиций. Рассмотрено влияние индукционного периода на плотность сетки в каждой фазе при разных способах введения сшивающих агентов в смеси эластомеров.

Структура и свойства сетчатых систем на основе смесей эластомеров зависят от природы последних и механизма формирования сетки в каждой фазе и межфазном слое. Природа сшивающей системы может оказывать большое влияние на образование сетки поперечных связей в смесевых композициях. Известно, что разные растворимость и скорость связывания низкомолекулярных сшивающих агентов приводят к их перераспределению между фазами при прогревании. В результате возможно избыточное сшивание одного компонента смеси и недостаточное – другого. При этом меняется соотношение модулей фазы и матрицы, что существенно отражается на свойствах композиций [1].

Большинство методов определения степени сшивания фаз в смесях эластомеров, таких как анализ золь-фракции [2], изменение тангенса механических [3] и диэлектрических потерь [4] не позволяют получать надежную информацию. Недавно Тинкером был предложен метод, позволяющий количественно определять плотность сетки в каждой фазе с помощью ЯМР [5, 6]. Этот метод открывает широкие возможности по изучению закономерностей формирования сетчатых структур в фазах смесей эластомеров.

Цель настоящей работы – исследование возможностей регулирования плотностей сеток в фазах смесей на основе цис-1,4-полизопрена (СКИ-3) и цис-1,4-полибутадиена (СКД) и изучение влияния плотности сетки в каждой из фаз на свойства образующихся композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Время нахождения смеси в вязкотекучем состоянии до начала сшивания (индукционный период) и оптимальное время формирования сетки в СКИ-3 и СКД определяли по геометрическим

данным и регулировали соотношением сера : ускоритель и типом выбранного ускорителя (табл. 1).

Степень сшивания в фазах смесей СКИ-3: СКД определяли методом ПМР. Спектры ПМР снимали на приборе "BrukerMSL-200" при рабочей частоте 200 МГц для образцов, набухших до равновесия в дейтерохлороформе. Ранее было показано [5], что ширина линий в спектрах ЯМР, набухших до равновесия гелей, зависит от густоты сетки. Для определения степени сшивания в фазах смесей СКИ-3 : СКД для каждого каучука были построены калибровочные зависимости параметра H , характеризующего уширение линий в спектре, от величины объемной доли каучука в набухшем до равновесия геле V_k . Параметр H был определен для сигнала атома водорода, находящегося у углерода при двойной связи (5.1 м.д. для СКИ-3 и 5.5 м.д. для СКД), как отношение интенсивности сигнала в реперной точке к интенсивности сигнала при положении пика. Реперная

Таблица 1. Состав сшивающих систем и индукционные периоды сшивания каучуков

Сшивающая система, №	Состав сшивающих систем, м. ч./100 м. ч. каучука					Индукционные периоды, мин	
	серы	ТМТД	МБТ	ЦБТС	МТБТ	СКИ-3	СКД
1	0.5	1.0	1.5	–	–	3	3
2	2.5	–	–	0.6	–	15	15
3	2.5	–	–	–	0.6	15	25
4	2.0	–	–	–	1.0	30	70

Примечание. ТМТД – тетраметилтиуродисульфид, МБТ – 2-меркаптобензтиазол, ЦБТС – N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид, МТБТ – морфолилтиабензтиазол.

точка была выбрана на расстоянии -0.2 м.д. для СКИ-3 и $+0.2$ м.д. для СКД от положения максимума пика. В исследуемом диапазоне плотностей сеток для СКИ-3 и СКД параметр H линейно зависит от V_k (рис. 1). Для смесей СКИ-3 : СКД из спектров ПМР по соответствующим каждому каучуку пикам рассчитывали параметры H с учетом частичного перекрывания сигналов [6], а затем по калибровочным зависимостям определяли значения V_k для каждого каучука и по уравнению Флори-Ренера рассчитывали плотности сеток.

Связывание серы в каучуках и их смесях определяли по методу Шенигера [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение метода ПМР позволило проследить влияние кинетических параметров сшивания для СКИ-3 и СКД на формирование сетки поперечных связей в каждой фазе смеси при разных соотношениях каучуков (рис. 2). При одновременном сшивании СКИ-3 и СКД (системы 1, 2) наблюдается уменьшение плотности сетки в фазе СКИ-3 и увеличение в фазе СКД. Если СКИ-3 сшивается раньше СКД (система 3), то уменьшение плотности сетки в его фазе в смеси происходит в меньшей степени. При увеличении разницы в длительности индукционных периодов сшивания для СКИ-3 и СКД (система 4) степень сшивания в фазах смесей не изменяется. Очевидно, это обусловлено тем, что в фазе СКИ-3 сивающие агенты расходуются быстрее и не успевают про-диффундировать в фазу СКД.

Присоединение серы к эластомеру в процессе сшивания (рис. 3) описывается кинетическими кривыми, сходными с реометрическими, отражающими формирование сетки. Однако присоединение серы во всех случаях наблюдается уже с первых минут прогревания, когда сетка поперечных химических связей еще не образуется. Следует обратить внимание на сивающую систему 3 (рис. 2, табл. 1), для которой отмечено резкое увеличение скорости присоединения серы к СКИ-3 по сравнению с СКД. В случае, когда сера в обоих каучуках связывается практически одновременно (системы 1, 2), наблюдается наибольшее уменьшение плотности сетки в фазе СКИ-3 и наибольшее ее увеличение в фазе СКД (рис. 1 и 2). Изменение степени сшивания в фазах смесей СКИ-3 : СКД, очевидно, обусловлено перераспределением вулканизующих агентов между фазами. Коэффициент распределения серы в смесях СКД : СКИ-3 при 153°C равен 1.26 [8], что способствует обогащению серой фазы СКД в смеси. Замена более активной сивающей системы 2 на менее активную 3 при одинаковом содержании серы в каждой из них приводит к тому, что сера присоединяется к СКИ-3 раньше, чем к СКД, и с большей скоростью (рис. 3). Увеличение скорости присоединения серы к СКИ-3, в фазе которого

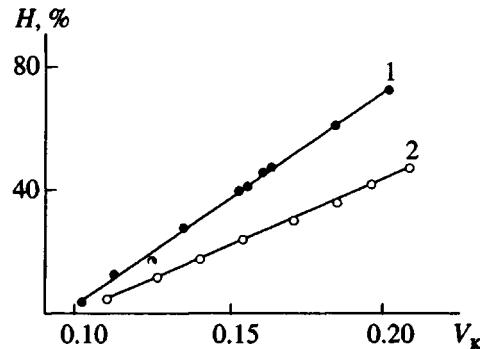


Рис. 1. Зависимость параметра H от объемной доли каучука V_k в набухшем до равновесия геле. 1 – СКИ-3, 2 – СКД.

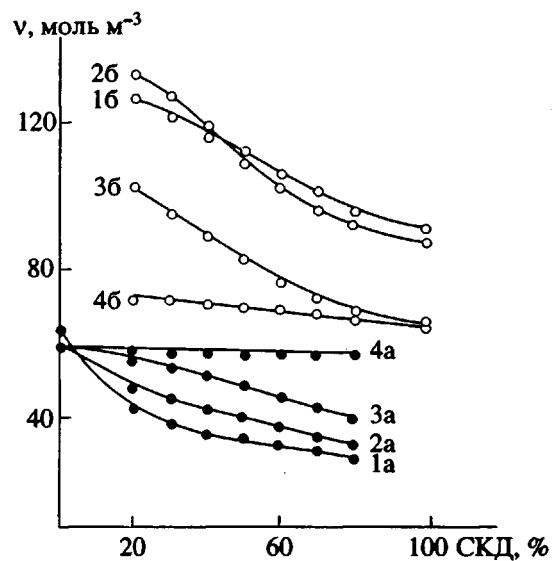


Рис. 2. Зависимость плотностей сеток в фазах смесей СКИ-3 : СКД от соотношения каучука в смеси. а – СКИ-3, б – СКД. Номера кривых соответствуют номерам сивающих систем в табл. 1.

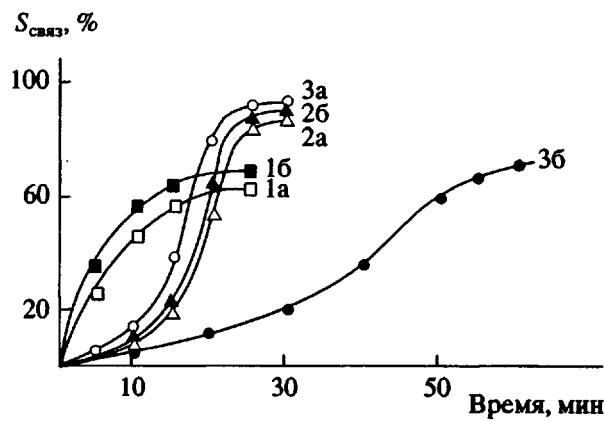


Рис. 3. Зависимость доли присоединенной серы к СКИ-3 и СКД от времени прогревания. а – СКИ-3, б – СКД. Номера кривых соответствуют номерам сивающих систем в табл. 1.

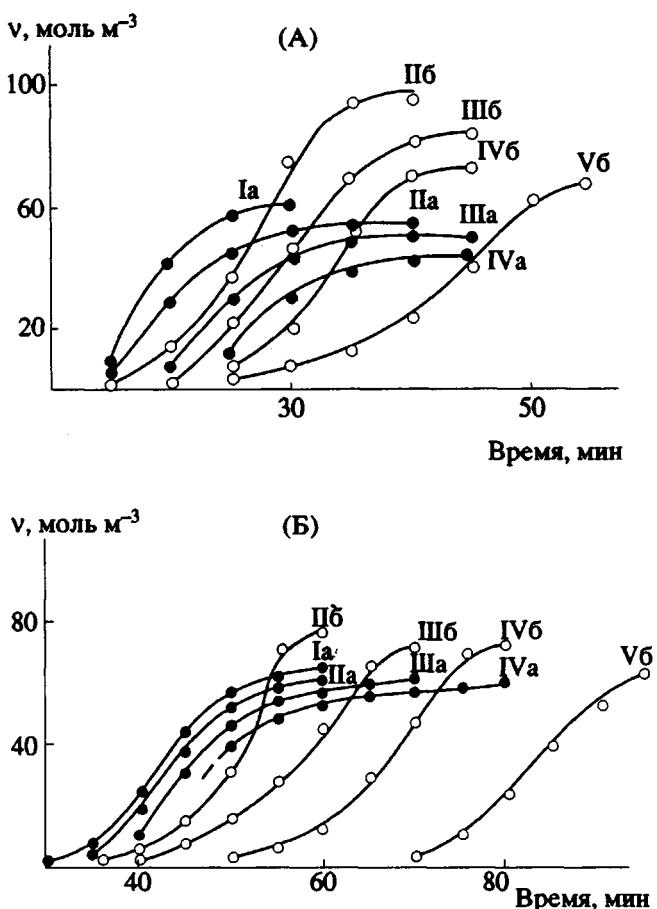


Рис. 4. Зависимость плотностей сеток в фазах смесей СКИ-3 : СКД от времени прогревания с сивающими системами 3 (А) и 4 (Б) при соотношениях СКИ-3 : СКД = 100 : 0 (I), 70 : 30 (II), 50 : 50 (III), 30 : 70 (IV) и 0 : 100 (V). а – СКИ-3, б – СКД.

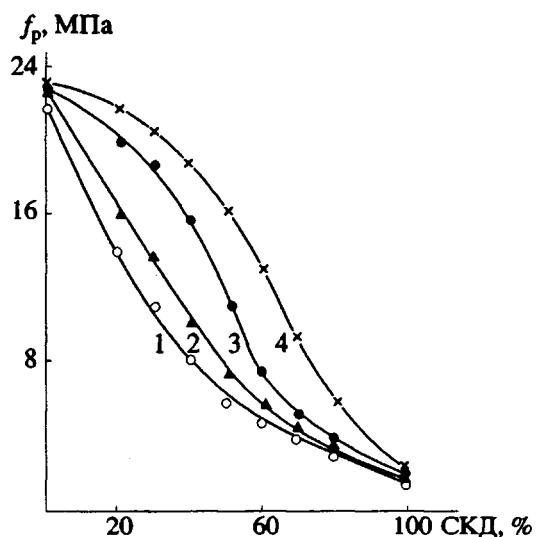


Рис. 5. Зависимость прочности совулканизатов смесей СКИ-3 : СКД от соотношения каучуков в смеси. Номера кривых соответствуют номерам сивающих систем в табл. 1.

растворимость серы меньше, способствует меньшему обеднению фазы СКИ-3 сивающими агентами, что снижает разницу в плотностях сеток поперечных связей в фазах смеси. Для сивающей системы 4 это выражено еще больше (рис. 3). Вероятно, основную роль в этих процессах играют промежуточные соединения сера-ускоритель-активатор, которые и влияют на изменение миграции серы между фазами [9].

Перераспределение сивающих агентов между эластомерами в смеси существенно влияет на формирование сетки в каждой фазе (рис. 4). Следует отметить, что фаза СКД сивается тем активнее, чем меньше ее содержание в смеси, при этом формирование сетки в фазе СКИ-3 заканчивается раньше, чем в СКД (системы 3, 4). При достаточно большой разнице в продолжительности индукционных периодов сшивания для СКИ-3 и СКД (система 4) образование сетки в фазе СКИ-3 заканчивается к моменту, когда сетка в СКД только начинает формироваться (рис. 4Б). При этом плотность сеток в фазах смесей не меняется по сравнению с самими СКИ-3 и СКД с теми же сивающими системами (рис. 4, кривые Ia, Vб).

Уменьшить обеднение фазы СКИ-3 сивающими агентами, очевидно, можно также изменив способ введения их в композицию (табл. 2). Введение серы и ускорителя в количестве, рассчитанном на оба каучука в смеси, в СКИ-3 (способ Б, система 1) приводит к тому, что степень сшивания в его фазе уменьшается в меньшей степени по сравнению со способом А, когда сивающие агенты вводили в равном количестве в каждый эластомер. При введении сивающих агентов в фазу СКИ-3 (способ Б) их миграция не успевает пройти в полной мере, поэтому степень сшивания фазы СКИ-3 остается выше, чем при введении сивающих агентов в каждый из эластомеров. Если при сшивании каучуков наблюдается достаточно большой индукционный период (системы 2, 3), то способ введения ингредиентов почти не влияет на степень сшивания в фазах смесей СКИ-3 : СКД из-за установления концентрационного равновесия до начала сшивания.

Таким образом, изложенное указывает пути регулирования степени сшивания фаз в смесях эластомеров и, следовательно, свойств сетчатых материалов на их основе.

В этой связи оценивали влияние степени сшивания в фазах смесей СКИ-3 : СКД на их прочностные свойства (рис. 5). При содержании в композиции до 30% СКД, находящегося в виде дискретно распределенных частиц в матрице СКИ-3 [10], прочность совулканизатов близка к прочности матрицы СКИ-3 в том случае, если сохраняется практически неизменной плотность поперечных связей в матрице (кривые 3 и 4). Следует отметить, что понижение степени сшивания фазы СКД также способствует улучшению прочностных свойств композиций (ср. рис. 2 и 5), что сов-

Таблица 2. Плотность сеток в фазах смесей эластомеров СКИ-3 : СКД при разных способах введения сшивающих агентов в смесь

Массовое соотношение СКИ-3 : СКД	Способ введения	Значения плотности сетки (моль/м ³) для сшивающих систем		
		1	2	3
70 : 30	А	40/121	45/127	54/94
	Б	47/129	45/126	53/94
50 : 50	А	36/111	42/109	49/82
	Б	45/94	44/106	48/81
30 : 70	А	28/101	32/92	42/72
	Б	44/91	36/90	42/72

Примечание. В числителе приведены значения плотности сетки в фазе СКИ-3, в знаменателе – в фазе СКД.

падает с известными литературными данными об отрицательном влиянии перевулканизации дискретной фазы на прочностные свойства [1]. При уменьшении плотности сетки в матрице (системы 1 и 2) и большой разнице в плотностях сшивания фаз СКИ-3 и СКД отмечено резкое падение прочностных свойств совулканизатов (кривые 1 и 2).

Таким образом, изменяя соотношение индукционных периодов сшивания совулканизуемых

эластомеров, можно регулировать плотности сеток в каждой фазе и свойства получаемых композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усачев С.В., Захаров Н.Д., Ветошкин А.Б. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 1. С. 70.
2. Швыдкая Н.П., Шуманов Л.А., Семенова Л.П., Лыгин А.С. // Каучук и резина. 1980. № 11. С. 19.
3. Huson M.G., McGill W.J., Swart P.J. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1984. V. 22. No. 3. P. 143.
4. Fudimoto K., Yoshimura N. // Rubb. Chem. Technol. 1968. V. 41. No. 3. P. 669.
5. Loadman M.G.R., Tinker A.J. // Rubb. Chem. Technol. 1989. V. 62. No. 1. P. 234.
6. Tinker A.J. // Rubb. Chem. Technol. 1990. V. 63. No. 2. P. 503.
7. Челищева Т.А., Чебышева Г.М., Щербачев Г.П. // Каучук и резина. 1961. № 2. С. 33.
8. Gardiner J.B. // Rubb. Chem. Technol. 1968. V. 41. No. 5. P. 1314.
9. Shershnev V.A. // Rubb. Chem. Technol. 1982. V. 55. No. 3. P. 543.
10. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.

Regulating the Degree of Cross-Linking in Phases of Elastomer Blends on the Basis of Polyisoprene and Polybutadiene

V. A. Shershnev, I. K. Shundrina, V. D. Yulovskaya, and I. A. Vasilenko

Lomonosov Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract – Formation of cross-linked structures in phases of polyisoprene–polybutadiene blends was studied by H NMR. It was shown that network density in each phase and the properties of the formed composite blends can be controlled by varying the induction periods of cross-linking of the elastomers. The effect of the induction period on cross-linking density in each phase was studied for various methods of introducing the cross-linking agents to elastomer blends.