

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ 1,2-ЗВЕНЬЕВ НА ФОРМИРОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР В ПОЛИБУТАДИЕНАХ И В ИХ СМЕСЯХ С *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНОМ¹

© 1997 г. В. А. Шершнев, И. К. Шундрина, В. Д. Юловская, Ю. В. Евреинов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 01.03.96 г.

Принята в печать 13.05.96 г.

Изучена структура сетчатых систем на основе ПБ с различным содержанием 1,4- и 1,2-звеньев в макромолекулах и их смесях с *цис*-1,4-полиизопреном (СКИ-3). Определены различия, связанные с продолжительностью прогревания до гель-точки для двух видов сшивящих систем: тиурмной (короткий индукционный период) и сульфенамидной (длительный индукционный период). В обоих случаях плотность сшивки в ПБ понижается с ростом содержания 1,2-звеньев. Для смесей СКИ-3 с ПБ увеличение индукционного периода способствует лучшей совулканизации и росту разрывной прочности вулканизатов. Обсуждена связь этих явлений с повышением содержания 1,2-звеньев в ПБ.

ВВЕДЕНИЕ

Влияние условий смешения, тепловой предыстории и химических реакций образования сеток на совместимость и связанные с этим структуру и свойства бинарных смесей полимеров частично рассмотрены в работах [1–5]. Ранее нами изучены закономерности формирования сетчатых структур в фазах термодинамически несовместимых *цис*-1,4-полиизопрена и *цис*-1,4-полибутиадиена [6]. Из литературы также известно, что увеличение содержания 1,2-звеньев в ПБ приводит к облегчению его совместимости с полиизопреном [2, 7]. Композиции эластомеров с существенно различными температурами стеклования обладают помимо необходимой статической прочности достаточной эластичностью при низких температурах и износстойкостью [7]. Этих свойств удается достичь в смесях *цис*-1,4-полиизопрена с *цис*-1,4-полибутиадиеном или ПБ со значительным содержанием 1,2-звеньев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали смеси 1,4-*цис*-полиизопрена (СКИ-3) с ПБ, различающимися содержанием 1,4- и 1,2-звеньев: 1,4-*цис*-полибутиадиеном (СКД), СКД-СР с содержанием 1,2-звеньев 78%, а также с ПБ с разветвленной структурой марки СКД-ВП (с указанными цифрами процентным содержанием 1,2-звеньев): СКД-ВП-11 ($M_w = 1.7 \times 10^5$, $M_n = 9.6 \times 10^4$), СКД-ВП-35 ($M_w = 2.04 \times 10^5$, $M_n = 9.4 \times 10^4$),

СКД-ВП-52 ($M_w = 2.16 \times 10^5$, $M_n = 11.5 \times 10^4$). Для сшивания каучуков и их смесей использовали тиурмную (I) и сульфенамидную (II) серосодержащие вулканизующие системы [6], обеспечивающие разную длительность индукционного периода сшивания. Кинетические параметры формирования сетки (индукционный период сшивания и оптимальное время формирования сетки) определяли по реометрическим кривым, полученным на реометре "Monsanto R-100S". Смеси готовили совмещением исходных каучуков, в которые предварительно вводили вулканизующие компоненты на лабораторных вальцах при 40°C. Вулканизацию проводили в электропрессе при температуре 150°C и давлении 200 МПа.

Степень сшивания в каучуках рассчитывали по данным равновесного набухания образцов в хлороформе.

Температуры стеклования в каучуках и их смесях определяли по термомеханическим кривым, полученным методом пенетрации на приборе УИП-70. Образцы – цилиндры высотой 4 и диаметром 6 мм. Скорость нагревания 1.25 град/мин, диаметр штока 1.78 мм, нагрузка 0.15 кг.

Времена корреляции вращательной подвижности спинового зонда (2,2,6,6-тетраметилпипиридил-1-оксила) рассчитывали на основе относительных уширений крайних компонент в спектрах ЭПР зонда (частотная область быстрых ротационных движений радикала), измеренных на радиоспектрометре ЭПР-В. Зонд вводили в образцы полимеров путем естественной диффузии из паров без применения растворителя.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-8988).

Диаграммы нагрузка—удлинение получали на приборе "Instron" при скорости растяжения $8.3 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Разрывную прочность рассчитывали на исходное сечение образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание 1,2-звеньев в структуре ПБ оказывает заметное влияние на вулканизационные характеристики и плотность сетки в полибутадиенах (табл. 1). Для тиурамной системы индукционный период и оптимальное время формирования сетки не зависят от структуры ПБ. Для сульфенамидной системы по мере увеличения содержания 1,2-звеньев в структуре ПБ индукционные периоды и оптимальное время вулканизации растут, тогда как плотность сетки в вулканизатах ПБ уменьшается (табл. 1). Это свидетельствует о преимущественном участии 1,4-звеньев в реакциях сшивания с серосодержащими системами.

С повышением содержания 1,2-звеньев в макромолекулах ПБ наблюдается линейный рост температуры стеклования (рис. 1). Такие результаты согласуются с литературными данными [8] и

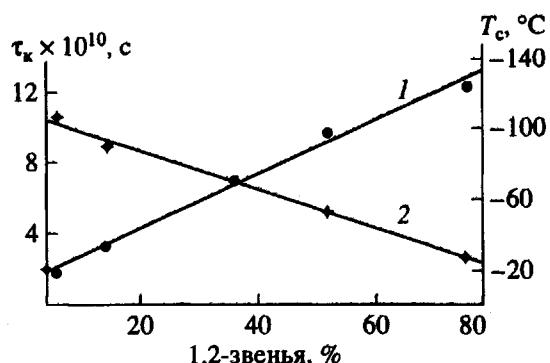


Рис. 1. Зависимости времени корреляции вращательной подвижности спирального зонда (1) и температуры стеклования (2) от содержания 1,2-звеньев в ПБ.

данными по вращательной подвижности спиральных зондов в ПБ.

Ряд закономерностей, связанных со структурой смесей и совулканизатов СКИ-3/ПБ, вытекает из анализа табл. 2. Прежде всего обращают на себя внимание особенности изменения T_c для различ-

Таблица 1. Влияние содержания 1,2-звеньев на вулканизационные характеристики и плотность сетки в полидиенах

Образец, №	Каучук	Время, мин				Плотность сетки V , моль сшивок/м ³			
		индукционного периода*		оптимального периода вулканизации**					
		I	II	I	II				
1	СКД	3	10	10	17	91	88		
2	СКД-ВП-11	3	19	10	26	86	81		
3	СКД-ВП-35	3	25	10	33	72	66		
4	СКД-ВП-52	3	29	10	40	62	57		
5	СКД-СР-78	3	35	10	48	55	50		
6	СКИ-3	3	10	10	17	64	58		

* I — тиурамная вулканизующая система, II — сульфенамидная вулканизующая система.

** Оптимальное время периода вулканизации оценивали по реометрическим кривым (выход на плато).

Таблица 2. Влияние состава смесей на температуру стеклования продуктов вулканизации

Состав смеси СКИ-3 СКД-цис-1,4	T_c (°C) вулканизатов вулканизующей системы	Состав смеси СКИ-3 СКД-СР	T_c , °C			
			вулканизатов вулканизующей системы		невулканизированной смеси	
			I	II		
100 : 0	-63	70 : 30	-56	-54	-60	
70 : 30	-65	50 : 50	-49	-46	-54	
50 : 50	-67, -144	30 : 70	-40	-36	-43	
30 : 70	-69, -109	0 : 100	-28	-25	-	
0 : 100	-105					

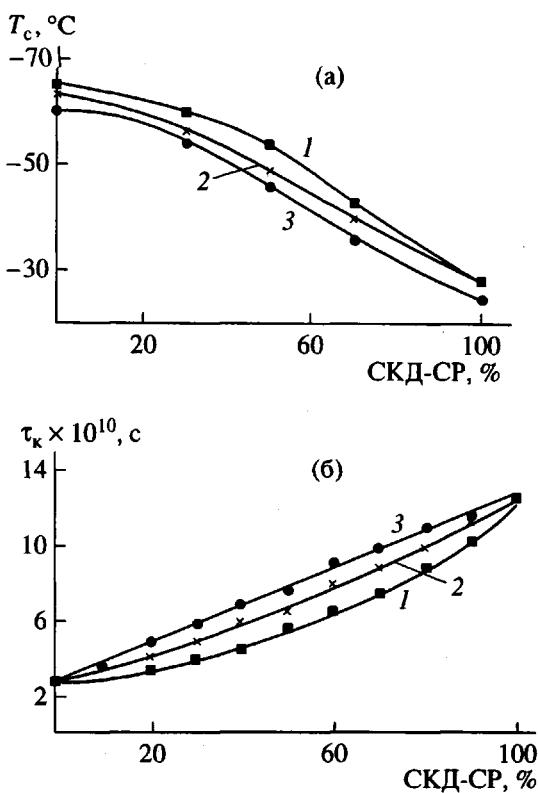


Рис. 2. Зависимости T_c (а) и τ_k (б) от содержания СКД-СР в смеси с СКИ-3: 1 – сырье смеси, 2 – тиурамные вулканизаты, 3 – сульфенамидные вулканизаты.

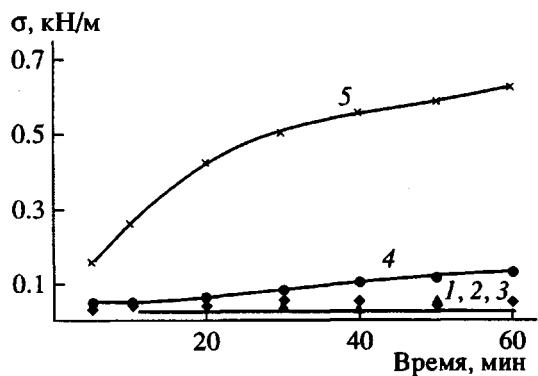


Рис. 3. Зависимость сопротивления отслаиванию дублированных пластин СКИ-3/ПБ от времени их прогревания. Номера кривых соответствуют типу ПБ в табл. 1.

ных вулканизатов смесей СКИ-3/СКД, компоненты которых несовместимы друг с другом [2, 7]. Для состава вулканизатов смесей 50 : 50 и 30 : 70 имеется две температуры стеклования. Это можно объяснить тем обстоятельством, что фаза СКД в указанных системах является непрерывной и проявляет себя как самостоятельная наряду с непрерывной фазой СКИ-3. Иными словами, здесь со-

существуют две взаимопроникающие структуры обоих эластомеров, которые и проявляются своим T_c . Последние в смесях даже ниже, чем T_c индивидуальных компонентов, что также связано с несовместимостью этих эластомеров и может быть обусловлено наличием разрыхленных межфазных областей с повышенной сегментальной подвижностью в них. Такой эффект характерен и для других пар несовместимых полимеров [2].

Различия в величинах T_c для вулканизатов, полученных с тиурамной и сульфенамидной вулканизирующими группами, могут быть связаны с некоторыми различиями плотностей сшивания фаз (табл. 1), а также с большей долей химической модификации цепей СКИ-3 сульфенамидной системой по сравнению с тиурамной.

С ростом содержания 1,2-звеньев в ПБ возрастает взаиморастворимость компонентов [7], что приводит к появлению у большинства совулканизатов одной T_c . Наиболее ярко это проявляется для СКД-СР, содержащего 78% 1,2-звеньев. Как видно из табл. 2 и рис. 2а, во всех диапазонах составов этих смесей не только вулканизаты, но и несшитые смеси имеют одну T_c , промежуточную между температурами стеклования индивидуальных компонентов.

Данные по изменению подвижности спинового зонда в смесях СКИ-3 с СКД-СР наглядно отражают особенности их структуры (рис. 2б). Зависимость времени корреляции τ_k вращательной подвижности спинового зонда от состава смеси различна для невулканизированных смесей, а также тиурамных и сульфенамидных вулканизатов. Время корреляции линейно зависит от состава смеси с наибольшим индукционным периодом сшивания (более 10 мин, кривая 3). Очевидно, что высокая степень химической модификации макромолекул сульфенамидной сивающей системой способствует лучшему совместному сшиванию компонентов смеси. Для систем с малой степенью модификации и коротким индукционным периодом, а также для исходной смеси без прогревания наблюдается отклонение от аддитивной зависимости в сторону уменьшения τ_k . Последнее может быть связано с гетерогенностью структуры этих двух смесей, которая сохранилась вследствие отсутствия (сыре смеси) или малого времени прогревания (тиурамные вулканизаты).

Приближенную оценку совместимости каждого из исследованных видов ПБ с СКИ-3 можно выявить при анализе зависимости величин сопротивления расслаиванию дублированных пластин СКИ-3 с каждым из указанных ПБ от времени прогревания при температурах вулканизации, но без сивающих агентов (рис. 3).

Сопротивление расслаиванию не изменяется с увеличением времени прогревания и близко к нулю, если содержание 1,2-звеньев в ПБ составляет

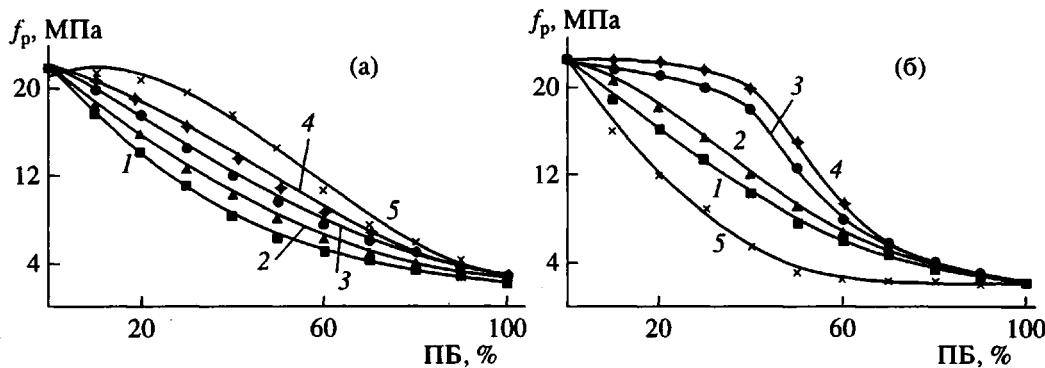


Рис. 4. Зависимости прочности от состава для тиурамных (а) и сульфенамидных (б) вулканизатов смесей СКИ-3/ПБ. Номера кривых соответствуют типу ПБ в табл. 1.

11–35%. Это свидетельствует о том, что взаимопроникновение макромолекул каучуков на границе раздела не происходит даже при длительном прогревании при высокой температуре. Сопротивление расслаиванию несколько растет при прогревании для СКИ-3/ПБ с 52% 1,2-звеньев. Для пары каучуков СКИ-3/СКД-СР сопротивление расслаиванию увеличивается при прогревании до 0.6 кН/м, что указывает на значительную взаиморастворимость данных каучуков. Наибольшее увеличение сопротивления расслаиванию происходит в первые 30 мин, т.е. продолжительность нахождения смеси на основе этих каучуков в вязкотекучем состоянии до начала сшивания будет влиять на степень совместимости полимеров в смеси. Такой факт может являться одной из причин зависимости температуры стеклования от типа вулканизующей системы, которая определяет время нахождения смеси до точки гелеобразования.

Нами было оценено изменение интервала расстекловывания, определенного из температурной зависимости релаксационной составляющей деформации [9, 10]. Температурный интервал расстекловывания для сульфенамидных вулканизатов уже, чем для тиурамных, и это сужение обусловлено увеличением совместимости компонентов [2], что и наблюдается для сульфенамидных совулканизатов, которые характеризуются большей продолжительностью индукционного периода.

Различия в кинетике сшивания и микроструктуре исследованных ПБ проявляются и в предельных свойствах сшитых смесей их с полизопреном. Поэтому присутствие в смесях некристаллизующихся при растяжении (комнатная температура) сетчатых ПБ проявляется в заметных изменениях такого показателя предельных свойств вулканизатов эластометров, как разрывная прочность. Это видно из рис. 4, где показана зависимость разрывной прочности от состава смесей, микроструктуры ПБ и типа сшивающей системы. Во всех случаях с увеличением содержания ПБ в смесях

прочность их совулканизатов с СКИ-3 понижается. До содержания 52% 1,2-звеньев в ПБ тенденция в общем одинакова для обеих сшивающих систем – с ростом этого содержания прочность совулканизатов повышается (рис. 4). При этом у смесей с ПБ, содержащими 36 и 52% 1,2-звеньев в диапазоне составов СКИ-3/ПБ до 30–40%, для вулканизатов с длительным индукционным периодом прочностные показатели находятся на одном уровне с этими показателями вулканизатов для одного СКИ-3 (рис. 4б). Для сшивающей системы с коротким индукционным периодом (рис. 4а) прочность монотонно понижается во всей области составов. Картина резко меняется для смесей СКИ-3 с СКД-СР (78% 1,2-звеньев). В этом случае только для сшивающих систем с малым индукционным периодом, т.е. в условиях, когда взаиморастворимость компонентов смеси не успевает реализоваться, прочность вулканизатов выше всех других систем (рис. 4а). При длительном прогревании до формирования общей сетчатой структуры (рис. 4б) прочность совулканизатов резко падает во всей области составов смесей СКИ-3/СКД-СР. Это изменяет вид кривых нагрузка–удлинение: для сульфенамидных совулканизатов в отличие от тиурамных отсутствует участок кривой, соответствующий области упрочнения вулканизата за счет кристаллизации СКИ-3. Следовательно, большая совместимость данной пары эластомеров привела к формированию смесей с однородным распределением макромолекул СКД-СР и СКИ-3, что затруднило кристаллизацию СКИ-3 при растяжении.

Таким образом, для предсказания свойств смесей эластометров необходимо учитывать различную продолжительность пребывания смеси в условиях формирования сетки до гель-точки, а также степень и скорость сшивания в фазах. Частично эта проблема затронута в других публикациях [1, 6, 11, 12] и является предметом наших дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шершнев В.А. // Тез. докл. конф. "Rubber-94". 1994. С. 330.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
3. Corish P.J. // Rub. Chem. and Techn. 1967. V. 40. № 1. P. 105.
4. Шершнев В.А., Юловская В.Д., Непомнящий А.И., Кравцов В.И., Курочкин В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 859.
5. Тагер А.А., Адамова В.А., Шершнев В.А., Юловская В.Д., Лившиц С.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2327.
6. Шершнев В.А., Шундриня И.К., Юловская В.Д., Василенко И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 10. С. 1708.
7. Roland C.M. // Rub. Chem. and Techn. 1989. V. 62. № 3. P. 456.
8. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
9. Шипаев А.А., Шуманов Л.А., Евреинов Ю.В., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2315.
10. Соколова Л.В., Евреинов Ю.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 5. С. 244.
11. Loadman M.J.R., Tinker A.J. // Rub. Chem. and Techn. 1989. V. 62. № 1. P. 234.
12. Lay R., Gronski W. // Polymer Networks 94. Prague Meetings of Macromolecules. 1994. Programme Booklet. P. 12.

Effect of 1,2-Units on the Formation of Cross-Linked Structures in Polybutadiene and Its Blends with *cis*-1,4-Polyisoprene

V. A. Shershnev, I. K. Shundrina, V. D. Yulovskaya, and Yu. V. Evreinov

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

Abstract—The structure of cross-linked systems based on PB with a different content of 1,4- and 1,2-units and its blends with *cis*-1,4-polyisoprene (SKI-3) was studied. The differences related to the duration of heating to the gel point were determined for the two cross-linking systems: thiuram (short induction period) and sulfenamide (long induction period). In both cases, the cross-linking density in PB decreased with an increase in the content of 1,2-units. For blends of SKI-3 with PB, longer induction period ensured better covulcanization and higher tensile strength of the vulcanizates. The interplay between these phenomena and the content of 1,2-units in PB is discussed.