

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА СКИ-3 ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

© 1997 г. О. П. Кузнецова, Л. М. Чепель, Г. М. Трофимова,
Д. Д. Новиков, А. Н. Зеленецкий, Э. В. Прут

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 13.02.97 г.
Принята в печать 14.04.97 г.

Изучены закономерности сшивания и деструкции полиизопренового каучука СКИ-3 при 190°C. Получены данные о содержании золь-фракции и ее ММР в зависимости от продолжительности вулканизации при различном содержании тетраметилтиурамдисульфида и сульфенамида Ц в качестве сивающих агентов. Показано, что ММ золь-фракции снижается, причем степень падения ММ зависит от природы сивающей системы. Обсуждается влияние процессов сшивания и деструкции на свойства термопластичных эластомеров на основе СКИ.

Смесевые термопластичные эластомеры относятся к новому классу полимерных материалов (ТПЭ) [1]. Они представляют собой смесь эластомера с термопластичным полимером, в котором частицы вулканизованного эластомера с различной степенью сшивания равномерно диспергированы в матрице. Такие материалы обладают резиноподобными свойствами при эксплуатации, но перерабатываются как термопластичные полимеры. Производство и переработка ТПЭ – экологически более чистые процессы по сравнению с аналогичными процессами производства и переработки резин.

Наиболее перспективным способом получения ТПЭ является метод динамической вулканизации, при котором реакция вулканизации протекает в процессе смешения компонентов [2]. Для ТПЭ на основе изотактического ПП смешение обычно проводят в диапазоне 180–200°C. В то же время для широкого класса эластомеров (СКЭПТ, СКИ и т.д.) температура вулканизации не превышает 130–150°C, так как при более высоких температурах протекают процессы деструкции, приводящие к ухудшению механических характеристик вулканизата [3]. Следовательно, для получения ТПЭ с оптимальными параметрами необходимо знать температурно-временные условия формирования сетчатой структуры эластомера при высоких температурах. С этой целью в работе исследованы процессы сшивания и деструкции при тех же температурно-временных условиях, при которых протекает динамическая вулканизация при получении ТПЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали СКИ-3 ($M = 1.2 \times 10^6$, ММР 1.4–1.6, содержание гель-фракции 20%, вязкость по Муни 73), серу ($\rho = 2.0 \text{ г}/\text{см}^3$, $T_{пл} = 114^\circ\text{C}$), сульфенамид Ц (СА) ($\rho = 1.3 \text{ г}/\text{см}^3$, $T_{пл} = 103^\circ\text{C}$), тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД) ($\rho = 1.42$ – $1.46 \text{ г}/\text{см}^3$, $T_{пл} = 135$ – 150°C), оксид цинка ($\rho = 5.47$ – $5.66 \text{ г}/\text{см}^3$, $T_{пл} = 1800^\circ\text{C}$), стеариновую кислоту ($\rho = 0.84$ – $0.99 \text{ г}/\text{см}^3$, $T_{пл} = 52$ – 75°C).

Ингредиенты вводили в каучук на пластикордере “Брабендер” при 70°C и скорости вращения роторов 90 об/мин в течение 5 мин. Вулканизацию осуществляли в стеклянных запаянных ампулах в атмосфере аргона при 190°C и разной продолжительности реакции (от 3.5 до 14 мин). Степень вулканизации определяли методом экстракции растворимой части из полученных образцов. Экстракцию проводили в аппарате Сокслета при температуре кипения экстрагента (толуол $T_{кип} = 110.8^\circ\text{C}$) со скоростью 4 слива в час в течение 5 ч (результаты усредняли по 3–4 образцам).

ММР золь-фракции изучали методом ГПХ на хроматографе ALC/GPC 201 фирмы “Waters Associates”, растворитель хлороформ, температура 20°C, скорость элюирования 0.6 мл/мин, детектор дифференциальный рефрактометр, набор ультрастиролевых колонок 500 Å, 10⁴ Å, 10⁵ Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первой стадией процесса при динамической вулканизации является получение однородной по

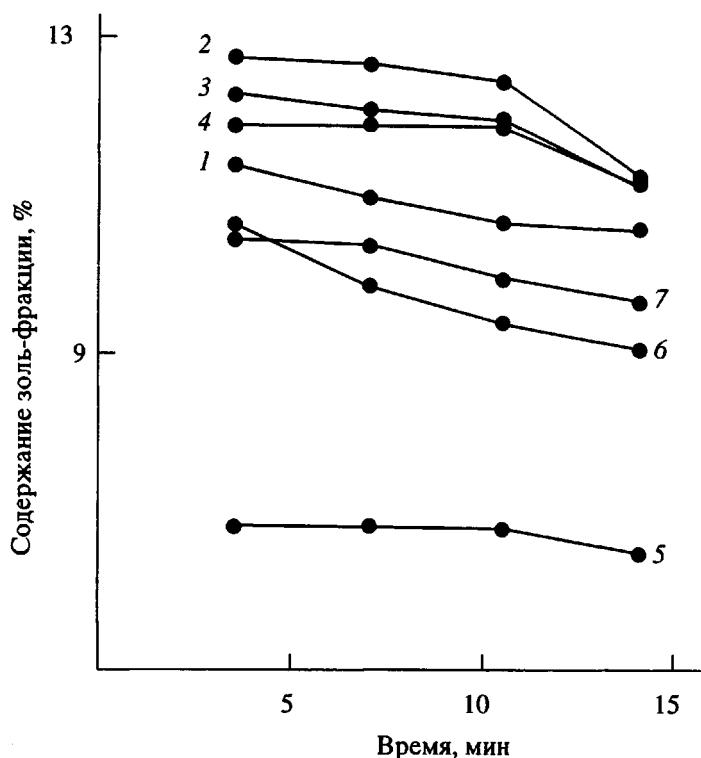


Рис. 1. Зависимость содержания золь-фракции S от продолжительности вулканизации при 190°C при различных соотношениях ТМТД : СА = 2 : 0 (1); 1.4 : 0.6 (2); 1 : 1 (3); 0.8 : 1.2 (4); 0.6 : 1.4 (5); 0.4 : 1.6 (6) и 0 : 2.0 (7).

структуре смеси ПП и эластомера. Размер частиц эластомера (дисперсная фаза) при этом должен быть несколько микрон. Существует два варианта введения сшивящих агентов: после завершения стадии смешения ПП с эластомером либо в исходный эластомер до смешения. При первом варианте сшивющие агенты распределяются между компонентами смеси в соответствии с их термодинамическим сродством. В ходе реакции происходит перераспределение сшивющих агентов, и скорость вулканизации в значительной степени определяется их диффузией в ПП-матрице. Разная растворимость, скорость диффузии и связывания низкомолекулярных сшивющих агентов приводят к их перераспределению между фазами. В результате в композиции могут остаться в свободном состоянии сшивющие агенты, которые при последующей переработке будут реагировать и ухудшать свойства конечного материала.

При втором варианте (введении сшивющих агентов в исходный эластомер до сшивания) взаимодействие сшивющих агентов и эластомеров наблюдается с первых минут прогревания. Однако сетка поперечных химических связей при этом не должна еще сформироваться, так как диспергирование сшитого эластомера с получением мицронного размера частиц затруднено. Следовательно, если кинетическая кривая вулканизации

имеет S-образный характер, то время индукционного периода должно быть порядка времени смешения исходных компонентов. Такое условие определяет выбор сшивющих агентов и их соотношения. В данном варианте присоединение макромолекул сшивющих агентов к эластомеру препятствует перераспределению сшивющих агентов между фазами вследствие их низкой диффузионной способности. Итак, при динамической вулканизации необходимо учитывать и использовать S-образный характер сшивания, наличие индукционного периода реакции и различия в энергиях активации катализитической реакции с участием разных ускорителей.

В настоящей работе в качестве сшивющих агентов были выбраны сера, СА и ТМТД. Концентрация серы во всех опытах была постоянной, а соотношение ТМТД : СА варьировали.

Основная особенность сшивания в присутствии СА – наличие четко выраженного индукционного периода. ТМТД является “быстрым” ускорителем. Поэтому варьирование соотношения ТМТД : СА позволят выбрать оптимальный состав сшивющей системы. Степень сшивания и скорость ее достижения зависят главным образом от активности ускорителя (максимальная скорость катализитической реакции и характера распределения сульфидных мостиков).

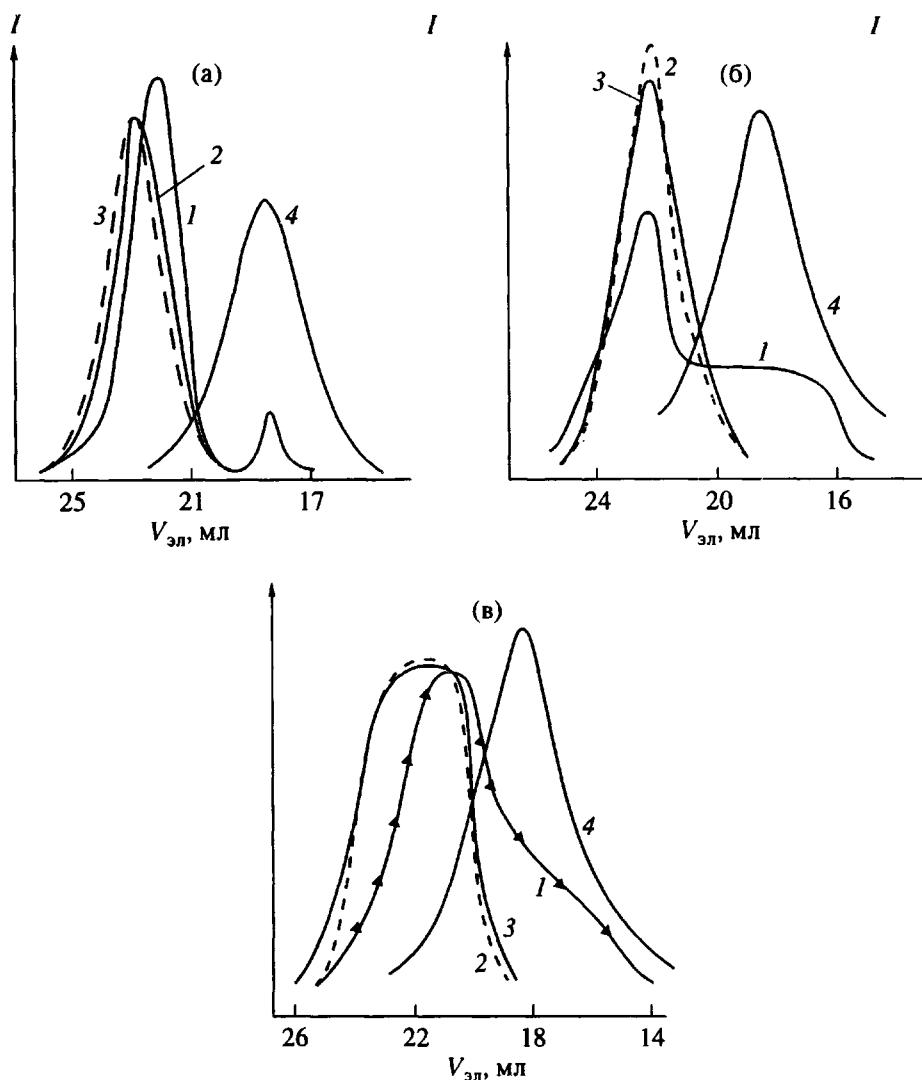


Рис. 2. Гель-хроматограммы золь-фракции эластомера СКИ-3, сшитого при 190°C в течение 3.5 (1), 7 (2), 14 мин (3) при соотношении ТМТД : СА = 2 : 0 (а); 1 : 1 (б); 0 : 2.0 (в). 4 – гель-хроматограмма исходного эластомера.

В работе мы ограничились измерениями степени вулканизации как функции теплового воздействия и состава сшивающей системы. При этом реакция вулканизации протекала в основном в процессе нагревания до 190°C. Однако, как видно из рис. 1, степень сшивания также чувствительна к продолжительности теплового воздействия при 190°C: содержание золь-фракции S убывает со временем. Характер изменения количества золь-фракции зависит от соотношения агентов ускорения ТМТД : СА. Как следовало ожидать, сшивание под действием индивидуальных ТМТД и СА происходит по-разному. Если к моменту, когда систему нагрели до 190°C, содержание золь-фракции было практически одинаковым для обоих ускорителей, то после прогревания при 190°C в течение 15 мин содержание золь-фракции для СА меньше, чем для ТМТД (кривые 1 и 7). Степ-

пень сшивания под действием СА выше, чем под действием ТМТД.

Для сшивающих систем, в которых количество СА превышает ТМТД, т.е. ТМТД : СА < 1, содержание золь-фракции уменьшается и достигает минимального значения при ТМТД : СА = 0.6 : 1.4. Итак, существует оптимальный состав сшивающей системы, при котором достигается максимальная степень сшивки эластомера. Такой характер изменения степени вулканизации от состава сшивающей системы вызван, по-видимому, тем, что температурные зависимости индукционного периода и скорости реакции для каждого компонента сшивающей системы индивидуальны и не синергичны. Комбинацией компонентов сшивающей системы можно обеспечить предельную высокую степень вулканизации.

На рис. 2 представлены типичные гель-хроматограммы золь-фракций эластомера СКИ-3, сшитого при различных соотношениях ТМТД : СА. Основной пик хроматограммы образца после прогревания смещается в сторону низких ММ, вследствие исчерпывания наиболее высокомолекулярных фракций каучука. Характер и скорость вулканизации и деструкции зависят от соотношения компонентов сшивющей системы. Например, при времени вулканизации 3.5 мин для ТМТД : СА = 2 : 0 наблюдается бимодальное распределение (рис. 2а), для ТМТД : СА = 1 : 1 широкое "плечо" (рис. 2б), а для соотношения ТМТД : СА = 0 : 2 – унимодальное широкое распределение, захватывающее и область исходных ММ (рис. 2в). Ниже приведены данные о содержании исходного эластомера в золь-фракции в зависимости от соотношения ТМТД : СА для времени вулканизации 3.5 мин.

| ТМТД : СА | 2 : 0 | 1.0 : 1.0 | 0.6 : 1.4 | 0.2 : 1.8 | 0 : 2.0 |
|------------------------------------|-------|-----------|-----------|-----------|---------|
| Содержание исходного эластомера, % | 17 | 26 | 28 | 37 | 32 |

Существует предельное значение ММ, практически одинаковое для любого соотношения сшивающих агентов. ММ золь-фракции (по ПС-эквиваленту) изменяется от 4×10^4 для ТМТД : СА = 0.2 : 1.8 до 10^4 для ТМТД : СА = 2 : 0. Аналогичная картина (рис. 3) наблюдается и при более продолжительной вулканизации (14 мин). Характер изменения состава золь-фракции при действии смесей ускорителей обусловлен наложением процессов деструкции и сшивания. Это выражается в бимодальности ММР золь-фракций, выделенных после действия ускорителей, и сохранения предельных ММ золь-фракций, характерных для действия каждого из ускорителей.

Данный вывод важен, так как, хотя эффективность сшивания (максимальный выход гель-фракции) зависит от состава вулканизующей смеси, процесс действия ускорителей заключается в многоступенчатых реакциях, присущих каждому из них, т.е. ускорители действуют кинетически изолировано. Объяснение такому отсутствию синергизма, как следует из литературных данных [1, 4], видимо, заключается в различии механизмов вулканизации смесей сера-тиурам и сера-сульфенамид. В первом случае имеет место молекулярный механизм, а во втором – смешанный (молекулярный и радикальный) [1, 4]. В действии сульфенамида больше проявляется его свойство как пептизатора – слабого агента деструкции, протекающей на стадии обрыва радикальной цепи и сопровождающегося образованием полярных, способных к диполь-дипольным взаимодействиям, групп [1]. Напротив, тиурам при повышенной температуре склонен к распаду [5, 6]. Продукты деструкции вызывают неконтролируемые изменения молекулярной структуры эласто-

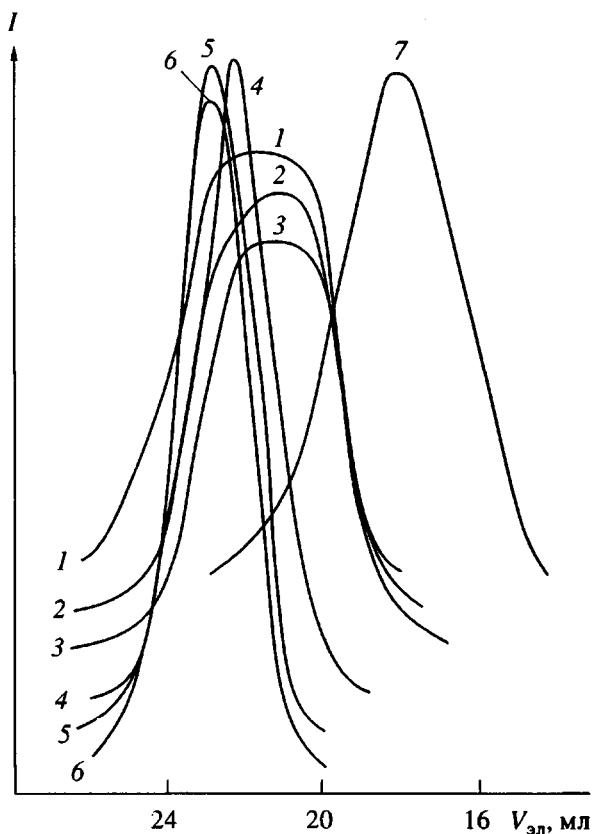


Рис. 3. Гель-хроматограммы золь-фракции СКИ-3, сшитого при 190°C в течение 14 мин в зависимости от соотношения ТМТД : СА = 0 : 2.0 (1); 0.2 : 1.8 (2); 0.6 : 1.4 (3); 1 : 1 (4); 1.8 : 0.2 (5); 2 : 0 (6). 7 – исходный СКИ.

мера. При этом в смеси возникают продукты другого состава, которые могут играть роль масел и пластификаторов. В зависимости от их природы и ММ они могут изменять деформационные и реологические характеристики смеси. Исследования показывают, что с помощью направленной деструкции эластомера можно улучшить реологические свойства ТПЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franta I. Elastomers and Rubber Compounding Materials. New York: SNTL, 1989.
2. Kresge E.N. // J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 1984. № 39. P. 37.
3. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершинев В.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981.
4. Вулканизация эластомеров / Под ред. Аллигера Г., Сытчуна И. М.: Химия, 1967.
5. Verma V.C., Siahu H.S., Scod R.K. // Falanta. 1982. V. 29. P. 703.
6. Sheele W., Friebel W. // Kantschuk und Gummi. 1958. № 11. P. 127.

Peculiarities of Cross-Linked Structure Formation of the SKI-3 Poly(isoprene) Elastomer during High-Temperature Vulcanization

O. P. Kuznetsova, L. M. Chepel', G. M. Trofimova, D. D. Novikov,
A. N. Zelenetskii, and E. V. Prut

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia*

Regularities of Network formation and degradation of SKI-3 polyisoprene rubber were studied at 190°C. Data on the content of sol fraction and its MM distribution were obtained as the dependences on the vulcanization duration at various contents of tetramethylthiuram disulfide and sulfenamide C as the cross-linking agents. MM of the sol fraction was shown to decrease depending on the nature of the cross-linking system. The effects of cross-linking and degradation processes on the properties of the SKI-3-based thermoplastic elastomers are discussed.