

## ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА В СЕТКУ ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Процесс вулканизации каучуков изучен достаточно полно [1 - 4]. Как известно, при вулканизации каучуки теряют пластические свойства и после взаимодействия с вулканизирующей группой приобретают высокую эластичность в сочетании с прочностью, относительным удлинением, ограниченным набуханием в растворителях и т. д. Установлено, что вышеуказанные свойства обусловлены образованием в вулканизате пространственной структуры с химическими поперечными связями.

Целью данной работы явилось установление взаимосвязи между количественными характеристиками образования вулканизационной сетки в чистых каучуках в процессе вулканизации.

В качестве объектов исследования были взяты модельные системы на основе бутадиенового СКД и бутадиенстирольного СКС-30АРК каучуков следующего состава (мас. ч.):

СКД	100,0	-
СКС-30АРК	-	100,0
Сера	2,0	2,0
Сульфенамид Ц	0,7	1,7

Композиции приготавливали по режимам согласно ГОСТу на каучуки. Время вулканизации изменяли от 5 до 80 мин при температуре 143 °С.

При исследовании оценивали содержание в вулканизатах связанного в вулканизационную сетку каучука (СВК), свободной ( $S_{\text{своб}}$ ) серы и распределение по молекулярной массе ( $M_v$ ) золь-фракций вулканизатов и их массовому содержанию в зависимости от времени вулканизации.

Величину СВК находили по методике определения гехуглерод-каучукового геля. Вулканизаты подвергали набуханию в растворителе в течение 48 ч с последующей фильтрацией через миткалевый фильтр, в котором оставалась часть связанного в вулканизационную сетку каучука. Остальная часть переходила в растворитель в свободном состоянии. Фильтры с СВК высушивали при 70 ± 1 °С до постоянной массы. Содержание СВК определяли по формуле

$$\text{СВК} = \frac{b}{a} \cdot 100\%,$$

где  $a$  - масса композиции;  $b$  - масса СВК.

Растворы каучуков (фильтрат) подвергали разделению на фракции методом дробного осаждения [5, 6] на специальном при-

боре [7]. Соответственно были выбраны рекомендованные система растворитель - осадитель - четыреххлористый углерод + н-бутанол и исходная концентрация полимера 2 мг / 100 мл.

Величины  $M_v$  полученных фракций определяли вискозиметрическим методом [8]. Характеристическую вязкость находили в толуоле при 25 °С на вискозиметре типа Бишопа. Значения  $M_v$  рассчитывали по уравнению Марка-Хаувинка для каучуков СКД и СКС-30АРК при следующих величинах констант:  $K_{СКД} = 1,1 \times 10^{-3}$ ;  $\alpha_{СКД} = 0,62$  [8];  $K_{СКС-30АРК} = 5,25 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha_{СКС-30АРК} = 0,66$  [9]. Содержание  $S_{своб}$  определяли по методике [10].

Полученные данные представлены на рис. 1 и сведены в табл. 1-2.

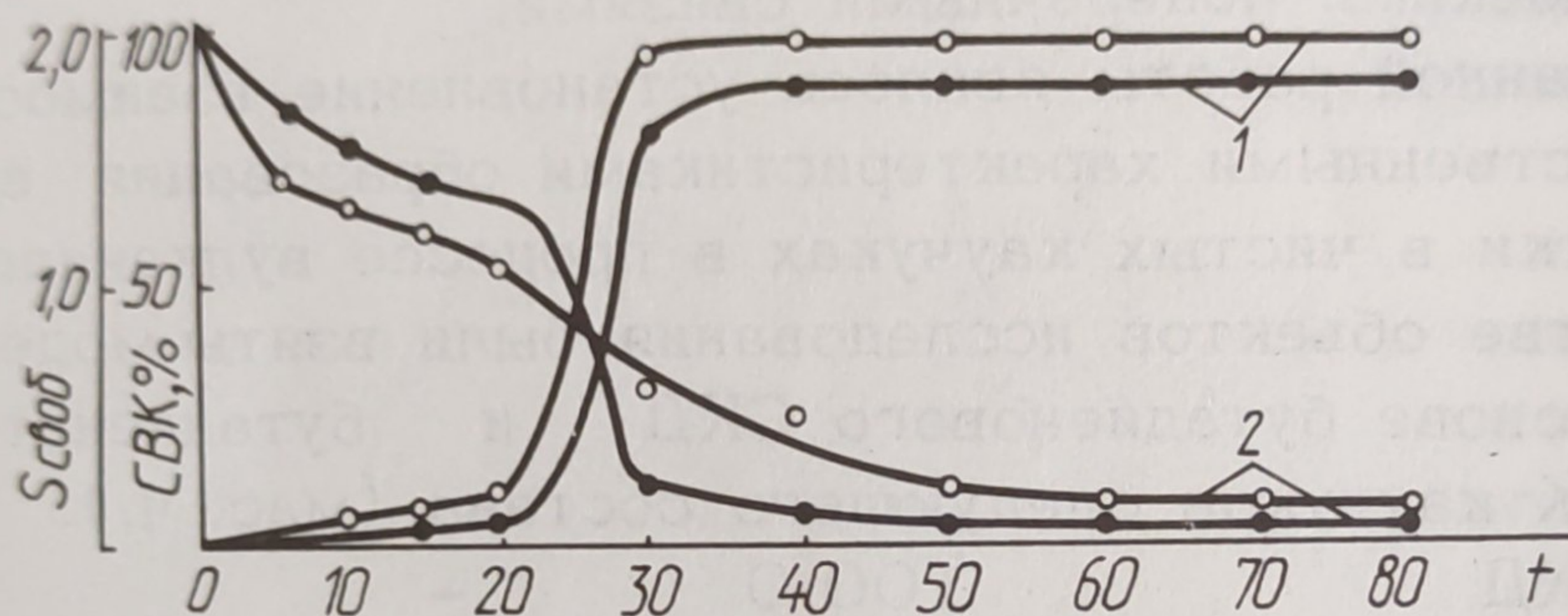


Рис. 1. Кинетика связывания каучуков СКД (— о —) и СКС-30АРК (— —) в вулканизационную сетку при температуре 143 °С: 1 — СВК; 2 —  $S_{своб}$ .

Из рисунка следует, что основная масса обоих каучуков связывается в вулканизационную сетку на 30-й мин. В течение последующих 20 мин количественные значения СВК увеличиваются незначительно: в случае каучука СКС-30АРК — на 8%, СКД — на 2% и далее остаются постоянными. Данные, характеризующие изменение  $S_{своб}$  в процессе вулканизации, коррелируются со значениями СВК. Следует отметить, что, несмотря на законченный процесс сшивки, некоторая часть каучуков остается в свободном состоянии в растворителе (для СКД — 4%, СКС-30АРК — 12%). Таким образом, скорость вулканизации каучука СКД несколько выше по сравнению со скоростью вулканизации каучука СКС-30АРК, что согласуется с литературными данными [1].

В табл. 1 представлены данные, характеризующие изменение  $M_v$  каучуков СКС-30АРК и СКД в течение вулканизации, в табл. 2 — распределение фракций вулканизатов по массовым количествам.

При сопоставлении данных табл. 1 и 2 видно, что зависимости изменения молекулярных характеристик золь-фракций каучу-

Табл. 1. Изменение  $M_V$  золь-фракций каучуков СКД и СКС-ЗОАРК в течение вулканизации

		$M_V$ золь-фракций при содержании СВК до 80%					$M_V$ фракций при содержании СВК свыше 80%					
Тип каучука	Номер фракции	Невулк. каучук	Время вулканизации, 143°C х t									
			5	10	15	20	30	40	50	60	70	
Нефракционированный												
	каучук	200000	400000	4100000	5600000	7200000	23500	13500	1000	2500	2000	
	1	240000	457000	495000	590000	1020000						
СКС-	2	155000	135000	195000	290000	280000						
ЗОАРК	3	664700	77600	135000	185000	140000						
	4	114800	10900	31600	49000	55000						
	5	2900	5700									
Нефракционированный												
	каучук	140000	170000	200000	290000	640000	15250	10000	43000	5000	4000	
	1	174000	200000	230000	316000	710000						
СКД	2	70000	85600	89000	190000	180000						
	3	66000	64600	63000	63300	59000						
	4	61600	33900	33200	34700	20000						

Табл. 2. Распределение фракций каучуков СКД и СКС-30АРК по массам в зависимости от времени вулканизации

Но- мер фрак- ции	Массовое содержание фракций, %									
	СКС-30АРК					СКД				
	время вулканизации, 143 °С×t									
	невулк. каучук	5	10	15	20	невулк. каучук	5	10	15	20
I	65,0	67,0	69,0	69,0	70,0	81,0	85,0	87,0	90,0	90,0
II	17,0	14,0	10,0	11,0	8,0	5,0	6,0	9,0	8,0	8,0
III	1,0	2,0	2,0	2,0	4,0	3,0	2,0	6,0	1,0	1,0
IV	2,0	2,0	2,0	4,0	0,1	1,0	0,1	1,0	1,0	1,0

ков СКД и СКС-30АРК в процессе вулканизации близки по своему характеру.

В случае невулканизованных каучуков СКД и СКС-30АРК  $M_V$  первых фракций и исходных нефракционированных полимеров отличаются незначительно, в то время как массовое количество первой фракции для каучука СКД превышает на 20% массу фракции каучука СКС-30АРК. Вклад  $M_V$  последующих фракций (II-IV) оказывает заметное влияние на значение средней  $M_V$  нефракционированного невулканизованного каучука СКС-30АРК, т. е., согласно [1], каучук СКД обладает узким молекулярно-массовым распределением, а каучук СКС-30АРК - более широким. В начальный период вулканизации (5-20 мин) зависимости  $M_V$  золь-фракций вулканизатов и их массового содержания изменяются следующим образом. Массовые количества первых фракций увеличиваются,  $M_V$  возрастают для СКС-30АРК в 5 раз, СКД - в 3,5 раза по сравнению с исходными значениями. Величины  $M_V$  нижеследующих фракций при сопоставлении с исходными данными изменяются незначительно и не оказывают заметного влияния на значение средних  $M$  нефракционированных невулканизованных полимеров.

При времени вулканизации свыше 30 мин и связывании каучука в вулканизационную сетку более 80% в растворителе остаются фракции,  $M_V$  которых составляют около 24000. При последующем увеличении времени вулканизации и присоединении к сетке некоторого количества низкомолекулярных фракций дальнейшего сшивания полимера до 100% не происходит.

На основании полученных данных можно заключить, что в начальный период процесса вулканизации происходит увеличение молекулярной массы исходного полимера за счет сшивки молекул, входящих в состав высокомолекулярных фракций. На подоб-

ную сшивку расходуется незначительное количество серы. Дальнейшее сшивание молекул с меньшей  $M_v$  и образование вулканизационной сетки происходит за счет более интенсивного связывания серы, причем некоторое количество низкомолекулярной фракции остается в растворителе в свободном состоянии.

### Л и т е р а т у р а

1. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. - М., 1978. - 528 с.
2. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. - М., 1981. - 376 с.
3. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. - Л., 1968. - 462 с.
4. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров. - М., 1980. - 288 с.
5. Фракционирование полимеров / Под ред. М.Кантова. - М., 1971. - 444 с.
6. Практикум по химии и физике полимеров. - М., 1977. - 256 с.
7. Слукин А.Д., Бавбель М.А., Коваль А.Д. Прибор для фракционирования полимеров. - Рукоп. деп. в ОНИИТЕХИМ, г. Черкассы, № 171 XII-Д81.
8. Шатенштейн В.Д., Выровский Ю.П., Правикова Н.А. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. - М., 1964. - 188 с.
9. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. - М., 1963. - 335 с.
10. Методическое пособие для выполнения лабораторного практикума по физике и химии высокомолекулярных соединений. - Ярославль, 1974. - 59 с.