Б. А. Догадкин
А. А. Донцов,
В. А. Шершнев

ХИМИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

ВТОРОЕ ИЗДАНИЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических
специальностей вузов*

МОСКВА, «ХИМИЯ» 1981

6П7.54

Д 59

УДК 678.074(075.8)

Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А.

Химия эластомеров. 2-ое изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1981, 376 с., ил.

Учебное пособие предназначено для студентов химико-технологических вузов. В нем рассмотрены методы получения натурального и синтетического каучуков; подробно описаны их свойства, химические превращения и процессы вулканизации, а также свойства и особенности старения вулканизатов.

Второе издание (первое вышло в 1972 г.) значительно переработано и дополнено. Расширены разделы, посвященные влиянию молекулярной структуры на свойства каучуков и вулканизатов, переработаны разделы по серной и несерной вулканизации и термоокислительной деструкции.

Книга может быть полезна работникам промышленности синтетического каучука и резиновой промышленности, а также специалистам по переработке пленок, лаков, пластических масс.

376 с., 14 табл., 88 рис., список литературы 255 ссылок.

Рецензент: зав. кафедрой МТИММП доктор химических наук профессор В. Е. ГУЛЬ.

Д $\frac{31411\text{-}044}{050(01)\text{-}81}$ 44.81.2803090200

© Издательство «Химия», 1981 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 6
Введение 7

ЧАСТЬ I

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ 14

Глава 1. **Получение и свойства натурального каучука** 14
1.1. Источники натурального каучука 14
1.2. Образование каучука в растении 16
1.3. Натуральный латекс 18
1.3.1. Состав латекса 18
1.3.2. Физические свойства латекса 20
1.3.3. Коагуляция латекса и его консервирование 21
1.3.4. Концентрирование латекса 23
1.4. Строение натурального каучука 24
1.4.1. Каучук — полимер изопрена 25
1.4.2. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение натурального каучука 29
1.5. Технический натуральный каучук 30

Глава 2. **Общие закономерности получения синтетических каучуков** . 33

2.1. Полимеризация 34
2.1.1. Радикальная полимеризация 36
2.1.2. Ионная полимеризация 49
2.1.3. Совместная полимеризация (сополимеризация) 64
2.2. Поликонденсация 68
2.3. Получение блок-сополимеров, привитых сополимеров и модифицированных полимеров 76
2.3.1. Блок-сополимеры 76
2.3.2. Привитые сополимеры 78
2.3.3. Модифицированные полимеры 79

Глава 3. **Особенности физических и механических свойств эластомеров** 80

Глава 4. **Способы получения и свойства синтетических каучуков** . . 93

4.1. Способы получения эластомеров 95
4.1.1. Полимеризация в растворе 95
4.1.2. Эмульсионная радикальная полимеризация 97
4.1.3. Блочная полимеризация 101
4.2. Влияние строения макромолекул на свойства синтетических каучуков и их вулканизатов 101
4.3. Характеристика отдельных видов синтетических каучуков 103
Литература 131

ЧАСТЬ II

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ 135

Глава 5. **Общая характеристика химических реакций эластомеров** . 135

Глава 6. **Химические превращения эластомеров под влиянием физических воздействий** 142

6.1. Нагревание и термическое разложение 142
6.2. Действие механических напряжений и механохимические реакции в эластомерах 147

6.3. Действие световой энергии 151
6.4. Действие ионизирующих излучений 152

Глава 7. **Реакции присоединения и замещения эластомеров** . . . 157

7.1. Взаимодействие с серосодержащими соединениями 157
7.2. Взаимодействие с азотсодержащими соединениями 160
7.2.1. Реакции с эфирами азодикарбоновой кислоты и нитрилами . . . 160
7.2.2. Реакции с нитрозосоединениями 162
7.2.3. Реакции с аминосоединениями в присутствии двухатомных фенолов 164
7.3. Галогенирование и гидрогалогенирование эластомеров 165
7.3.1. Галогенирование эластомеров 165
7.3.2. Взаимодействие с галогенводородами 172
7.4. Другие реакции присоединения у ненасыщенных эластомеров . . . 175
7.4.1. Взаимодействие с глиоксалем и формальдегидом 175
7.4.2. Взаимодействие с малеиновым ангидридом 176
7.4.3. Реакция с хлорноватистой кислотой и надкислотами 179
7.5. Гидрирование эластомеров 180
7.6. Возможности модификации эластомеров через реакции привитой сополимеризации 182

Глава 8. **Реакции изомеризации и циклизации эластомеров** 183

8.1. *Цис-транс*-изомеризация и изомеризация за счет перемещения двойных связей 183
8.2 Циклизация эластомеров 186

Глава 9. **Реакции окисления эластомеров** 191

9.1. Кинетика и механизм окисления эластомеров молекулярным кислородом 192
9.2. Катализаторы и ингибиторы окисления 194
9.3. Структурные превращения эластомеров при окислении 200
9.4. Действие озона и пероксидов 202
9.5. Окисление эластомеров под действием оксидов азота и производных азотной кислоты 204
Литература 206

ЧАСТЬ III

ВУЛКАНИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ И СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ . 209

Глава 10. **Общие закономерности вулканизации** 209

10.1. Назначение процесса и основные агенты вулканизации 209
10.2. Изменение свойств каучука при вулканизации 211
10.3. Структура идеальной сетки и методы ее определения 212
10.4. Структура сетки реальных вулканизатов и ее влияние на механические свойства вулканизатов 222
10.5. Кинетика вулканизации и закономерности формирования вулканизационной структуры 241
10.6. Вулканизация органическими пероксидами 247
10.7. Вулканизация солями непредельных кислот 254
10.8. Вулканизация органическими дисульфидами 260
10.9. Вулканизация бутадиен-винилпиридиновых каучуков галогеналкилами 269

Глава 11. **Серная вулканизация** 272

11.1. Влияние ускорителей на процесс серной вулканизации и структуру сетки 273
11.2. Формирование вулканизационной структуры 278
11.3. Механизм действия серных вулканизующих систем с различными ускорителями 289

11.3.1. Серные вулканизующие системы с дибензтиазолилдисульфидом . 289
11.3.2. Серные вулканизующие системы с сульфенамидами 290
11.3.3. Серные вулканизующие системы с меркаптобензтиазолом . . . 292
11.3.4. Серные вулканизующие системы с дитиокарбаматами металлов . 295
11.3.5. Серные вулканизующие системы с ускорителями аминного типа (органическими основаниями) 295
11.3.6. Серные вулканизующие системы, содержащие комбинации ускорителей 296
11.4. Замедлители подвулканизации 297
11.5. Вулканизация серой без ускорителей 300

Глава 12. **Несерная вулканизация** 302

12.1. Вулканизация непредельными соединениями 302
12.2. Вулканизация галогенсодержащими соединениями 307
12.3. Вулканизация алкилфенолоформальдегидными олигомерами . . . 311
12.4. Вулканизация азо- и диазосоединениями 315
12.5. Вулканизация дифункциональными соединениями 317
12.6. Радиационная вулканизация 321

Глава 13. **Вулканизация по функциональным группам** 322

13.1. Вулканизация по галогенсодержащим и хлорсульфоновым группам 323
13.2. Вулканизация по аминогруппам 337
13.3. Вулканизация по карбоксильным группам 340
13.4. Вулканизация по нитрильным группам 343
13.5. Особенности вулканизации низкомолекулярных каучуков с концевыми функциональными группами 344

Глава 14. **Старение и стабилизация вулканизатов** 346

14.1. Влияние структуры вулканизатов на их стойкость при старении . . 346
14.2. Влияние боковых подвесков серы и ускорителей 350
14.3. Влияние ингредиентов, не входящих в сетку 351
14.4. Изменения структуры вулканизатов в процессе старения 354
14.5. Стабилизация вулканизатов антиоксидантами 358
Литература 362
Предметный указатель 367

ПРЕДИСЛОВИЕ

С момента выхода первого издания книги Б. А. Догадкина «Химия эластомеров» прошло девять лет, в течение которых продолжалось интенсивное развитие химии эластомеров, появились новые данные. Кроме того, накопился опыт использования книги в качестве учебного пособия. Подготовка настоящего издания началась еще при жизни Б. А. Догадкина, который составил план книги и привлек к работе над ней соавторов — своих учеников.

В предлагаемой читателю книге при сохранении структуры первого издания приведенный материал разделен на три части, что позволило более четко выделить характерные группы химических превращений эластомеров — реакции их получения, полимераналогичные превращения, реакции сшивания и др. В результате уточненной классификации число глав в книге возросло с 7 до 14. При подготовке к переизданию в книгу введены новые разделы, а прежний материал существенно переработан и дополнен В. А. Шершневым (введение, гл. 1, 3, 5—9) и А. А. Донцовым (гл. 2, 4, 10—13). Существенно переработана гл. 4, в которой собран материал, посвященный описанию свойств и способов получения отдельных каучуков. Сведения о технологических свойствах каучуков исключены, так как они широко обсуждаются в учебниках по общей технологии резины. Значительно обновлен и дополнен материал, посвященный вулканизации, а раздел, посвященный общим закономерностям вулканизации, полностью переработан. Приведен в соответствие с установившимися представлениями раздел по серной вулканизации, введены разделы, посвященные описанию процессов вулканизации по функциональным группам и особенностям вулканизации жидких (олигомерных) каучуков. Дополнены разделы по химической модификации эластомеров.

В книгу введена гл. 3, которая знакомит читателя с такими основными понятиями физической химии эластомеров, как гибкость макромолекул, физические состояния эластомеров, высокоэластические деформации и др. Гл. 14, написанная З. Н. Тарасовой, посвящена окислению вулканизатов и призвана дать читателю представление о химических реакциях, протекающих в вулканизатах при эксплуатации. В связи с этим из нового издания исключен раздел «Старение и утомление резин».

При подготовке второго издания учтены советы и критические замечания широкого круга специалистов, преподавателей и студентов, которым авторы выражают глубокую благодарность. Книга, вероятно, не лишена недостатков, и авторы заранее признательны читателям, которые выскажут свои замечания и пожелания.

ВВЕДЕНИЕ

Огромное значение полимеров для развития народного хозяйства в настоящее время общеизвестно. Трудно назвать какую-либо отрасль промышленности, сельского хозяйства или науки, где можно было бы обойтись без полимеров. Животные и растительные белки, углеводы (целлюлоза, крахмал), натуральный каучук, различные смолы — это природные полимеры. Однако сегодня химия уже не только воспроизводит известные природные полимеры, но и создает принципиально новые, неизвестные в природе, обладающие такими уникальными свойствами, как теплостойкость, биологическая стойкость и активность, стойкость к коррозии и действию агрессивных сред и т. д.

В решении задач получения новых материалов с заранее заданными свойствами большая роль принадлежит не только синтезу новых полимеров, но и поиску путей практического использования химических реакций полимеров, изучению их закономерностей с целью улучшения и модификации свойств полимеров и материалов на их основе, в том числе и сложных композиций с новым комплексом свойств. Одновременно химикам-технологам необходимо решать и задачу рационального использования и утилизации отработанных полимерных изделий и отходов. Эта важная народнохозяйственная задача связана с защитой и охраной окружающей среды.

Основными видами полимерных материалов являются пластические массы, эластомеры, волокна и лакокрасочные покрытия.

К пластическим массам относят твердые в условиях эксплуатации полимеры, используемые как конструкционные материалы в различных отраслях народного хозяйства: машиностроении, строительстве и др.

Волокнообразующие полимеры способны в определенных условиях переработки (расплавы или растворы) образовывать нити, пригодные для изготовления текстильных материалов.

Пленкообразующие полимеры и лакокрасочные полимерные материалы способны образовывать прочные пленки и разнообразные покрытия на металлических, бетонных, деревянных и других поверхностях.

Эластомерами называют полимеры, обладающие в широком температурном интервале (в котором они обычно эксплуатируются) высокоэластическими свойствами, т. е. способностью подвергаться значительным (до тысячи и более процентов) обратимым деформациям при малых значениях напряжений, вызывающих эти деформации (по сравнению с металлами или даже пластическими массами).

Уникальное свойство — сочетание механической прочности с высокой эластичностью — особенно необходимо в изделиях, кото-

рые подвергаются многократно повторяющимся воздействиям механических напряжений; например, автомобильных шинах, уплотнителях различных узлов машин и агрегатов и др. Как правило, при эксплуатации изделий из эластомеров к ним предъявляются жесткие требования, наиболее важным из которых является сохранение способности противодействовать большим обратимым деформациям при температурах от —100 °С и ниже до 350—400 °С и выше.

К эластомерам в настоящее время относят каучуки и резины. Термином «каучук» обычно обозначают эластомер, состоящий из длинных гибких макромолекул, которые могут перемещаться друг относительно друга при повышенных температурах или действии механических напряжений. Это свойство каучуков лежит в основе технологии изготовления изделий из них методами формования. Однако и после охлаждения* каучуки сохраняют способность к течению (в отличие от пластических масс и волокон) при действии на них механических напряжений, особенно, если прилагаемые напряжения действуют в течение длительного времени. Для устранения течения необходимо связать отдельные макромолекулы каучуков химическими связями в пространственную сетку, препятствующую необратимому скольжению макромолекул друг относительно друга. Сшивание линейных молекул лежит в основе важнейшего технологического процесса переработки каучуков — вулканизации — при превращении их в готовые резиновые изделия. Соединяемые в единую сетчатую структуру макромолекулы каучука не утрачивают способности к большим обратимым деформациям, что и является основанием для выделения резин вместе с каучуками в отдельный общий класс эластомеров.

Основная масса производимых в настоящее время каучуков используется в виде резин для изготовления разнообразных изделий в машиностроении, автомобилестроении, авиации, космонавтике, медицине, химической, нефтяной, газовой, угольной и других отраслях промышленности. Наибольшее количество каучуков потребляется для производства автомобильных шин, а также различных амортизирующих деталей и узлов (губчатые сиденья, прокладки и др.), разнообразных резиновых технических изделий, пленочных изделий и т. д. Ассортимент вырабатываемых в настоящее время изделий из каучука и резины превышает шестьдесят тысяч наименований.

Долгое время (до начала 30-х годов нашего столетия) все резиновые изделия изготовляли в основном из натурального каучука, добываемого из млечного сока деревьев бразильской гевеи. В 1932 г. в СССР впервые в мире было организовано промышленное производство синтетического каучука на основе бутадиена. С тех пор его производство и потребление непрерывно возрастают.

---

* При очень низких температурах эластомеры становятся хрупкими и теряют способность к высокоэластическим деформациям.

Сейчас известны уже десятки видов синтетических каучуков, которые не только с успехом заменяют натуральный, но и обладают свойствами, которых вообще нет у натурального каучука.

В последние годы появляется в промышленных масштабах принципиально новая технология производства изделий из эластомеров, когда синтез каучука и изготовление резинового изделия осуществляются в одном технологическом процессе. Исходным сырьем для этой технологии служат жидкие сравнительно низкомолекулярные вещества, которые в процессе синтеза превращаются в макромолекулы и одновременно сшиваются, образуя резины с заданными механическими характеристиками — прочностью в сочетании с большими обратимыми деформациями в широком температурном интервале их эксплуатации.

Подробное описание свойств натурального каучука, способов его добычи, приемов изготовления из него изделий и т. д. принадлежит французскому ученому Ш. де ля Кондамину, который в своем отчете о путешествии в Южную Америку (1735—1745 гг.) писал: «В провинции Эсмеральдо растет дерево, называемое местными жителями геве (Hévé), которое из разрезов коры выделяет белый млечный сок. Последний на воздухе быстро твердеет и приобретает темный цвет. В провинции Кито эту массу наносят на ткани и делают их таким образом непроницаемыми. Такое же дерево растет на берегах Амазонки, и добываемый из него продукт местные жители называют каучу*. Из этого продукта они изготовляют водонепроницаемые, состоящие из одного куска сапоги. Они также наносят его на различные формы, например на бутылки; когда материал затвердеет, разбивают форму и в виде отдельных кусков извлекают ее через горло, получая таким образом легкие сосуды, очень удобные для хранения жидкостей».

Первым этапом в развитии технологии эластомеров было нахождение способа растворения твердого каучука, получающегося при коагуляции млечного сока. В 1761 г. Макэ и Эриссан показали, что каучук растворяется в скипидаре и этиловом эфире. Несколько позднее Макэ описал прием изготовления резиновых изделий из полученных растворов путем нанесения последних на форму или ткань с последующим испарением растворителя (метод макания).

В 1826 г. Т. Гэнкок открыл явление пластикации каучука, т. е. переход его из эластического состояния в пластическое. Пластицированный каучук лучше растворялся, а главное, легко поддавался обработке: каландрованию, шприцеванию, формованию — способам, которые применяются и в настоящее время при изготовлении резиновых изделий. Благодаря исследованиям В. Буссэ, В. Ватсона, Г. Л. Слонимского, Н. К. Барамбойма, А. С. Кузьминского и др. было выяснено, что эти процессы являются не чисто механическими, а представляют совокупность механохимических процессов распада и соединения длинноцепных молекул эластомера под действием сдвиговых усилий и окисления.

Анализ состава натурального каучука впервые был сделан М. Фарадеем в 1826 г. В результате тщательных анализов была установлена углеводородная природа чистого натурального каучука. На основании исследования термического разложения каучука (Г. Вильямс, 1860 г.), с одной стороны, и полимеризации изопрена (А. Бушарда, 1879 г.; В. Тильден, 1882 г.), с другой, была установлена связь между каучуком и изопреном. Каучук стали рассматривать как полимер изопрена (C_5H_8), и дальнейшие уси-

* Название «каучу» происходит от слияния двух слов: «каа» — дерево и «о-чу» — течь, плакать. Таким образом, это название, как и современный термин «каучук», весьма удачно отражает его происхождение.

лия исследователей были направлены на выяснение особенностей полимеризации и изучение структуры полимеров. Среди проведенных в этом направлении работ важное место занимают исследования К. Гарриеса, который, разработав и применив при исследовании каучука метод озонирования, развил теорию циклического строения каучука (1919 г.).

Однако вскоре представления о циклическом строении каучука были вытеснены общепринятой в настоящее время теорией цепного строения (С. С. Пикльс, 1910 г.), которая нашла наиболее полное развитие в работах Г. Штаудингера (1924—1932 гг.). Исследуя свойства натурального каучука и продуктов его гидрирования, Г. Штаудингер показал, что как в растворах, так и в массе молекулы каучука представляют собой длинные полимерные цепи с большой молекулярной массой ($>1 \cdot 10^6$). Выяснение связи между молекулярным строением и физико-механическими свойствами каучука и резины послужило в дальнейшем основой для направленного синтеза эластомеров.

В 1900 г. И. Л. Кондаков на примере диметилбутадиена доказал, что не только изопрен, но и другие сопряженные диены способны полимеризоваться с образованием эластичных полимеров. В 1910 г. С. В. Лебедев осуществил полимеризацию бутадиена под действием тепла. В этом же направлении вел работы И. И. Остромысленский (1914—1917 гг.).

Разработанный С. В. Лебедевым первый промышленный способ получения бутадиена каталитическим разложением этилового спирта позволил начать в СССР (1932 г.) промышленный выпуск натрийбутадиенового каучука, который долгое время оставался основным видом синтетического каучука в нашей стране. Крупным шагом в развитии проблемы синтеза эластомеров явилась разработка эмульсионной полимеризации бутадиена и изопрена. Промышленное производство эмульсионных каучуков — сополимеров бутадиена и стирола, бутадиена и нитрила акриловой кислоты — началось в Германии в 1938 г., а в США — в 1942 г. Первая публикация по эмульсионной полимеризации относится к 1936 г. (Б. А. Догадкин с сотр.), а промышленный выпуск бутадиенового латекса этим способом в СССР был начат в 1938 г.

Одним из важнейших моментов в истории синтетических эластомеров является синтез хлоропрена из ацетилена через винилацетилен и получение из него каучука (Дж. Ньюланд, В. Карозерс, 1931 г.). Промышленное производство хлоропренового каучука началось в США в 1932 г., а в СССР — в 1934 г.

Пятидесятые годы текущего столетия ознаменовались широким развитием работ по изучению молекулярной структуры полимеров и влияния ее на механические свойства. Была установлена зависимость свойств полимеров от состава каталитической системы, показаны преимущества ионной полимеризации по сравнению с радикальной при получении эластомеров регулярной структуры, удалось синтезировать полиизопрен, по структуре и свойствам по-

добный натуральному каучуку (А. А. Коротков), а также наиболее морозостойкий из всех эластомеров — полибутадиен (Б. А. Долгоплоск).

Открытие К. Циглером и Дж. Натта (1952 г.) возможности полимеризации на металлорганических комплексных катализаторах (комплексных соединениях алкилалюминия и галогенсодержащих солей металлов III—V групп периодической системы) позволило создать в крупном масштабе производство стереорегулярных каучуков — вначале полиизопрена, а потом и полибутадиена.

Наряду с процессами полимеризации для получения синтетических эластомеров все больше применяются процессы поликонденсации. Разработано и освоено промышленное производство полисульфидных и уретановых эластомеров, а также эластомеров на основе олигомеров с концевыми функциональными группами. Использование последних позволяет соединить синтез эластомеров и получение изделий из них в едином технологическом процессе.

Особое значение имеют исследования путей синтеза и свойств кремнийорганических соединений (К. А. Андрианов), благодаря которым была разработана технология производства отечественных термостойких силоксановых каучуков, сохраняющих высокоэластические свойства в широком температурном интервале (от —70 до 300—350 °С).

В настоящее время промышленность выпускает большое число различных синтетических каучуков, которые в зависимости от свойств и областей применения можно разделить на две группы: каучуки общего назначения и каучуки специального назначения. Первые используют для производства шин, разнообразных резиновых технических и других изделий. Каучуки специального назначения применяют для получения изделий со специфическими свойствами — маслостойкостью, стойкостью к агрессивным средам, воздействию низких и высоких температур и т. д.

Важно отметить, что производство синтетических каучуков значительно превосходит по объему производство натурального каучука (см. гл. 4). Синтетические каучуки более стандартны и однородны, их производство опирается на мощную сырьевую базу современной химической и нефтехимической промышленности, экономичность их производства возрастает. Важнейшими среди каучуков общего назначения являются стереорегулярные. Их производство и применение растут наиболее быстрыми темпами (см. гл. 4). Быстро увеличивается также объем производства каучуков специального назначения. Поскольку после реализации промышленного производства стереорегулярных полиизопрена и полибутадиена ассортимент эластомеров массового применения остается достаточно стабильным, то возрастает значение работ по химической и физической модификации выпускаемых промышленных синтетических каучуков с целью дальнейшего повышения их качества.

Химические реакции и превращения каучуков интенсивно исследовались как на примере натурального, так и различных син-

тетических эластомеров. На разных этапах развития химии каучуков были изучены реакции непредельных эластомеров с галогенами (Р. Пуммерер, М. Трусье), хлоридом водорода (М. Гордон, О. Н. Беляцкая), водородом (Г. Штаудингер, А. И. Якубчик), малеиновым ангидридом (Ж. ле Бра), исследованы изомерные превращения — циклизация и изомеризация (Г. Блюмфельд, Дж. Каннин, Б. А. Догадкин, И. А. Туторский). В последние годы интенсивно развивались работы по изучению взаимодействия ненасыщенных эластомеров с аминосоединениями и их комплексами с фенолами и другими соединениями (Б. А. Догадкин, И. А. Туторский, З. Смелый, А. Г. Шварц и др.). На основе изучения механизма подобных реакций в эластомерах в СССР разработаны эффективные модифицирующие системы для синтетических каучуков, позволяющие резко улучшить комплекс свойств резин на их основе. Так, в результате изучения реакций каучуков с нитрозоаминами и изоцианатами был разработан и внедрен в промышленность метод получения модифицированного синтетического полиизопрена, по основным свойствам приближающегося к натуральному каучуку (В. А. Кроль, И. В. Гармонов и др.), а также появилась возможность модификации свойств натурального каучука (Дж. Барнард, М. Портер и др.).

Изучение взаимодействия эластомеров с молекулярным кислородом, озоном и рядом других агрессивных соединений привело к решению важной проблемы защиты каучуков и резин при старении и утомлении (Е. Фармер, Дж. Шелтон, Н. М. Эмануэль, А. С. Кузьминский, К. Б. Пиотровский, З. Н. Тарасова).

Много исследований посвящено химическим реакциям, приводящим к сшиванию (вулканизации) эластомеров. Открытие процесса вулканизации* в 1839 г. (Ч. Гудьир) послужило мощным толчком для развития резиновой промышленности: если ко времени его открытия мировое потребление каучука составляло лишь 388 т, то к 1979 г. оно возросло до 10 млн. т.

На начальных этапах исследований химизма вулканизации были развиты химическая (К. Вебер, 1892 г.) и адсорбционная (В. Оствальд, 1910 г. и Б. В. Бызов, 1918 г.) теории вулканизации. В дальнейшем различными исследователями (Ф. Гофманн, К. Готлоб, И. И. Остромысленский и др.) были предложены ныне широко распространенные ускорители и активаторы вулканизации каучука серой, а также ряд несерных вулканизующих веществ.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, касающийся различных аспектов процесса вулканизации: исследования связи структуры вулканизационной сетки со свойствами резин, закономерностей реакций с каучуками отдельных компонентов вулканизующих систем (серы, ускорителей, ак-

* Термин «вулканизация» быстро укоренился в технической литературе, хотя он и имеет чисто символический смысл (Вулкан у римлян — бог огня, а вулканизация была открыта при нагревании каучука с серой, являющейся сильно экзотермической реакцией).

тиваторов и др.), их взаимодействия друг с другом и активации в условиях вулканизации при формировании сетчатых структур в эластомерах. Рассмотрение этих вопросов содержится в трудах советских (Г. А. Блох, И. Т. Гридунов, Б. А. Догадкин, Б. А. Долгоплоск, А. А. Донцов, Н. Д. Захаров, П. И. Зубов, Б. К. Кармин, З. Н. Тарасова, М. С. Фельдштейн, А. Г. Шварц, В. А. Шершнев, В. Г. Эпштейн и др.) и зарубежных (Л. Бейтмен, А. Гиллер, В. Гофманн, А. Коран, Д. Крейг, Л. А. Тобольский, В. Шееле и др.) исследователей.

В основе современных представлений о строении вулканизатов лежит теория К. Мейера, Е. Фармера и Б. А. Догадкина, согласно которой при реакции агента вулканизации с каучуком возникают химические связи — «мостики», соединяющие молекулы каучука с образованием характерной для вулканизата редкосетчатой пространственной структуры.

Среди большого числа работ, посвященных изучению физических и механических свойств каучуков и резин, следует отметить ряд фундаментальных исследований советских (А. П. Александров, Г. М. Бартенев, В. Е. Гуль, В. Ф. Евстратов, С. Н. Журков, В. А. Каргин, В. Н. Кулезнев, Ю. С. Лазуркин, Ю. С. Липатов, А. И. Лукомская, Г. А. Патрикеев, М. М. Резниковский, Г. Л. Слонимский и др.) и зарубежных (Т. Алфрей, Э. Гут, Г. Джемс, Д. Джи, В. Кун, Г. Марк, Дж. Марк, Л. Трилор, Ф. Уолл, П. Флори и др.) ученых.

Даже краткий перечень приведенных выше основных достижений химии эластомеров показывает ее фундаментальное значение для народного хозяйства.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

Глава 1

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Натуральный каучук (НК) является типичным представителем эластомеров. Долгое время он был единственным техническим продуктом, из которого изготовлялись материалы и изделия, отличавшиеся высокой эластичностью: шины, амортизаторы, рукава, ремни, баллоны, прорезиненные ткани, обувь и др. Несмотря на быстрый рост производства синтетических эластомеров, натуральный каучук и в настоящее время является одним из важнейших высокоэластичных материалов.

1.1. ИСТОЧНИКИ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Натуральный каучук — продукт растительного происхождения. Растения, в которых содержится каучук, весьма распространены в природе в основном в условиях тропического климата.

Бразильская гевея — дерево, из которого добывается почти весь поступающий на мировой рынок натуральный каучук. В диком состоянии бразильская гевея произрастает в бассейне реки Амазонки. Это — мощное растение, достигающее 30 м в высоту и 2,5 м в обхвате. Каучук содержится в составе млечного сока (латекса), наполняющего систему сосудов в коре ствола растения. Млечный сок гевеи представляет собой полидисперсную и многокомпонентную систему. В состав его помимо каучука и воды входят белки (в том числе характерный для гевеи белок в кристаллической форме — гевеин), липиды, нуклеотиды, углеводы, смолы, минеральные вещества и т. д. Каучук в латексе находится в виде круглых или грушевидных частиц — глобул диаметром от 15 нм до 3 мкм (рис. 1.1).

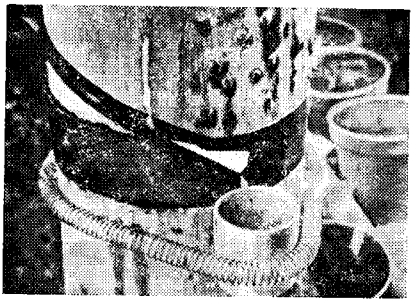
Давление в сосудах (млечниках), достигающее 1 МПа, обусловливает истечение млечного сока при надрезах (подсочке) дерева сначала отдельными каплями, а затем непрерывной струйкой. Через 1—2 ч давление в тканях, окружающих млечники, уменьшается, истечение прекращается, и надрез закрывается пленкой скоагулировавшего латекса. Из одного надреза взрослого дерева вытекает 70—80 мл латекса, что составляет 1—2% общего количества млечного сока в дереве (рис. 1.2).

Латекс, вытекающий из коры при подсочке, представляет собой довольно густую белую или слабоокрашенную жидкость. Содержание каучука в ней колеблется от 2 до 45%. Подсочка дерева, растущего в диких условиях, позволяет получать в среднем 20 г каучука в день.

В конце XIX века начала ощущаться нехватка каучука, добывавшегося из дикорастущих деревьев гевеи в Южной Америке. В 1870 г. семена бразильской гевеи были вывезены англичанами и посажены в ботаническом саду близ Лондона. Затем саженцы были перевезены в Юго-Восточную Азию (нынешняя Малайзия и другие районы), и началось плантационное разведение этого ценного дерева. К концу первого десятилетия XX века на этих плантациях было произведено уже больше каучука, чем в Бразилии, а к 1920 г. они давали 90% всего мирового производства НК. Общий объем его выпуска составлял в то время 400 тыс. т в год, в 1970 г. выпуск превысил 2 млн. т в год, в 1976 г. — 3,6 млн. т.

Многолетние наблюдения показывают, что при надлежащем уходе дерево не страдает от подсочки. В 50-е годы были разработаны методы стимулирования, повышающие продуктивность деревьев. Так, установлено [1], что при снятии наружных омертвелых слоев коры с последующим смазыванием пальмовым маслом выход латекса существенно повышается. Предполагается, что этот эффект вызывается действием ростовых гормонов, содержащихся в масле. Аналогичное явление наблюдается [2], если смазывание производить растворами 2,4-дихлорфеноксиуксусной или 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислот, которые известны как стимуляторы роста [4]. Наконец, заметное увеличение продуктивности наблюдается, если место подсочки обрабатывать антибиотиками. В этом случае, по-видимому, затормаживается действие ферментов, вызывающих коагуляцию латекса при выходе его из млечных сосудов [3].

Посадка лучших селекционных форм, применение фосфорных удобрений, рациональная подсочка и другие меры привели к тому, что новые плантации бразильской гевеи в настоящее время



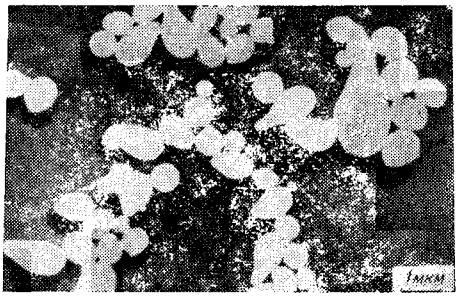


Рис. 1.1. Подсочка дерева бразильской гевеи для получения латекса натурального каучука.

Рис. 1.2. Глобулы латекса старых деревьев бразильской гевеи.

дают 2500 кг/га каучука в год (вместо 400—500 кг/га на старых насаждениях), а с применением новых стимуляторов — до 3500—4500 кг/га в год [5—7].

Кок-сагыз и тау-сагыз. В тридцатых годах советскими научными учреждениями были предприняты работы по изысканию каучуконосных растений и по выяснению возможностей их культивирования для получения технического натурального каучука. Выяснилось, что наиболее перспективными в этом отношении являются кок-сагыз и тау-сагыз.

Кок-сагыз — один из видов одуванчика. Это многолетнее травянистое растение произрастает в Казахстане, на отрогах Тянь-Шаня. Кок-сагыз обладает довольно развитым стержневым корнем — до 2 м длиной, в млечниках которого содержится каучуковый латекс.

В однолетнем корне кок-сагыза (в сухом состоянии) содержится 7,6% каучука (хлороформенный экстракт), 35,9% растворимых углеводов (главным образом инулина), 25% смолы, 54% — некаучуковых компонентов (лигнина, белков, клетчатки и пр.). В результате селекционных работ были выведены новые формы кок-сагыза, содержание каучука в которых достигает 23% (в пересчете на воздушно-сухую массу корня).

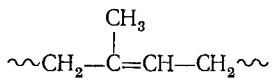
Тау-сагыз в естественных условиях произрастает в горах Кара-Тау (Казахстан). Тау-сагыз содержит каучук в корнях, главным образом в виде тяжей, расположенных радиальными рядами. При разрыве корня каучук обнаруживается в виде желтоватых эластичных нитей. Эти нити содержат 90% каучукового углеводорода и около 10% смол.

По физико-химическим свойствам (строению, вязкости, молекулярной массе) каучук советских корневых каучуконосов сходен с каучуком бразильской гевеи. Это явилось основанием для развертывания селекционных агрономических и технологических работ, направленных на использование кок-сагыза и тау-сагыза в качестве источника для промышленного получения натурального каучука.

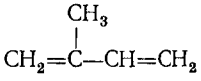
Однако эти работы потеряли свою актуальность, когда были найдены способы синтеза *цис*-изопренового каучука, по своему строению и физико-химическим свойствам почти идентичного натуральному каучуку.

1.2. ОБРАЗОВАНИЕ КАУЧУКА В РАСТЕНИИ

Натуральный каучук является соединением, молекула которого состоит из большого числа связанных между собой изопентеновых групп:



Следовательно, его можно рассматривать как полимер изопрена

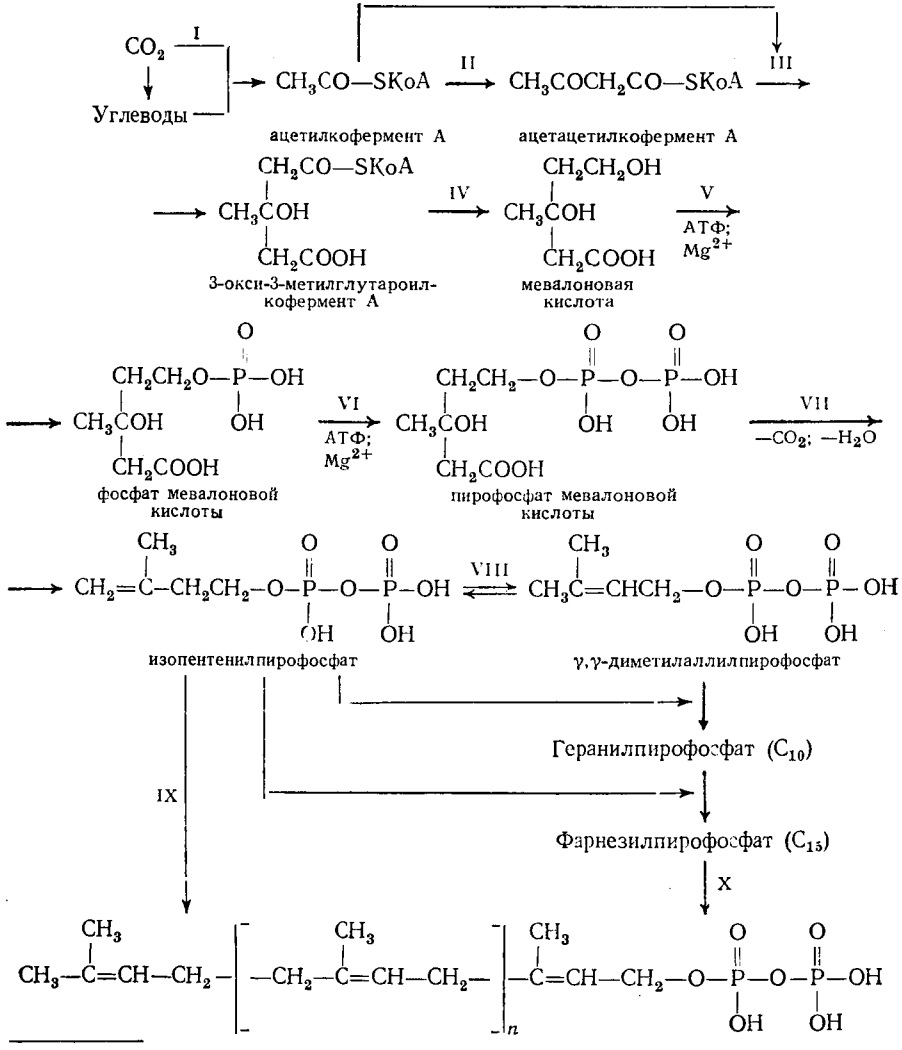


Однако предположение, что в растении каучук образуется путем полимеризации изопрена, было отвергнуто, так как в каучуконосных растениях не был обнаружен свободный изопрен.

В настоящее время считают, что образование свойственной каучуку изопентеновой группы — это промежуточная стадия многоста-

дийного биохимического процесса, конечным продуктом которого является каучук. Этот процесс протекает с участием активных катализаторов — ферментов.

Основные стадии этого процесса удалось установить с помощью метода меченых атомов и хроматографического анализа. В частности, было показано, что если в свежий латекс, полученный из молодых побегов бразильской гевеи, вводить уксуснокислый натрий, меченный радиоактивным углеродом ^{14}C, то в латексе образуется радиоактивный каучук. Аналогичным образом установлено участие в синтезе каучука других промежуточных соединений. В результате проведенных исследований была предложена схема* образования каучука в растении [3, 4]:



* Кофермент А — производное β-меркаптоэтиламида пантотеновой кислоты с аденозин-3,5-фосфатом.

Достоверность отдельных стадий предлагаемой схемы образования каучука в растении неодинакова. Необходимо также иметь в виду, что синтез каучука является лишь частью различных биохимических процессов, связанных между собой. Вещества, образующиеся в живой ткани растения, могут влиять на синтез каучука по-разному. Например, наблюдается обратная зависимость между количествами каучука и образующейся одновременно малоновой кислоты. Эта зависимость объясняется не только тем, что оба соединения имеют одного предшественника — уксусную кислоту, а также и тем, что малоновая кислота на определенной стадии подавляет реакции синтеза каучука.

В этой схеме стадии, приводящие к появлению собственно каучука (стадии IX, X), протекают с измеримой скоростью, вследствие чего размер молекул каучука зависит от продолжительности процесса. Влияние условий и продолжительности биосинтеза на молекулярную массу каучука отмечалось неоднократно [4].

1.3. НАТУРАЛЬНЫЙ ЛАТЕКС

В промышленности латекс используют для получения технических видов НК и в качестве самостоятельного продукта для непосредственного изготовления из него различных изделий. Техническое применение латекса возрастает с каждым годом. Если в 1922 г. мировое потребление латекса составляло всего лишь 420 т, то в 1978 г. оно достигло 281 тыс. т. Темп потребления натурального латекса стал снижаться, когда появились промышленные синтетические латексы (хлоропреновый, бутадиен-стирольный и др.).

Латекс применяется вместо резиновых клеев — растворов каучука в бензине или бензоле. Замена клеев латексом помимо экономии растворителя устраняет пожарную опасность производства, улучшает условия труда, а иногда повышает и качество изделий. Кроме того, из латекса изготовляют разнообразные технические и бытовые резиновые изделия [3, 4].

Состав латекса колеблется в зависимости от возраста дерева, условий произрастания, времени подсочки, погоды и т. д. Ниже приводятся данные анализа состава латекса (в %):

Вода . . .	52,30—60,00	Смолы . . .	1,65—3,40
Каучук . .	33,99—37,30	Сахара . . .	1,50—4,20
Белки . . .	2,03—2,70	Зола . . .	0,20—0,70

1.3.1. Состав латекса

Как уже отмечалось, латекс представляет собой водную дисперсию каучука. Размеры глобул неодинаковы, и это означает, что латекс принадлежит к полидисперсным системам. Большинство глобул имеет диаметр от 3 до 0,04 мкм, но возможны глобулы и меньшего размера. Кривая распределения микроскопически видимых частиц латекса представлена на рис. 1.3; их средний размер примерно равен 1,5 мкм. Если же принять во внимание и ультрамикроскопические частицы, то средний размер глобул составляет 0,17—0,26 мкм. На долю микроскопически видимых частиц с диаметром не менее 0,5 мкм приходится всего около 18% всех частиц, но масса их составляет около 90% всей массы каучука. Бо́льшая часть глобул лежит за пределами микроскопической видимости

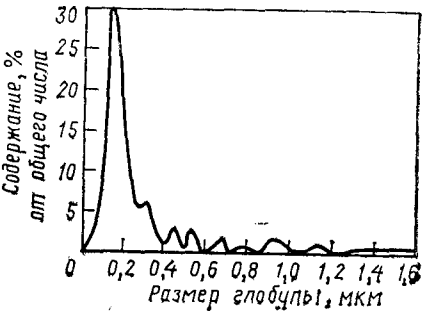


Рис. 1.3. Кривая распределения микроскопически видимых глобул латекса по размерам (диаметру).

(диаметр не более 0,2 мкм), однако по массе они составляют только 10—18%. Такое распределение глобул по размеру и количеству существенным образом сказывается на физико-химических и технологических свойствах латекса.

По данным Лангленда, в 1 г 35%-ного латекса содержится $6{,}4 \times 10^{12}$ частиц каучука. Все частицы находятся в броуновском движении, перемещаясь в пространстве со средней скоростью 12 мкм/с.

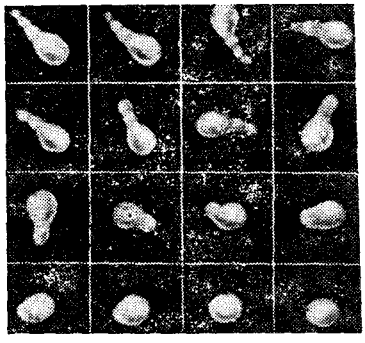
Как показали исследования Фрейндлиха и Хаузера, глобулы латекса микроскопических размеров имеют сложное строение. Наружный слой их состоит из белков, липидов, жирных кислот и других поверхностно-активных веществ, содержащихся в латексе. Следующий слой состоит из твердого эластичного каучука. Наконец, внутренняя часть глобулы — основная ее масса — представляет собой также каучуковый углеводород, по консистенции напоминающий очень вязкую жидкость.

Переход от текучего содержимого внутренней части глобулы к эластичному каучуку второго слоя происходит постепенно. Различие между тем и другим, по-видимому, заключается в степени полимеризации каучукового углеводорода или, возможно, даже в некоторых особенностях молекулярной структуры. Текучее содержимое глобул состоит главным образом из растворимого золь-каучука, а эластичный слой — из гель-каучука.

Наличие в глобулах латекса золь-каучука обусловливает возможность слияния отдельных глобул в более крупные частицы (рис. 1.4). Процесс слияния частиц не следует смешивать с описываемым ниже явлением коагуляции латекса.

На электронно-микроскопических снимках частиц (рис. 1.5) виден поверхностный слой, обладающий большей оптической плотностью, чем каучук. Как и в случае крупных частиц, этот слой состоит главным образом из белков и липидов. Поверхностный слой глобулы имеет большое значение, обусловливая стойкость латекса как дисперсной системы.

Как видно из приведенных выше данных, латекс содержит от 6 до 11% некаучуковых веществ. Некоторые из них образуют в водной среде латекса истинные растворы (минеральные соли, сахара), другие растворены коллоидно (белки, соли жирных кислот и др.), а также в известной мере адсорбируются поверхностью глобул. Таким образом, латекс является многокомпонентной и полидисперсной системой.



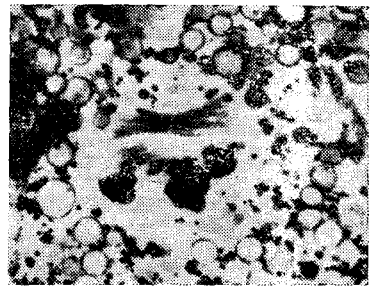


Рис. 1.4. Слияние глобул латекса в процессе их агрегации.

Рис. 1.5. Электронно-микроскопический снимок среза мелких глобул латекса, фиксированных в эпоксидной смоле (×32 000).

Белки. Главная масса белков латекса относится к глютелинам, коагулирующим под влиянием кислот. Кроме того, обнаружены глобулины и альбумины, в частности α-глобулин и гевеин. Белки имеют большое значение в химии и технологии латекса и каучука. Прежде всего, они обеспечивают (наряду с другими веществами) устойчивость латекса как дисперсной системы. Белковая поверхностная оболочка глобул латекса в известной мере предохраняет каучук от окисления. Наконец, продукты распада белков, содержащие аминогруппы, играют роль естественных ускорителей вулканизации и антиоксидантов.

Смолы. Этим термином обычно обозначаются вещества, переходящие в ацетоновый экстракт. В состав смол входят: жирные кислоты — пальмитиновая, стеариновая, левулиновая и их эфиры; лецитин — сложное жироподобное вещество, относящееся к группе фосфолипидов; фитостерины и другие вещества. Подобно белкам, они играют важную роль в химии и технологии латекса. Те из них, которые относятся к классу поверхностно-активных веществ, в частности лецитин и жирные кислоты, находясь на поверхности глобул, обеспечивают устойчивость латекса как дисперсной системы. Они же способствуют смешению каучука с ингредиентами и наполнителями типа технического углерода (сажи). Стерины предохраняют каучук от окисления.

Минеральные вещества. Калий, кальций и магний связаны с кислотными остатками минеральных (серной, фосфорной, хлористоводородной) или же органических кислот. Бо́льшая часть этих солей находится в водной среде (серуме) латекса в виде истинного или коллоидного раствора. Часть их адсорбирована поверхностью глобул латекса. Ряд элементов (Mg, Fe) входит в состав сложных органических соединений, находящихся в латексе.

Содержание минеральных веществ при хранении консервированного аммиаком латекса существенно уменьшается благодаря выделению нерастворимых оксидов и солей, в частности магнийаммонийевой соли фосфорной кислоты.

1.3.2. Физические свойства латекса

Плотность каучука принимается равной 914 кг/м^3, а серума (водной среды латекса) — 1020 кг/м^3. При среднем содержании каучука в латексе около 35% плотность его колеблется в пределах от 974 до 980 кг/м^3.

Вязкость. Как правило, латекс молодых деревьев обладает большей вязкостью по сравнению с латексом старых деревьев.

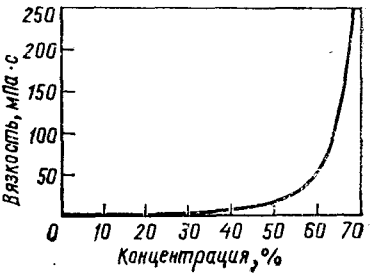


Рис. 1.6. Зависимость вязкости латекса от его концентрации.

При увеличении концентрации латекса его вязкость возрастает вначале медленно, а, начиная с концентрации 50—60%, значительно быстрее (рис. 1.6). Латекс концентрацией 65—75% представляет собой густую пасту. При концентрации не менее 50% наблюдается отклонение от линейной (ньютоновской) зависимости скорости истечения от напряжения сдвига. Иначе говоря, концентраты латекса обладают структурной вязкостью. Тиксотропные свойства латекса объясняются взаимодействием глобул, поверхность которых покрыта сольватированным слоем.

Вязкость латекса сильно зависит от его pH. Прибавление аммиака заметно снижает вязкость. Гидроксиды калия и натрия влияют на вязкость в меньшей степени. Это связано с воздействием щелочей на процессы сольватации и растворимость защитных веществ в латексе. Кроме того, в присутствии аммиака происходит осаждение щелочноземельных металлов (Ca, Mg), содержащихся в латексе, и образование более растворимых аммониевых солей жирных кислот и других веществ, находящихся как в серуме, так и в адсорбционной оболочке глобул.

Поверхностное натяжение. Одним из преимуществ латекса перед растворами каучука является его способность смачивать гидрофильные поверхности (кожу, ткань и т. д.). Поскольку латекс содержит большое количество поверхностно-активных веществ (жирных кислот, белков и т. д.), то поверхностное натяжение его значительно ниже, чем воды. Для свежего латекса оно составляет $38 \cdot 10^{-3}$—$40 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Смачивающая и пропитывающая способность латекса обычно возрастает с понижением его поверхностного натяжения. Последнее снижают добавлением аммиака.

Заряд глобул. Благодаря наличию поверхностного слоя, состоящего в основном из белков и липидов, глобулы имеют электрический заряд, величина и знак которого зависят от реакции среды и характера диссоциации протеиновой части поверхностного слоя.

Свежий латекс обладает слегка щелочной реакцией (pH=7,2); глобулы заряжены отрицательно. Электрокинетический потенциал глобул равен 35—40 мВ и линейно возрастает с повышением pH. Изоэлектрическая точка лежит при pH 3—5. Перезарядка глобул латекса производится введением в него так называемых катионных мыл, например цетилпиридинийбромида.

1.3.3. Коагуляция латекса и его консервирование

Самопроизводная коагуляция. Устойчивость латекса как дисперсной системы определяют два основных фактора: наличие у глобул защитной оболочки и отрицательного заряда. При изме-

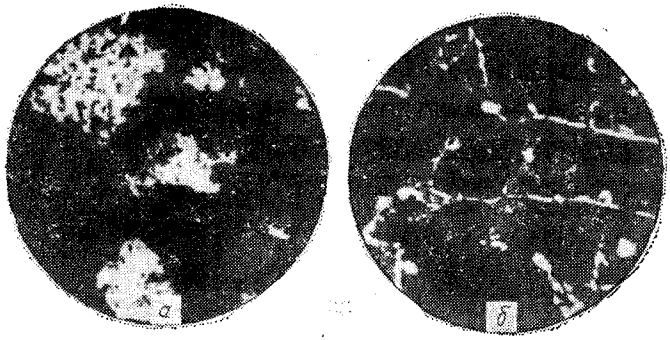


Рис. 1.7. Агрегаты глобул (*а*) и нити коагулята (*б*) латекса.

нении pH латекса от 7,2 до 6,6—6,9 он начинает коагулировать: бóльшая часть каучука собирается в виде плотного сгустка, всплывающего на поверхность серума.

В этом процессе самопроизвольной коагуляции вначале отдельные глобулы собираются в агрегаты (рис. 1.7, *а*). Вследствие меньшей плотности каучука по сравнению с серумом агрегаты всплывают на поверхность, происходит явление, напоминающее образование в молоке сливок. Оно в известной степени обратимо: в результате энергичного механического воздействия агрегаты разрушаются, и глобулы вновь равномерно распределяются по массе серума. Образовавшиеся агрегаты соединяются затем в нити и уплотняются, возникает своеобразная сетчатая структура коагулята (рис. 1.7, *б*). Эта стадия коагуляции уже необратима. Наконец, отдельные нити собираются в плотный комок коагулята; серум с течением времени делается прозрачным, и процесс коагуляции заканчивается.

Самопроизвольная коагуляция латекса связана с действием ферментов, содержащихся в самом латексе или образующихся в результате жизнедеятельности микроорганизмов, поскольку стерилированный латекс сохраняется значительно дольше. По-видимому, под действием ферментов в результате окисления углеводов образуются кислоты, в частности уксусная, молочная и лимонная. Увеличение концентрации водородных ионов в серуме снижает заряд глобул, в результате чего усиливается коагулирующее действие ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. Вместе с тем ферменты вызывают денатурацию белков, проявляющуюся в понижении их растворимости (действие коагулазы). Все это в совокупности приводит к стабилизации системы, и она коагулирует.

Консервирование латекса. Чтобы предотвратить самопроизвольную коагуляцию, к латексу прибавляют около 0,5% аммиака. При этом pH латекса увеличивается приблизительно до 10 и создается среда, в которой прекращается жизнедеятельность микроорганизмов и действие ферментов. Латекс, консервированный аммиаком, может храниться в течение нескольких лет.

Помимо описанного предложены и другие способы консервирования латекса, в частности консервирование путем прибавления к латексу формальдегида, буры, бисульфита натрия, фенола и его

производных (пентахлорфенолята натрия, 2-хлор-5-метилфенола, 2,4,6-трихлорфенола, *п*-хлор-*м*-ксиленола и др.).

Хорошими консервирующими средствами являются некоторые ускорители вулканизации, например цинковая соль меркаптобензотиазола и диэтилдитиокарбамат цинка.

Коагуляция латекса электролитами. Процесс, аналогичный самопроизвольной коагуляции латекса, может быть вызван прибавлением к нему электролитов — кислот и солей. Этот способ применяется при получении плантационных сортов каучука.

Глобулы латекса заряжены отрицательно, и поэтому коагулянтом является катион электролита. Если самопроизвольная коагуляция наступает в момент, когда pH становится равным 6,6—6,9, то коагуляция при действии минеральных и органических веществ происходит при pH, равном 4,4—4,9, т. е. при значении, характерном для изоэлектрической точки белков. Это свидетельствует о важной роли белков в процессах стабилизации и коагуляции латекса. При получении плантационных каучуков коагуляцию проводят муравьиной, щавелевой или уксусной кислотами.

Коагуляция под влиянием физических воздействий происходит в результате денатурации и других необратимых изменений веществ защитной оболочки глобул латекса. К этим воздействиям прежде всего относятся замораживание и нагревание, а также энергичное перемешивание латекса. В последнем случае коагуляция вызывается тем, что защитные вещества теряют растворимость, попадая в поверхностные пленки образующейся пены. При сильном разбавлении латекса защитные вещества десорбируются с поверхности глобул, в результате чего латекс астабилизуется и флокулирует.

1.3.4. Концентрирование латекса

Для промышленного применения латекса потребовалась также разработка приемов его концентрирования. Несмотря на видимую простоту, эта задача была разрешена сравнительно недавно — в двадцатых годах текущего столетия. В настоящее время описано несколько способов концентрирования латекса [4, 5]. Наибольшее применение получило концентрирование центрифугированием. Свойства концентрированных латексов приведены в табл. 1.1.

Центрифугирование. Различие в плотности глобул (914 кг/м^3) и серума (1020 кг/м^3) позволяет воспользоваться центрифугированием для сгущения латекса. Для этой цели можно применять центрифуги с частотой вращения более 8000 об/мин. С помощью специальных сепараторов для непрерывного центрифугирования удается получить концентрат латекса, содержащий около 60% сухого вещества.

Выпаривание. Концентрирование латекса путем выпаривания на практике встречает ряд затруднений. С повышением температуры до 70 °С стойкость латекса резко падает, очевидно, вследствие термической денатурации белков. На поверхности латекса при выпаривании образуется пена, в пузырьках которой на границе раздела жидкость — воздух происходит необратимая коагуляция латекса. В результате этого в концентрате оказываются твердые включения,

Таблица 1.1. Основные показатели различных концентрированных натуральных латексов и их применение

Показатели	Джатекс, соктекс, понотекс	Ревертекс St	Ревертекс Т	МАР-ДМ—1135Х
Метод концентрирования	Центрифугирование	Выпаривание, стабилизация защитным коллоидом	Выпаривание, стабилизация аммиаком	Отстаивание
Содержание, %				
сухого вещества	60—62	73—75	62	64
каучука	59—60,5	65—68	60	62
Содержание некаучуковых составляющих в расчете на сухое вещество, %				
зола	0,2—0,4	3,9—5,5	3,9—5,5	—
ацетоновый экстракт	1,5—3	6	6	—
водный экстракт	1,0—2,3	10,5—11,5	10,5—11,5	—
pH	9,5—10,8	10	9—10	—
Поверхностное натяжение, 10^3 Н/м	33—35	—	33—36	—
Размер частиц, нм	500—600	700—800	700—800	—
Вязкость, мПа·с	40—60	1000—3000	80—150	50
Применение	Губчатые и маканые изделия	Губчатые изделия, обработка тканей, связующие для нетканых материалов	Маканые и формовые изделия	Нити

которые ухудшают свойства изделий. Описаны различные приемы для устранения этих нежелательных явлений (ревертекс-процесс, выпаривание в аппаратах турбулентно-пленочного типа и др.).

Отстаивание. Метод отстаивания приобрел практическое значение после того, как было установлено, что процесс ускоряется при добавлении таких веществ, как трагант, желатина, экстракт исландского мха, альгинат натрия. Путем отстаивания можно получить концентрат с содержанием до 60% сухого вещества. Этот концентрат содержит меньшее количество растворимых в воде веществ, чем исходный латекс, так как они частично остаются в нижнем слое (сыворотке). Для увеличения устойчивости к концентрату добавляют щелочные стабилизирующие вещества.

Электродекантация и фильтрование. Описанные выше способы концентрирования латекса нашли широкое промышленное применение. Наряду с ними описаны новые способы — электродекантация и фильтрование. Они основаны на применении диафрагм, способных задерживать глобулы латекса и пропускать серум. При электродекантации перемещение глобул латекса осуществляется в результате приложения к диафрагмам электрического напряжения. Латекс, сгущаемый в анодном пространстве, периодически удаляется при достижении необходимой концентрации (около 60%).

1.4. СТРОЕНИЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Каучук, выделенный из млечного сока растения, содержит примеси. Его очистку производят путем избирательного растворения и фракционированного осаждения. Наилучшие результаты дости-

гают обработкой латекса протолитическими ферментами для гидролиза и удаления белков с поверхности глобул латекса. После такой обработки латекс центрифугируют; при этом некаучуковые вещества собираются главным образом в серуме. Освобожденный от серума коагулят экстрагируют ацетоном или спиртом и переосаждают из раствора в бензоле спиртом. Очищенный каучук представляет собой прозрачный эластичный материал с содержанием азота не более 0,005%.

1.4.1. Каучук — полимер изопрена

Состав очищенного каучука (по данным элементного анализа) соответствует эмпирической формуле C_5H_8. Однако этой формулы недостаточно для молекулярной характеристики каучука. И молекулярная масса, и характер физико-химических свойств каучука, в частности его эластичность, затрудненность кристаллизации, неопределенность ряда физических констант, коллоидный характер его растворов,— все это указывает на большой размер молекул каучука и сложность их строения.

Первые сведения относительно молекулярного строения каучука были получены из опытов по его термическому разложению. Если очищенный каучук нагревать на воздухе, то при температуре около 120 °С он становится мягким, а при дальнейшем повышении температуры переходит в коричневую смолоподобную жидкость, которая, охладившись, уже не способна возвращаться в первоначальное твердое и эластичное состояние. При 250 °С начинается разложение каучука с выделением летучих продуктов. Сконденсировав эти продукты, легко убедиться, что они образуют весьма сложную смесь, отдельные фракции которой кипят в интервале от 18 до 300 °С. Среди этих фракций всегда в том или ином количестве содержится изопрен. При температуре разложения около 750 °С и давлении 1330 Па содержание изопрена в продуктах термического разложения каучука достигает 60% от исходного.

В 1879 г. Бушарда обнаружил, что в присутствии концентрированной соляной кислоты жидкий изопрен (т. кип. 34,08 °С) превращается в массу, которая после отгонки неизменившейся части образует твердое тело, «обладающее эластичностью и другими свойствами самого каучука». Превращение изопрена в каучукоподобный продукт протекает без поглощения или выделения каких-либо веществ. Поэтому можно полагать, что в этом случае имеет место процесс полимеризации, а каучук можно рассматривать как полимер изопрена.

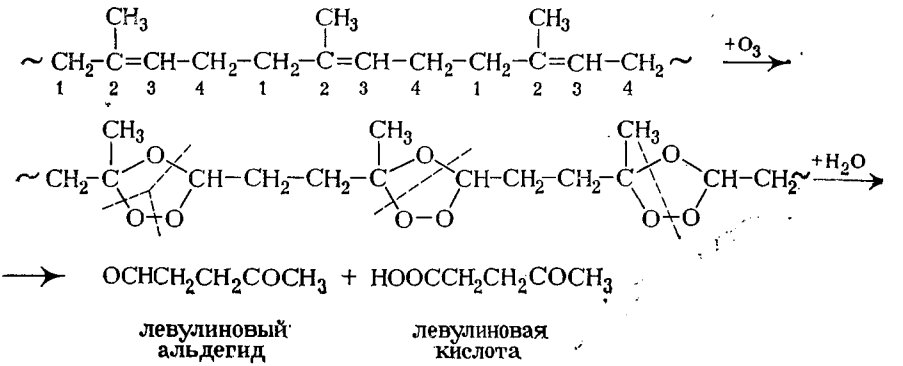
Непосредственные данные о химическом строении натурального каучука впервые были получены в исследованиях Гарриеса. Для изучения строения каучука Гарриес использовал разработанный им метод озонирования ненасыщенных соединений.

Озон обладает способностью присоединяться к олефинам по месту двойной связи, образуя озониды, которые весьма неустойчивы

и самопроизвольно или под влиянием разнообразных реагентов, в частности воды, распадаются с разрывом молекулярной цепи в месте присоединения озона, т. е. по месту двойных связей. При этом образуются карбоновые кислоты, альдегиды или кетоны (если у углеродного атома при двойной связи была боковая алкильная группа).

Преобладание в продуктах разложения озонида каучука левулиновой кислоты, левулинового альдегида и пероксида левулинового альдегида привело Гарриеса к заключению о том, что основным элементом молекулы каучука являются изопентеновые группы (см. с. 16).

Однако из озонида каучука можно получить одни и те же вещества (левулиновые производные) как циклической структуры, так и линейной [цепной полимер, в котором изопреновые группировки соединены так, что четвертый атом углерода каждой группировки связан с первым атомом углерода последующей группировки (полимер типа 1, 4)]:

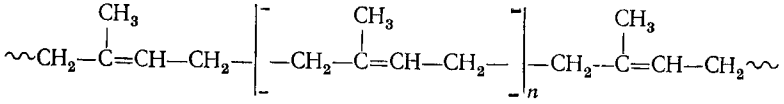


Таким образом, образование из озонида каучука левулиновых производных еще не является доказательством линейного или циклического строения молекулы натурального каучука. Однако в случае любого линейного полимера при распаде озонида должны получаться наряду с левулиновыми производными еще и другие вещества, образующиеся из концевых групп молекулярной цепи. Гарриес не обнаружил других продуктов распада в своих опытах и высказал гипотезу о циклическом строении каучука.

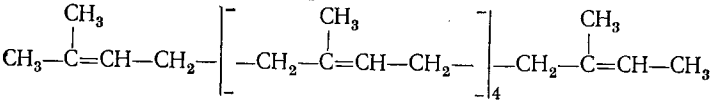
В более поздних и технически более совершенных опытах были получены вещества, образование которых соответствует наличию концевых групп в макромолекулах линейного полимера. Так, Пуммереру удалось наряду с левулиновыми соединениями обнаружить уксусную кислоту и альдегид (до 2% масс. от углеродного скелета каучука), янтарную кислоту (0,5—0,8%), диоксид углерода и муравьиную кислоту (1—2%), а также метилглиоксаль (0,4%). Эти вещества можно рассматривать как продукты, образовавшиеся из концевых групп линейных молекул каучука. В частности, наличие

уксусной кислоты и ацетальдегида находится в согласии с молекулярной структурой, соответствующей рассмотренному ранее механизму образования каучука в растении.

Определение молекулярной массы каучука и других структурных характеристик свидетельствует о том, что молекулы каучука очень велики. Вследствие этого содержание в продуктах разложения озонидов веществ, образующихся из концевых групп, мало по сравнению с содержанием левулиновых производных, образующихся из всех изопентеновых групп. Аналитическими методами часто трудно обнаружить и установить с необходимой достоверностью строение концевых групп. По этой причине структурная формула линейного полимера обычно описывает его основную часть, состоящую из повторяющихся изопентеновых группировок. Для натурального каучука, по данным озонирования, она имеет следующий вид:

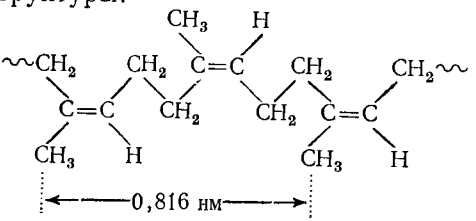


Такое строение молекул натурального каучука подтверждается спектральными исследованиями. Ультрафиолетовый спектр поглощения натурального каучука в области 200—250 нм подобен спектру сквалена — линейного изопреноида:



Инфракрасные спектры натурального каучука и сквалена представлены на рис. 1.8. Спектры этих соединений в общем аналогичны, что говорит о сходстве их состава и линейном строении их молекул. По интенсивности поглощения на характеристических частотах можно считать, что по крайней мере 97% изопентеновых групп в каучуке связаны в положении 1,4. Слабая полоса при 890 $см^{-1}$ указывает на наличие небольшого количества изопентеновых групп, связанных в положении 3,4. Некоторые авторы приписывают эту полосу циклическим группам в структуре каучука.

Данные рентгеновского анализа позволяют уточнить строение макромолекулы каучука в отношении расположения метиленовых групп. Период идентичности растянутого каучука в направлении растяжения составляет 0,816 нм, что более всего соответствует наличию *цис*-1,4-структуры:



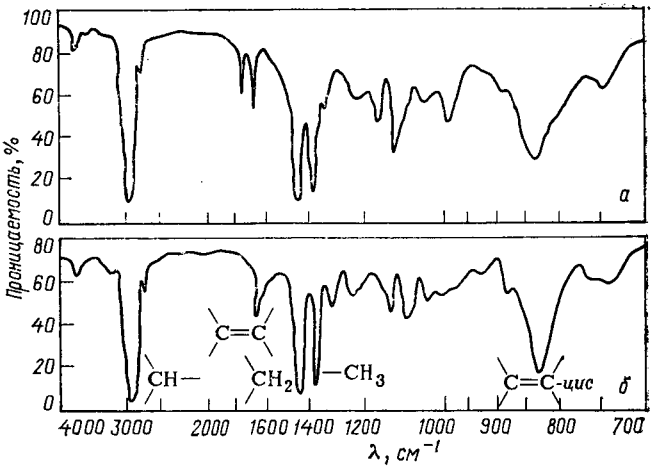
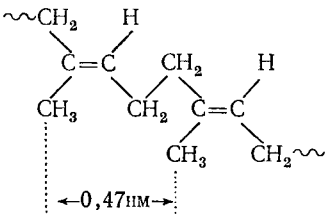


Рис. 1.8. ИК-спектры поглощения сквалена (*а*) и натурального каучука (*б*). Полосы поглощения в области 2800—3000 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям С—Н в группах CH_2 и CH_3, при 1600 $см^{-1}$ — валентным колебаниям связи С=С, при 1450 $см^{-1}$ — деформационным колебаниям С — Н в группах CH_2 и CH_3, при 840 $см^{-1}$ — внеплоскостным деформационным колебаниям С—Н в структуре $CH_3—C=CH—$.

Таким образом, натуральный каучук является *цис*-1,4-полиизопреном.

Стереоизомер каучука — гуттаперча обладает *транс*-1,4-конфигурацией. В кристаллическом состоянии она может находиться в α- и β-формах. Для β-гуттаперчи период идентичности равен 0,47 нм, что соответствует структуре



Различием в структуре молекул каучука и гуттаперчи объясняются существенные отличия физико-химических свойств этих полимеров.

Благодаря регулярному расположению изопентеновых звеньев в *цис*-1,4-положении натуральный каучук обладает низкими температурами хрупкости и стеклования (около — 70 °С). Регулярность строения натурального каучука обусловливает и его способность к кристаллизации. При комнатной температуре свежеполученный НК аморфен, но при длительном хранении (более года) в нем возникают кристаллиты. Понижение температуры ускоряет

кристаллизацию; кривая скорости кристаллизации проходит через максимум при —25 °С. Кристаллизация затрудняет переработку каучука, поэтому предварительно его подвергают декристаллизации («распарке») воздухом в специальных камерах или токами высокой частоты.

1.4.2. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение натурального каучука

В любом образце каучука содержатся молекулы различного размера, т. е. отличающиеся по значению n в формуле полиизопрена $(C_5H_8)_n$. Уже при растворении образцов каучука, не подвергнутых пластикации или химическому воздействию, обнаруживается, что только часть его (растворимая фракция, или золь-каучук) переходит в раствор; другая часть (нерастворимая фракция, или гель-каучук) способна лишь ограниченно набухать. Количественное соотношение между растворимой и нерастворимой фракциями зависит от сорта каучука, типа растворителя и условий растворения. Так, при растворении в тетрагидрофуране светлого крепа* через 48 ч золь-фракция составляет 84%, а при растворении в пропилацетате — только 28%.

Растворимая фракция состоит из линейных молекул с молекулярной массой до $9 \cdot 10^5$. Нерастворимая фракция содержит молекулы еще большего размера, а также агрегаты линейных молекул. Предполагается, что эти агрегаты возникают благодаря наличию в линейных молекулах полярных кислородсодержащих групп: гидроксильных, карбонильных и карбоксильных. В местах нахождения этих групп между полимерными цепями возникает межмолекулярное взаимодействие полярного характера, образуются поперечные и водородные связи, что и приводит к потере растворимости.

Наличие кислородных групп является следствием окисления каучука молекулярным кислородом. Этот процесс начинается в млечниках и развивается при хранении латекса на воздухе. В связи с этим содержание гель-каучука непостоянно и зависит от предыстории исследуемого образца. Если в каучуке из свежего латекса содержание нерастворимой фракции составляет 2—5%, то после 50 сут хранения на воздухе оно увеличивается до 25—30%. Вводя в латекс ингибиторы окисления (амины), можно задержать образование гель-фракции каучука.

Поскольку любой образец натурального каучука представляет собой смесь молекул различного размера, для характеристики каучука пользуются средней молекулярной массой. Средняя молекулярная масса зависит не только от фракционного состава образца, но также от методов измерения и усреднения [8—10]. Значения среднечисловой молекулярной массы $\bar{M}_n$ образца каучука сорта светлый креп, определенной методом осмо-

* Сорт натурального каучука.

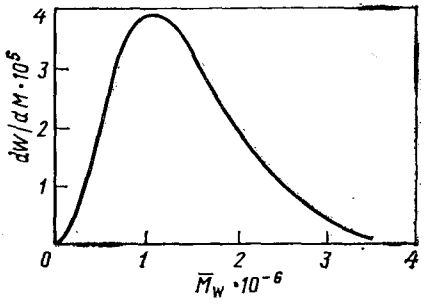


Рис. 1.9. Молекулярно-массовое распределение натурального каучука (по электронно-микроскопическим измерениям): dW/dM — массовая доля макромолекул с молекулярной массой M; $\overline{M}_w$ — среднемассовая молекулярная масса.

метрии, лежат в пределах 10^5—10^6. Среднемассовая молекулярная масса $\overline{M}_w$ того же образца, определенная по светорассеянию, составляет $1{,}85 \cdot 10^6$.

На рис. 1.9 представлена кривая молекулярно-массового распределения, построенная по данным, полученным с помощью электронного микроскопа [19]. Видно, что в образце очищенного каучука, полученного непосредственно из латекса, содержатся молекулы с молекулярной массой от $1 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^6$. Среднемассовая молекулярная масса $\overline{M}_w$ равна приблизительно $1{,}3 \cdot 10^6$, что хорошо совпадает с данными по светорассеянию.

Итак, натуральный каучук представляет собой линейный в основном *цис*-1,4-полиизопрен регулярной структуры, в котором 98% изопентеновых групп находится в 1,4-положении и 2% в положении 3,4, со среднемассовой молекулярной массой $1{,}3$—$1{,}8 \cdot 10^6$.

1.5. ТЕХНИЧЕСКИЙ НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

При получении плантационных каучуков натуральный латекс коагулируют с помощью органических кислот (уксусной или муравьиной). Латекс после сбора процеживают через сито для удаления посторонних включений и сгустков, образовавшихся в результате самопроизвольной коагуляции. Затем его разбавляют до стандартизованной концентрации 15—20% и выдерживают в больших резервуарах для удаления мельчайших включений, прошедших при фильтровании через сито. Дальнейшая обработка латекса зависит от типа изготовляемого каучука.

В соответствии с «Международным стандартом по качеству и упаковке натурального каучука» [6,7] установлено восемь международных типов НК, каждый из которых подразделяется на несколько сортов. Типы натурального каучука различаются по методу получения и составу (главным образом по степени чистоты и окисленности). Сорта определяются на основании описаний в международных стандартах, по внешнему виду и путем сравнения каучука с международными эталонными образцами или копиями. Наиболее распространенными типами НК являются рифленый смокед-шитс (RSS) и светлый креп (PCR).

Смокед-шитс. Разбавленный до 15%-ной концентрации латекс смешивают с 1%-ной уксусной или 0,5%-ной муравьиной кислотой в специальных резервуарах. Коагуляция (верхнее желатинирование) и уплотнение коагулята происходит в течение 3—4 ч. Полученные мягкие, эластичные листы промывают в проточной воде

и направляют на батарею сдвоенных вальцов, где их отжимают, уплотняют, доводят до стандартных размеров и получают характерный «вафельный» рисунок. Рифление увеличивает поверхность листа, способствуя более быстрому высушиванию и копчению каучука, а также предотвращает слипание листов в процессе дальнейшей обработки. Рифленые листы развешивают для просушки на воздухе, а затем направляют в коптильные камеры. В первые сутки в коптильных камерах осуществляется хорошая вентиляция при температуре 20—30 °С, что обеспечивает быстрое высушивание материала. Затем температуру повышают примерно до 50 °С и наполняют камеры дымом, получаемым при сжигании сырого дерева, скорлупы кокосовых орехов и т. п. В таких условиях заканчивается сушка листов, они пропитываются составными веществами дыма, которые играют роль антисептиков и стабилизаторов окисления каучука. После выгрузки из камер листы протирают для удаления копоти. В готовом виде они имеют янтарную окраску и запах копченостей.

Таким образом, в твердый каучук переходят не все составные части латекса. Часть некаучуковых составляющих латекса удаляется при коагуляции и промывке, но в каучук попадают вещества, адсорбированные из дыма.

Крепы. При получении крепов латекс коагулируют в больших резервуарах. Иногда перед коагуляцией к латексу добавляют бисульфит натрия в качестве отбеливающего и дезинфицирующего средства. Коагулят после уплотнения хорошо промывают на быстро вращающихся вальцах, из которых он выходит в виде тонких ажурных листов. Эти листы затем свальцовывают в более толстые (1—2 мм) и просушивают или на воздухе под навесом, защищающим их от прямого солнечного света, или в сушильных камерах с хорошей вентиляцией при температуре не выше 100 °С. Наиболее ценным среди крепов является светлый креп, так как он изготовляется из высококачественного латекса. Состав смокед-шитса и светлого крепа приведен ниже (в %):

	Смокед-шитс	Светлый креп
Каучук	91,0—96,0	91,0—95,0
Белки	2,18—3,50	2,37—3,76
Зола*	0,20—0,85	0,10—0,90
Ацетоновый экстракт**	1,50—4,00	2,30—3,60
Сахара	0,28—0,30	0,30—0,35
Водный экстракт	0,3—0,85	0,20—0,40
Влага	0,3—1,2	0,18—0,90

* В состав золы, который зависит от способов выделения каучука, входят соединения натрия, калия, кальция, магния, фосфора, а также следы металлов переменной валентности — железа, меди, марганца, являющихся сильными катализаторами окисления каучука.

** В ацетоновом экстракте содержатся жирные и аминокислоты, азотсодержащие и другие органические вещества, большинство из которых является противостарителями или ускорителями вулканизации.

Для применения каучука важным является стандартность его свойств. Она определяет сорт каучука, в значительной степени за-

висящий от содержания некаучуковых веществ в латексе, сохраняющихся в каучуке после коагуляции и промывки коагулята.

Улучшенная отмывка этих веществ, обеспечивающая стандартность продукта, достигается при получении каучука, когда к латексу немедленно после подсочки прибавляют формальдегид для прекращения возможных бактериальных и энзиматических процессов. Затем латекс разбавляют до стандартной концентрации и добавляют к нему такое количество муравьиной кислоты, которое вызывает (при pH=3,5) флокуляцию, т. е. образование мелких хлопьев (флокул). Флокулы после удаления серума промывают водой, промытую массу передают в отдельную емкость, где она самопроизвольно или под действием пара превращается в коагулят. Коагулят листуют на вальцах, а листы сушат в вакуум-сушилках. Подобный метод обеспечивает высокую чистоту продукта, замедляет окислительные процессы.

С 1965 г. на мировой рынок выпускается нескольких сортов так называемого стандартного малайзийского каучука (SMR) типа смокед-шитс. В 1971 г. его производство составило 25% всего производства каучука в Малайзии и его доля постоянно растет.

Среди других сортов натурального каучука общего назначения можно отметить так называемый шинный каучук, который представляет собой смесь 30% коагулюма латекса, 30% необработанного дымом листового каучука (ансмокед-шитс), 30% латекса и 10% пластификатора. Этот каучук обладает хорошими технологическими свойствами.

Кроме листового каучука выпускается также в небольших количествах каучук в виде порошка или гранул и жидкий, получаемый непосредственно из латекса. Депротеинизированный каучук выпускается для специальных изделий. Существуют также каучуки (пастообразный и твердый), которые могут быть легко редиспергированы в латекс. Ведутся работы по выпуску саже- и маслонаполненных каучуков и их смесей с полимерами или синтетическими каучуками, получаемых на стадии латекса, а также модифицированных сортов типа привитых сополимеров с виниловыми мономерами (гевеяплас МГ-30 и МГ-49), а также каучуков со свойствами термопластов. Выпускается также каучук из смеси обычного латекса и предварительно вулканизованного. Резиновые смеси на его основе хорошо обрабатываются, имеют малую усадку и хорошую поверхность после шприцевания и каландрования.

Изыскания новых способов переработки латекса в каучук продолжаются. Большинство исследований направлено на то, чтобы свести к минимуму потери некаучуковых составных частей латекса при коагуляции с целью увеличения выхода технического каучука и улучшения его технологических свойств [11].

Вулканизацию натурального каучука обычно проводят в присутствии серы и ускорителей (см. гл. 11), но возможны и другие методы вулканизации, описанные в ч. III. Вследствие различий в составе каучуки разных типов вулканизуются с разной скоростью.

Так, по мере снижения сортности смокед-шитса возрастают его склонность к преждевременной вулканизации и скорость вулканизации. Качество каучука различных сортов и партий оценивают по свойствам вулканизатов стандартной резиновой смеси с 2-меркаптобензтиазолом (каптаксом).

Состав стандартной смеси и показатели физико-механических свойств резин из натурального каучука приведены ниже [7]:

Состав смеси, масс. ч.	
Каучук	100
Сера	3,0
Каптакс	0,7
Оксид цинка	5,0
Техническая стеариновая кислота	0,5
Свойства резин	
Температура вулканизации, °С	143
Продолжительность вулканизации, мин	10—30
Твердость по ТМ-2	30—40
Напряжение при удлинении	
300%	5—20
500%	15—40
Прочность при растяжении, МПа	
при 20 °С	20—32
при 100 °С	12—22
Относительное удлинение, %	
при 20 °С	700—950
при 100 °С	750—1050
Эластичность по отскоку, %	
при 20 °С	65—70
при 100 °С	75—80
Сопротивление раздиру, кН/м	40—45
Коэффициент морозостойкости при —45 °С	0,45

Ненаполненные резины на основе натурального каучука характеризуются высокими прочностными показателями, что связано с образованием в вулканизатах ориентированной кристаллической фазы при растяжении. Кристаллическая фаза появляется уже при относительном удлинении 350% и может достигать 40% от массы каучука. Существенно отметить, что кристаллизация при растяжении — явление обратимое.

Натуральный каучук является каучуком общего назначения. Он применяется для изготовления шин, разнообразных резиновых технических изделий, предметов санитарии и гигиены.

Глава 2

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

В общем виде процесс образования молекулы синтетического каучука выражается уравнением

$$nA \longrightarrow A'_n$$

где A — молекула мономера; A′ — элементарное звено макромолекулы.

Этот процесс протекает во времени и значение n может превышать 10 000. В качестве мономеров используют ди- или полифункциональные соединения. В зависимости от характера функциональных групп образование эластомера может развиваться как цепная реакция или осуществляться ступенчато (поликонденсация).

Большинство эластомеров получают путем цепной полимеризации непредельных соединений (мономеров) и их смесей. Однако в последнее время растет число различных эластомеров, образующихся в результате поликонденсации разнообразных веществ, в молекулах которых содержатся функциональные группы с гетероатомом.

2.1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризацией называется реакция соединения нескольких молекул, при которой не получаются и не выделяются побочные продукты, а звенья образующегося полимера и мономер имеют одинаковый элементный состав. Полимеризация непредельных мономеров, как правило, протекает по законам цепных реакций. Способность к цепной полимеризации является характерным свойством диеновых (бутадиен и его производные) и виниловых (стирол, акрилонитрил, изобутилен и др.) соединений (табл. 2.1). Она обусловлена наличием в молекулах этих соединений двойных связей. Как известно, двойная углерод-углеродная связь содержит одну σ- и одну π-связь. Поскольку энергия π-связи равна примерно 218 кДж/моль, а σ-связи — около 353 кДж/моль, то π-связь является более реакционноспособной. Поэтому полимеризация происходит при разрыве π-связи.

Свойства эластомеров зависят не только от вида мономера, но и от характера и условий полимеризации. Из одного и того же мономера можно получить эластомеры разного молекулярного строения с различными физико-химическими и технологическими свойствами.

Как всякая цепная реакция, процесс полимеризации состоит из трех стадий:

1) инициирование — образование активного центра

$$A \longrightarrow A^*$$

2) рост цепи

$$A^* + A \longrightarrow AA^* \xrightarrow{nA} A_{n+1}A^* \text{ и т. д.}$$

3) обрыв цепи

$$A_{m-1}A^* + A_{n-1}A^* \longrightarrow A_{m+n}$$

где $A_{n+1}A^*$; $A_{n-1}A^*$, $A_{m-1}A^*$ — растущие цепи с активным центром; A_{m+n} — молекула каучука.

Особенностью цепной полимеризации по сравнению с цепными реакциями, приводящими к образованию низкомолекулярных со-

Таблица 2.1. Свойства мономеров, применяемых для синтеза эластомеров [12]

Название	Формула	Молекулярная масса	Температура кипения, °С	Плотность d_4^{20}	Дипольный момент, Д	Теплота полимеризации, кДж/моль
	Диены (диолефины)					
Бутадиен-1,3	$CH_2=CH-CH=CH_2$	54,09	—4,41	0,627	0,0	72,66
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	68,12	34,07	0,6805	0,38	75,18
Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3)	$CH_2=CCl-CH=CH_2$	88,54	59,4	0,958	1,42	68,04
Диизопропенил (2,3-диметилбутадиен-1,3)	$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	82,14	69,6	0,727	0,52	—
	Этиленовые (виниловые) производные					
Этилен	$CH_2=CH_2$	28,05	—103,7	0,5660*	0,0	93,97
Пропилен	$CH_3-CH=CH_2$	42,08	—47,75	0,6095**	0,35	86,94
Изобутилен	$(H_3C)_2C=CH_2$	56,11	—6,6	0,6002	0,49	53,76
Стирол	$C_6H_5CH=CH_2$	104,15	145,2	0,9063	0,37	70,14
α-Метилстирол	$C_6H_5C(CH_3)=CH_2$	118,18	161,5	0,9134	—	34,44
Нитрил акриловой кислоты (винилцианид)	$CH_2=CH-CN$	53,06	77,3	0,8060	3,88	72,66
Метакриловая кислота	$CH_2=C(CH_3)-COOH$	86,09	160,5	1,0150	—	54,60

* При —102 °С.
** При —47 °С.

единений (например, в газовой фазе), является то, что каждый элементарный акт роста реакционной цепи состоит в присоединении молекулы мономера к растущей полимерной цепи. Таким образом, реакционная цепь воспроизводится молекулярной цепью полимера, состоящей из такого числа мономерных единиц, которое соответствует числу прореагировавших молекул мономера.

Отдельные стадии цепной полимеризации различаются по скорости и тепловому эффекту. Энергия активации образования активного центра велика, и реакция протекает с относительно малой скоростью. Реакция роста цепи, по существу сводящаяся к перемещению активного центра, характеризуется малой энергией активации, поэтому ее скорость высока. Тепловой эффект реакции

роста цепи всегда положителен, поскольку в каждом акте двойная связь в мономере заменяется одинарной связью между звеньями в полимере (т. е. вместо π-связи образуется σ-связь). Наконец, реакция обрыва цепи также характеризуется малой энергией активации.

Особенности процесса полимеризации определяются характером активного центра. Активными центрами полимеризации могут быть свободные радикалы, ионы и координационные комплексы.

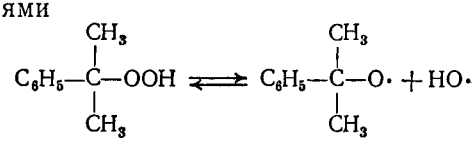
При радикальных процессах под воздействием активного центра происходит разделение электронной пары π-связи между двумя атомами углерода (гомолитический разрыв), и после присоединения молекулы мономера к активному центру генерируется свободный радикал.

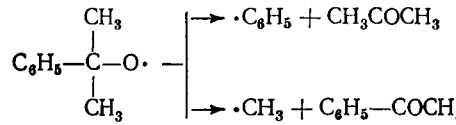
При ионных процессах разрыв π-связи происходит таким образом, что электронная пара переходит к одному атому углерода, а другой атом оказывается заряженным положительно (гетеролитический разрыв). В этом случае при взаимодействии активного центра и молекулы мономера генерируется ион такого же знака, как и в исходном активном центре. Активные группировки растущей цепи полимера соответственно являются свободными радикалами или ионами. В связи с этим различают радикальную и ионную полимеризацию.

2.1.1. Радикальная полимеризация

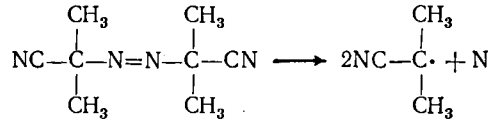
Закономерности радикальной полимеризации к настоящему времени хорошо изучены [13—16], а процесс нашел широкое промышленное применение.

Инициирование полимеризации. Возникновение первичного радикала R•, инициирующего процесс полимеризации, может произойти при энергетическом воздействии (нагревание, свет, радиоактивные излучения) на молекулы мономера. Однако такой процесс протекает с большой энергией активации. В производственных условиях при получении эластомеров полимеризация инициируется почти исключительно путем применения химических инициаторов — веществ, сравнительно легко распадающихся на свободные радикалы. К таким веществам относятся пероксиды, гидропероксиды, азо- и диазосоединения, дисульфиды, соли надсерной кислоты (бензоилпероксид, гидропероксид изопропилбензола, динитрил азобисизомасляной кислоты, персульфат калия) и др. Бензоилпероксид начинает распадаться при 40—50 °С (при 80 °С константа скорости $k=4\cdot10^{-5}$ $с^{-1}$). Гидроперекосид изопропилбензола при 130—140 °С распадается на свободные радикалы в соответствии с уравнениями



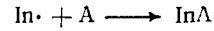


Достаточная для инициирования полимеризации скорость распада динитрила азобисизомасляной кислоты достигается при 65—75 °С:



Возникающие при распаде инициаторов свободные радикалы взаимодействуют с молекулой мономера, образуя начальный центр полимеризации.

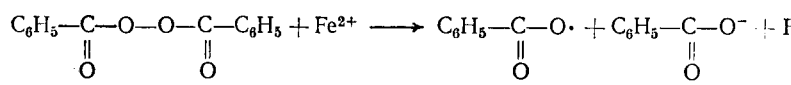
В общем виде реакцию инициирования можно записать следующим образом:



где In·—радикал инициатора.

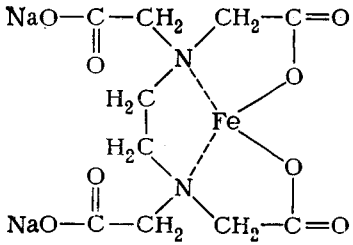
Активность свободных радикалов как инициаторов полимеризации различна и зависит от их строения. Свободные радикалы высокой активности (например, метильные) не только инициируют полимеризацию, но и вступают во многие другие реакции, что снижает эффективность действия инициаторов. Более эффективны радикалы умеренной активности типа радикалов бензоилпероксида.

При термическом распаде инициатора энергия активации начальной стадии полимеризации составляет примерно 126 кДж/моль. Эту величину можно значительно снизить (до 50—84 кДж/моль), если вместе с инициатором, являющимся окислителем, вводить в полимеризующуюся смесь восстановитель. Так, в смесях с пероксидами и гидропероксидами в качестве восстановителя широко используют соли металлов низшей валентности. Взаимодействие между инициатором и восстановителем происходит при низких температурах и сопровождается образованием свободных радикалов, инициирующих процесс полимеризации. Так, разложение бензоилпероксида солями двухвалентного железа наблюдается уже при —70 °С:

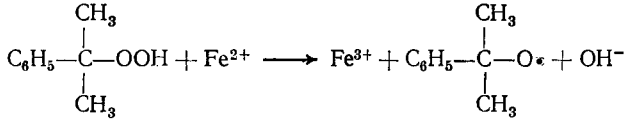


Чаще всего полимеризацию окислительно-восстановительными системами проводят при 5 °С, используя в качестве инициатора гидропероксид изопропил-

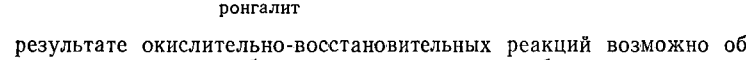
бензола (гипериз), а в качестве восстановителя — комплекс двухвалентного железа с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты:



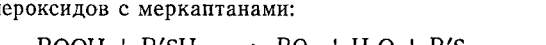
Окислительно-восстановительные системы применяют для получения каучуков путем эмульсионной полимеризации в водной среде (см. ниже). При этом слабо диссоциирующий комплекс позволяет сохранить концентрацию свободных радикалов в течение всей полимеризации постоянной:



Для увеличения активности этой окислительно-восстановительной системы и снижения концентрации железа вводят дополнительный восстановитель, способный при температуре полимеризации восстанавливать Fe^{3+} в Fe^{2+}. Чаще всего применяется ронгалит (получаемый из формальдегида и сульфита натрия), в присутствии которого протекает следующая реакция:



В результате окислительно-восстановительных реакций возможно образование не одного, а двух свободных радикалов, что наблюдается, например, при взаимодействии пероксидов с меркаптанами:



Известны также системы, в которых взаимодействие инициатора и восстановителя не приводит непосредственно к образованию свободных радикалов, а только облегчает диссоциацию инициатора на радикалы. Этот механизм характерен, например, для смесей пероксидов и гидропероксидов с аминами.

Реакция радикала инициатора с мономером зависит от реакционной способности двойных связей в нем. Так, радикальная полимеризация этилена протекает с большим трудом (в промышленности этот процесс проводят при 150—200 °С и давлении 100—150 МПа) главным образом вследствие низкой активности двойной связи. Наличие в молекуле мономера электроположительного (галоген, нитрильная и карбоксильная группы) или электроотрицательного (метильная группа) заместителя приводит к поляризации двойной связи в молекуле мономера. Этот эффект проявляется в увеличении дипольного момента и соответственно в повышении скорости полимеризации. Молекулы бутадиена не обладают

Таблица 2.2. Скорость полимеризации диеновых мономеров

Мономер		Относительная скорость полимеризации
название	формула	
Бутадиен-1,3	$CH_2=CH-CH=CH_2$	1,00
Изопрен	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	1,25
Пиперилен	$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$	0,38
Хлоропрен	$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$	875
1-Хлорбутадиен-1,3	$ClCH=CH-CH=CH_2$	8,75
2-Бромбутадиен-1,3	$CH_2=C(Br)-CH=CH_2$	1250
2,3-Диметилбутадиен-1,3	$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	3,75
2,3-Дихлорбутадиен-1,3	$CH_2=C(Cl)-C(Cl)=CH_2$	2500

собственным дипольным моментом, но они сравнительно легко поляризуются и взаимодействуют между собой.

Заместители в молекуле бутадиена оказывают более сложное влияние на активность мономеров, чем заместители в молекуле этилена (табл. 2.2). При введении одного заместителя влияние эффекта поляризации двойных связей на полимеризацию сохраняется, что видно, например, при сопоставлении скорости полимеризации бутадиена-1,3, 2-метилбутадиена (изопрена) и 2-хлорбутадиена (хлоропрена), дипольные моменты которых равны соответственно 0, 0,38, 1,42 Д. Однако мономеры, содержащие заместители у первого или четвертого атома углерода, заметно уступают по активности изомерам, содержащим те же группировки у второго или третьего атома углерода. Среди мономеров с двумя заместителями наибольшей активностью обладают диены, содержащие полярные группы у второго и третьего атомов углерода, и т. д.

Развитие реакционной цепи. Рост макрорадикалов. После образования начального активного центра $InA\bullet$, являющегося свободным радикалом, к нему последовательно присоединяются молекулы мономера. При каждом акте присоединения один электрон π-связи мономера образует валентную σ-связь с неспаренным электроном свободного радикала, второй электрон π-связи остается неспаренным, вследствие чего сохраняется радикальный ха-

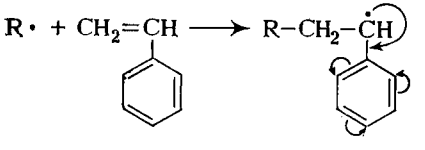
рактер растущей молекулярной цепи:

$$InA\cdot + nA \longrightarrow In{-}A_n{-}A\cdot$$

Этот процесс охватывает большое число молекул мономера до тех пор, пока не произойдет дезактивация образующегося радикала. Реакция роста полимерной цепи протекает с большой скоростью. При комнатной температуре константа скорости этой реакции равна 10^2—10^3 л/(моль·с). При средней молекулярной массе, характерной для эластомеров, процесс роста молекулярной цепи длится не более секунды. За это время к полимеризационной цепи присоединяется до 10 000 молекул мономера. Считается, что активность растущего полимерного радикала не зависит от длины цепи. Энергия активации реакции роста полимерной цепи составляет 17—42 кДж/моль.

Если скорость реакции инициирования полимеризации зависит от реакционной способности мономера, то скорость реакции роста полимерной цепи зависит как от реакционной способности мономера, так и от активности растущего полимерного радикала.

Как уже отмечалось, поляризованная молекула мономера легче реагирует со свободным радикалом. В то же время свободные радикалы, образовавшиеся из поляризованных молекул мономера, всегда менее активны, чем радикалы неполяризованных молекул. Активность свободного радикала определяется тем, насколько легко неспаренный электрон вступает во взаимодействие с π-связью двойной связи мономера. Делокализация электрона вследствие сопряжения уменьшает вероятность этой реакции, а следовательно, и активность радикала. Например, активный мономер стирол превращается в неактивный свободный радикал:



Присутствие в молекуле мономера заместителей с положительным индуктивным эффектом также уменьшает реакционную способность радикала из-за частичного спаривания свободного электрона. Эффекты сопряжения больше влияют на активность радикала, чем на реакционную способность мономера. Поэтому скорость реакции роста цепи при радикальной полимеризации, по-видимому, зависит главным образом от активности свободного радикала.

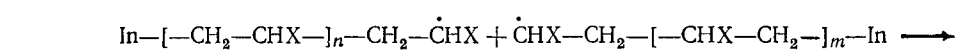
Природа заместителя в молекуле мономера сказывается не только на скорости роста макрорадикала, но и на его строении. При наличии заместителя X в молекуле мономера возможны два типа присоединения:

$$RCH_2{-}CHX\cdot + CH_2{=}CHX \begin{cases} \longrightarrow RCH_2{-}CHX{-}CH_2{-}CHX\cdot & (I) \\ \longrightarrow RCH_2{-}CHX{-}CHX{-}CH_2\cdot & (II) \end{cases}$$

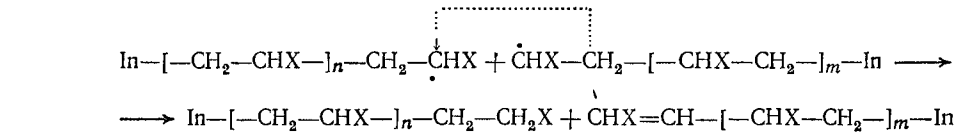
В результате взаимодействия двух поляризованных группировок — растущего радикала и мономера — последний преимущественно присоединяется ориентированным в соответствии с распределением плотности зарядов. Следовательно, более вероятной оказывается структура I, в которой растущий полимерный радикал стабилизован сопряжением. В результате такого процесса образуется полимер с расположением мономерных групп «голова к хвосту». Однако получение полимеров с регулярным расположением звеньев при радикальной полимеризации затруднено. Это объясняется небольшими различиями в значениях энергии активации реакций присоединения молекулы мономера в различные положения. Так, энергия активации роста цепи полибутадиена в положении 1,4 составляет 28,8 кДж/моль, а в положении 1,2 — равна 31,5 кДж/моль.

Введение заместителей в молекулу бутадиена изменяет вероятность реакций образования звеньев 1,2 и 1,4. Так, если содержание 1,2-звеньев в полибутадиене равно 17—19%, в полиизопрене — 5—8%, то в полихлоропрене оно будет составлять 1—2%.

Обрыв реакционной цепи. Ингибиторы полимеризации. Прекращение роста полимерной цепи связано с исчезновением неспаренного электрона (свободной валентности). Это может произойти или в результате соединения (рекомбинации) двух полимерных радикалов



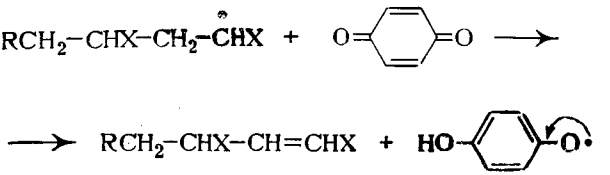
или в результате реакции диспропорционирования:



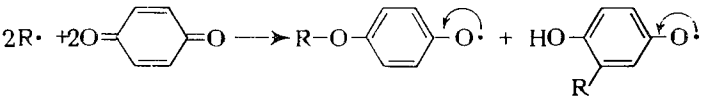
Энергия активации реакций обрыва цепи не превышает 12,6—16,8 кДж/моль, причем для процессов рекомбинации эта величина меньше (0—4,2 кДж/моль), чем для процессов диспропорционирования. Вследствие этого для малоактивных макрорадикалов (например, макрорадикалов стирола) характерен обрыв цепи по рекомбинационному механизму. Для радикалов других мономеров соотношение реакций рекомбинации и диспропорционирования зависит от условий полимеризации, в частности от температуры. По мере увеличения глубины полимеризации реакция обрыва реакционной цепи путем рекомбинации и диспропорционирования затрудняется вследствие меньшей подвижности макрорадикалов в вязкой полимеризующейся смеси. Скорость роста цепи при этом возрастает. Это явление носит название гель-эффекта. Обрыв реакционной цепи может происходить также в результате взаимо-

действия с низкомолекулярными соединениями, которые носят название ингибиторов полимеризации.

Ингибирующее действие проявляют хиноны, ароматические амины, например N-фенил-β-нафтиламин, ароматические нитросоединения, такие, как тринитробензол, тетранитрометан, сера и др. Будучи введенными в очень малых концентрациях (около 1%), ингибиторы замедляют или совсем прекращают полимеризацию. Механизм действия их различен. Так, бензохинон отрывает водород от макрорадикала и превращается в семихиноидный радикал, не способный участвовать в дальнейшем развитии процесса, а растущий полимерный радикал стабилизуется образованием на конце двойной связи:



Возможна также реакция



Если ингибитор реагирует с начальными центрами полимеризации, то наблюдается индукционный период, в течение которого полимеризация не происходит, продолжающийся до тех пор, пока ингибитор не израсходуется полностью (рис. 2.1).

В тех случаях, когда ингибитор реагирует с растущей цепью с образованием малоактивного радикала, наблюдается не полное прекращение процесса, а его замедление. Такие вещества называются замедлителями полимеризации.

Передача цепи. Регуляторы молекулярной массы. Полимеризация часто сопровождается явлением передачи цепи. Если в полимеризующейся системе содержатся примеси, растворители или другие добавки, растущий полимерный радикал может взаимодействовать с молекулами этих соединений, отрывая их и присоединяя к себе отдельные атомы или атомные группировки. В результате такой реакции полимерный радикал превращается в нейтральную макромолекулу, а прореагировавшая с ним молекула становится свободным радикалом. Если вновь образованный радикал оказывается достаточно активным, то он взаимодействует с молекулой мономера, начиная новую полимеризационную цепь. Возможность такого процесса определяется активностью макрорадикала и наличием в молекуле растворителя или примеси достаточно подвижных атомных группировок. Легко отщепляются ато-

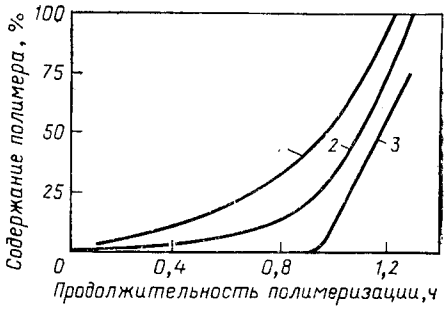


Рис. 2.1. Кинетика полимеризации без ингибитора (*1*), в присутствии замедлителя (*2*) и ингибитора (*3*).

мы водорода от гидроксильных групп фенолов и сульфгидрильных групп тиофенолов, от α-метиленовых групп ненасыщенных соединений. Особенно активны в качестве агентов передачи цепи дисульфиды и галогенсодержащие соединения. Примером может служить реакция с четыреххлористым углеродом:

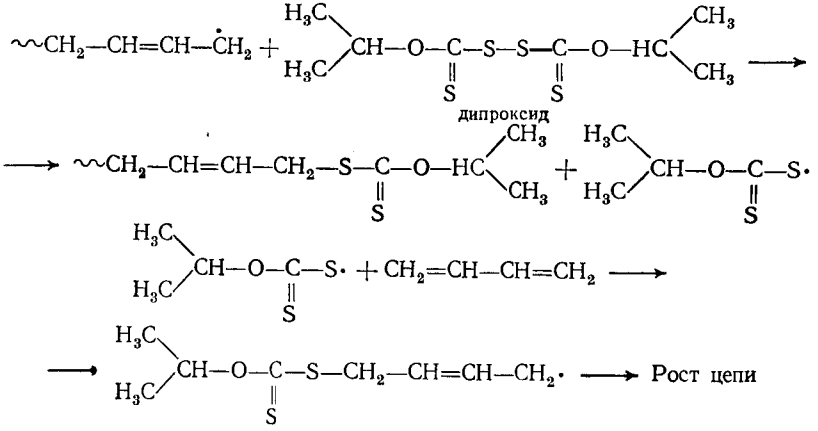
$$A_{n-1}A\cdot + CCl_4 \longrightarrow A_nCl + \cdot CCl_3$$

Радикал $\cdot CCl_3$ инициирует новую полимеризационную цепь:

$$\cdot CCl_3 + A \longrightarrow Cl_3CA\cdot$$

Если радикал агента передачи цепи обладает такой же активностью в реакции с мономером, как и растущий полимерный радикал, то очевидно, что передача цепи не будет влиять на общую скорость полимеризации. Произойдет лишь уменьшение средней молекулярной массы полимера. Если же радикал агента передачи цепи менее активен, чем растущий полимерный радикал, то процесс полимеризации будет замедляться.

Подбирая соединения необходимой активности, их концентрацию и температуру, можно регулировать среднюю молекулярную массу полимера, не изменяя общей скорости полимеризации. Подобный прием используется при синтезе эластомеров, в особенности при эмульсионной полимеризации (см. с. 97). В качестве регулятора молекулярной массы широко применяют диизопропилксантогенатдисульфид (дипроксид) и *трет*-додецилмеркаптан. Действие дипроксида обусловлено относительно легким распадом дисульфидной связи:



Додецилмеркаптан активен благодаря реакционной способности связи S—H и возможности присоединения к макрорадикалу водорода сульфгидрильной группы:

$$\sim\!\!\sim CH_2—CH=CH—CH_2\cdot + \underset{\substack{\textit{трет}\text{-додецил-}\\ \text{меркаптан}}}{C_{12}H_{25}SH} \longrightarrow \sim\!\!\sim CH_2—CH=CH—CH_3 + C_{12}H_{25}S\cdot$$

$$C_{12}H_{25}S\cdot + CH_2=CH—CH=CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_{12}H_{25}S—CH_2—CH=CH—CH_2\cdot \longrightarrow \text{Рост цепи}$$

Дипроксид как регулятор молекулярной массы более активен, чем *трет*-додецилмеркаптан. Однако при полимеризации дипроксид быстро расходуется и при конверсии мономера (степени превращения в полимер) свыше 40% наблюдается сильное увеличение молекулярной массы каучука. Если же используется *трет*-додецилмеркаптан, то он сохраняется до конца процесса полимеризации, а молекулярная масса каучука по мере конверсии мономера возрастает в меньшей степени.

Применение регуляторов молекулярной массы позволяет получить диеновые каучуки с такой молекулярной массой, которая обеспечивает высокую пластичность этих каучуков. Например, бутадиен-стирольный каучук, полученный в присутствии регуляторов молекулярной массы (см. с. 111), не нуждается в пластикации при изготовлении из него резиновых изделий.

Необходимо иметь в виду, что передача цепи проявляется особенно в сильной степени, когда полимеризация проводится в среде растворителя, молекулы которого содержат подвижный водород или галоген (этилбензол, хлороформ, четыреххлористый углерод и др.). Агентами передачи цепи при этом являются молекулы растворителя.

Подбирая растворитель и условия процесса, можно значительно увеличить скорость реакции передачи цепи и получить низкомолекулярные продукты, концевые звенья которых содержат продукты распада молекул растворителя. Этот процесс называют теломеризацией, а полученные продукты — теломерами [17]. Например, теломеризацией этилена в присутствии четыреххлористого углерода получены теломеры:

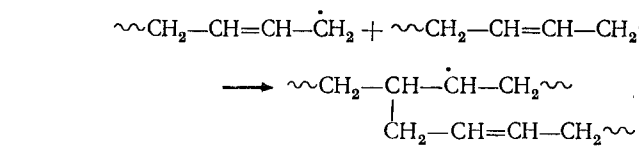
$$n CH_2=CH_2 + CCl_4 \xrightarrow{[In]} Cl—(—CH_2—CH_2—)_n—CCl_3 \quad (n = 2 \div 15)$$

В результате химических превращений концевых групп теломеров можно получить различные органические соединения. Например, указанные теломеры этилена используют для синтеза окси- и аминокислот. Теломеризацией этилена и перфторэтилена в присутствии алкилсиланов получают кремнийорганические соединения, применяемые в качестве тепло- и морозостойких смазочных масел [18, с. 112].

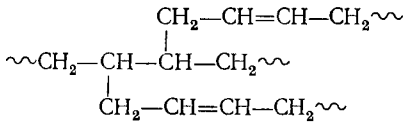
Разветвление полимерной цепи*. В качестве агента передачи цепи может выступать нейтральная («мертвая») молекула полимера, образовавшаяся ранее. Это явление особенно часто наблю-

* Описываемое здесь разветвление цепи полимера не следует смешивать с разветвлением энергетической реакционной цепи, наблюдаемым в ряде цепных реакций и подробно изученным Н. Н. Семеновым.

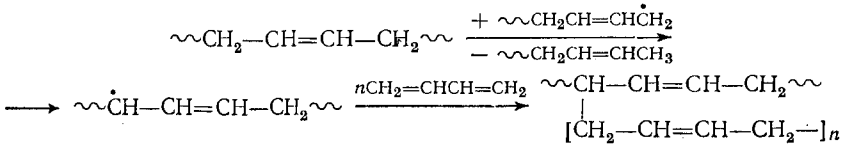
дается при радикальной полимеризации диеновых углеводородов, поскольку полимерная цепь содержит в каждом мономерном звене двойную связь и α-метиленовые группы. Макрорадикал может присоединиться по удаленной от концов молекулы двойной связи по схеме



Свободный радикал, возникший на месте раскрывшейся двойной связи, приводит к возобновлению реакционной цепи и образованию разветвленной молекулы полимера:



Экспериментальные данные показывают, что разветвленные молекулы легче образуются в результате отрыва макрорадикалом водорода от α-метиленовой группы мономерного звена молекулы каучука. В этом случае радикал стабилизуется присоединением водорода, а на месте метиленовой группы возобновляется реакция роста цепи (присоединение мономера):



В результате описанного процесса вначале образуются разветвленные молекулы большой молекулярной массы, а затем появляются микрообъемы пространственной структуры — нерастворимой фракции (микрогеля). Наличие в эластомере микрогеля является нежелательным. Для устранения этого явления полимеризацию проводят в присутствии указанных выше регуляторов молекулярной массы.

При полимеризации этиленовых мономеров передача реакционной цепи на растущий макрорадикал приводит наряду с разветвлением к образованию концевых циклических структур.

Кинетика полимеризации. Кинетика радикальной полимеризации сложна и отражает все стадии процесса (возникновение, рост и обрыв реакционной цепи), а также эффекты, которые связаны с действием ингибиторов, передачей реакционной цепи и т. д. Чаще всего общая кинетика полимеризации описывается S-образной кривой. Начальный период связан с действием ингибиторов и за-

медлителей полимеризации. По мере исчезновения ингибиторов наблюдается ускорение процесса (см. рис. 2.1) до достижения через некоторое время постоянной скорости. Наступает, так называемый, стационарный период. Наблюдаемое за стационарным периодом (при степени превращения мономера более 90%) снижение скорости полимеризации объясняется уменьшением концентрации реагирующих компонентов, а также повышением вязкости системы, которое затрудняет взаимодействие макрорадикалов с молекулами мономера, молекулами каучука и друг с другом.

Общая скорость полимеризации v является алгебраической суммой скоростей инициирования v_1, роста v_2 и обрыва v_3 реакционной цепи:

$$v = v_1 + v_2 + v_3$$

Скорость инциирования зависит от концентрации инициатора [In]:

$$v_1 = k_1 [\mathrm{In}]$$

Скорость роста цепи пропорциональна концентрации мономера [A] и растущих макрорадикалов. Обозначая растущий макрорадикал $A_{n-1}A\bullet$ через R•, получим:

$$v_2 = k_2 [\mathrm{A}] [\mathrm{R}\bullet]$$

Скорость обрыва цепи зависит от механизма обрыва. При радикальной полимеризации обрыв цепи обычно осуществляется или рекомбинацией, или диспропорционированием. И в том и в другом случае скорость обрыва цепи пропорциональна квадрату концентрации полимерных радикалов:

$$v_3 = k_3 [\mathrm{R}\bullet]^2$$

Для упрощения кинетических выводов реакции с ингибитором не принимают во внимание и считают, что реакции передачи цепи на концентрацию свободных радикалов в полимеризующейся системе не влияют.

В стационарном периоде, когда суммарная скорость полимеризации постоянна, число возникающих центров полимеризаций должно быть равно числу исчезающих. Это значит, что

$$v_1 = v_3$$

$$k_1 [\mathrm{In}] = k_3 [\mathrm{R}\bullet]^2$$

откуда

$$[\mathrm{R}\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 [\mathrm{In}]}{k_3}} = (k_1/k_3)^{1/2} [\mathrm{In}]^{1/2}$$

При условии $v_1 = v_3$ общая скорость полимеризации $v_{\text{общ}} = v_2$. Подставляя полученное выражение для [R•] в уравнение v_2, получим:

$$v_{\text{общ}} = k_2 [\mathrm{A}] \left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2} [\mathrm{In}]^{1/2} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2} [\mathrm{A}] [\mathrm{In}]^{1/2}$$

Таким образом, общая скорость радикальной полимеризации в стационарном периоде пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора.

От концентрации инициатора [In] зависит также степень полимеризации n, определяющая среднюю молекулярную массу полимера. При отсутствии реакции переноса цепи степень полимеризации пропорциональна отношению скорости роста и скорости обрыва реакционной цепи. Если все макрорадикалы гибнут при диспропорционировании, то

$$n = v_2/v_3'$$

так как число образовавшихся молекул равно числу прореагировавших макрорадикалов. Если макрорадикалы гибнут в результате рекомбинации, то число макромолекул оказывается в два раза меньше, чем число макрорадикалов, т. е.

$$n = v_2/(0{,}5v_3'')$$

где v_3' и v_3'' — скорость обрыва соответственно в результате реакций диспропорционирования и рекомбинации.

В общем случае, когда реализуются оба механизма обрыва цепи

$$n = \frac{v_2}{v_3' + 0{,}5v_3''} = \frac{k_2[\mathrm{A}][\mathrm{R}\cdot]}{(k_3' + 0{,}5k_3'')[\mathrm{R}\cdot]^2} = \frac{k_2[\mathrm{A}]}{(k_3' + 0{,}5k_3'')[\mathrm{R}\cdot]}$$

Заменив $[\mathrm{R}\cdot]$ на $\left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2}[\mathrm{In}]^{1/2}$, приходим к выражению

$$n = k\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{In}]^{1/2}}$$

где k — общая константа скорости процесса.

Таким образом, средняя степень полимеризации обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора. Введением различных количеств инициатора можно регулировать молекулярную массу полимера.

Влияние температуры полимеризации. Температурная зависимость степени полимеризации в общем случае не подчиняется уравнению Аррениуса. Некоторые заключения о влиянии температуры на молекулярную массу полимера можно сделать, рассматривая полученные выражения для n. Эта величина обратно пропорциональна $[\mathrm{R}\cdot]$. Реакция инициирования протекает с высокой энергией активации, поэтому скорость ее быстро возрастает с температурой. При этом $[\mathrm{R}\cdot]$ растет, а степень полимеризации и молекулярная масса полимера уменьшаются.

Суммарная энергия активации процесса полимеризации определяется уравнением

$$E = {}^1/_2E_1 - (E_2 - {}^1/_2E_3)$$

где E_1, E_2 и E_3 — энергии активации стадий инициирования, роста и обрыва цепи соответственно.

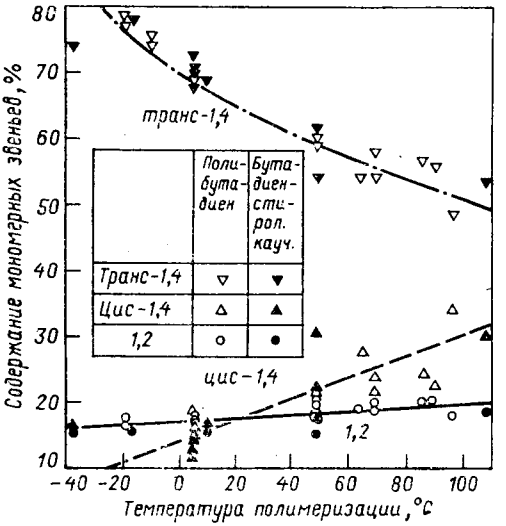
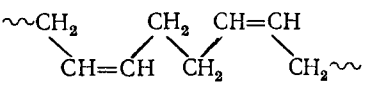


Рис. 2.2. Влияние температуры полимеризации на структуру бутадиеновых звеньев полибутадиена и бутадиен-стирольного каучука.

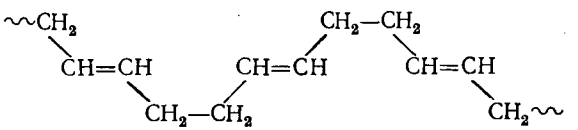
Обычно $E_2 - 0{,}5E_3 \approx$ ≈ 21 кДж/моль. При инициировании с помощью бензоилпероксида $E_1 = 126$ кДж/моль и $E \approx 42$ кДж/моль. Поскольку $E > 0$, при повышении температуры n уменьшается. При фотохимическом и радиационном инициировании $E_1 = 0$, следовательно, $E < 0$ и степень полимеризации возрастает при повышении температуры.

Энергия активации реакции разветвления цепей больше энергии активации их роста. Поэтому при повышении температуры полимеризации степень разветвления молекул эластомера и количество нерастворимой фракции возрастают. Поскольку эти явления нежелательны (ухудшаются технические свойства каучука) то полимеризацию стараются проводить при возможно низкой температуре. Например, в настоящее время основную массу бутадиен-стирольного каучука (см. с. 111) составляют «низкотемпературные каучуки», которые получают при 5 °С в присутствии регуляторов молекулярной массы.

Температура полимеризации, как видно из рис. 2.2, влияет также на взаимное расположение звеньев в молекулярной цепи и их геометрическую структуру. При пониженных температурах в состав молекул полимера входит относительно большее количество 1,4-*транс*-звеньев и уменьшается содержание 1,4-*цис*-звеньев:



цис-1,4-форма



транс-1,4-форма

Это в свою очередь сказывается на физико-химических и механических свойствах каучука.

2.1.2. Ионная полимеризация

Ионная полимеризация подробно изучена [14—16, 19—21]. Она инициируется соединениями, способными в углеводородной среде образовывать свободные ионы или ионные пары. Один из ионов инициатора (X^+ или X^-) присоединяется к двойной связи мономера и образуется положительный или отрицательный ион. Процесс является цепным: вновь образованный полимерный ион присоединяет следующую молекулу мономера и т. д. Схематически процесс можно представить следующим образом:

катионная полимеризация

$$A_{n-1}A^+X^- + A \longrightarrow A_nA^+X^-$$

анионная полимеризация

$$A_{n-1}A^-X^+ + A \longrightarrow A_nA^-X^+$$

Здесь A_nA^+ и A_nA^- являются соответственно полимерными катионом и анионом, а X^- и X^+ — анионом и катионом инициатора, находящимися в поле своего противоположно заряженного полимерного иона.

При обрыве полимеризационной цепи инициатор восстанавливается, так что его можно рассматривать как катализатор в классическом понимании этого термина. По этой причине ионную полимеризацию называют также каталитической.

Ионная полимеризация может инициироваться также соединениями, при взаимодействии которых с мономером получаются поляризованные комплексы, распадающиеся затем с гетеролитическим разрывом связи в мономере. Последний вид полимеризации носит название ионно-координационной.

По сравнению с радикальной ионная полимеризация обладает рядом особенностей и преимуществ. Процесс сильно зависит от полярности среды (растворителя) и протекает с меньшей энергией активации. В некоторых случаях суммарная энергия активации близка к нулю. По этой причине ионную полимеризацию можно проводить при температурах до —100 °С. Низкая температура полимеризации и ориентирующее влияние активного центра катализатора на молекулы мономера способствуют соединению молекул друг с другом в определенном порядке.

Методом ионной и особенно ионно-координационной полимеризации могут быть получены стереорегулярные полимеры. Эффект разветвления при ионной полимеризации по сравнению с радикальной выражен в меньшей степени. Кроме того, молекулярно-массовое распределение получающихся полимеров обычно является узким при высокой средней молекулярной массе.

Эти и другие особенности ионной и ионно-координационной полимеризации обеспечили возможность получения каучуков с хорошими техническими свойствами. Методом ионно-координационной полимеризации впервые удалось получить синтетический изо-

преновый каучук (см. с. 106), по строению и свойствам приближающийся к натуральному, синтезировать перспективный этилен-пропиленовый каучук (см. с. 116) и др. Путем ионной полимеризации бутадиена получают высококачественный *цис*-бутадиеновый каучук (см. с. 103), а совместной полимеризацией изопрена с изобутиленом (по ионному механизму) — бутилкаучук (см. с. 115).

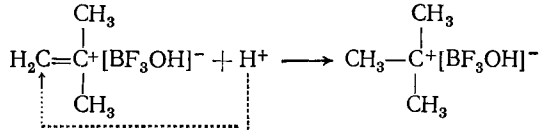
В зависимости от того, какой заряд несет на себе полимерная цепь, ионная полимеризация может быть катионной или анионной.

Катионная полимеризация. Катализаторами катионной полимеризации являются сильные протонные кислоты, например H_2SO_4 и галогениды элементов III, IV и V групп (катализаторы Фриделя — Крафтса). Чаще всего применяют $TiCl_4$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 и др. Каталитическая активность этих соединений значительно повышается, если в полимеризуемой системе в виде примесей содержатся вода, галогенводородные кислоты, алкилгалогениды и другие протонсодержащие вещества. Катализаторы образуют с этими примесями комплексные соединения, диссоциирующие на ионы:

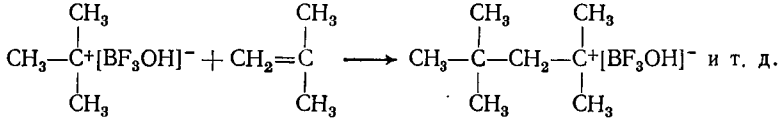
$$BF_3 + H_2O \longrightarrow [BF_3 \cdot H_2O] \rightleftarrows [BF_3OH]^- + H^+$$

$$TiCl_4 + HCl \longrightarrow [TiCl_4 \cdot HCl] \rightleftarrows [TiCl_5]^- + H^+$$

Образующийся протон H^+ присоединяется к молекуле мономера, переводя ее в состояние карбониевого иона. В случае алкилзамещенных мономеров (изобутилен, изопрен) присоединение идет у незамещенной метиленовой группы, так как она обладает большей электронной плотностью:

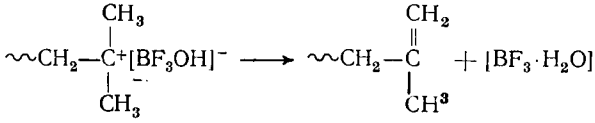


Карбониевый ион образует ионную пару с отрицательным ионом катализатора. Молекула мономера, попадая в силовое поле этой ионной пары, поляризуется и присоединяется к положительно заряженному атому углерода активного центра:

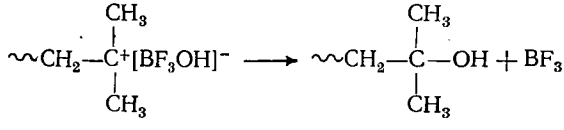


Так идет развитие полимерной цепи. При переходе от третичного карбокатиона, образующегося при полимеризации изобутилена, к первичному, возникающему, например, при полимеризации этилена, заряд на атоме углерода становится все более локализованным, что приводит к повышению активности карбокатиона. Следовательно, как и при радикальной полимеризации, активность карбокатионов обратно пропорциональна активности мономера.

Так как растущая цепь полимера несет на конце электрический заряд, то обрыв реакционной цепи не может происходить путем рекомбинации или диспропорционирования макроионов, подобно тому как это наблюдается при радикальной полимеризации. Прекращение роста цепи чаще связано с отрывом отрицательным ионом катализатора (противоионом) водорода от полимерной цепи. В результате такой реакции регенерируется комплекс катализатора, а в валентно-насыщенной молекуле полимера образуется концевая двойная связь:



Высокая активность первичных и вторичных карбокатионов приводит к тому, что скорость реакции отщепления протона становится соизмеримой со скоростью реакции роста цепи. Поэтому ионная полимеризация в ряде случаев не может быть применена для получения высокомолекулярных соединений. Другой путь прекращения роста цепи состоит в присоединении к карбониевому макроиону отрицательного (гидроксильного или другого) иона катализатора:



При этом катализатор также регенерируется. Поскольку в обоих случаях прекращение роста связано с отрывом атомов, энергия активации реакции обрыва цепи при ионной полимеризации значительно выше, чем при радикальной полимеризации.

Для процессов ионной полимеризации, не осложненных побочными реакциями, скорость отдельных стадий катионной полимеризации может быть описана уравнениями:

а) скорость инициирования — $v_1 = k_1[\text{A}]\,[\text{Кат}]$, где [A] — концентрация мономера и [Кат] — концентрация катализатора или его комплекса с сокатализатором;

б) скорость роста цепи — $v_2 = k_2[\text{A}]\,[\text{R}^+]$, где $[\text{R}^+]$ — концентрация макроионов;

в) скорость обрыва цепи — $v_3 = k_3[\text{R}^+]$; в стационарном периоде $v_1 = v_3$, следовательно:

$$k_1\,[\text{A}]\,[\text{Кат}] = k_3\,[\text{R}^+] \quad \text{и} \quad [\text{R}^+] = \frac{k_1}{k_3}\,[\text{A}]\,[\text{Кат}]$$

Степень полимеризации n для процесса со стационарной скоростью определяется отношением:

$$n = \frac{v_2}{v_3} = \frac{k_2\,[\text{A}]\,[\text{R}^+]}{k_3\,[\text{R}^+]} = \frac{k_2}{k_3}\,[\text{A}]$$

Это значит, что средняя степень полимеризации пропорциональна концентрации мономера и не зависит от концентрации катализатора.

Общая скорость полимеризации, т. е. скорость убывания мономера, $v_{общ}$ определяется произведением скорости инициирования v_i на степень полимеризации n:

$$v_{общ} = v_i n = k_1 [A] [Кат] \frac{k_2}{k_3} [A] = k_{общ} [Кат] [A]^2$$

При постоянстве концентрации мономера [A] общая скорость катионной полимеризации пропорциональна концентрации катализатора:

$$v_{общ} = k'_{общ} [Кат]$$

Выведенные соотношения не имеют такого общего характера, как закономерности радикальной полимеризации. Они не учитывают влияния природы растворителя, в среде которого обычно проводится катионная полимеризация.

Существенное значение имеет диэлектрическая проницаемость растворителя, определяющая степень ионизации катализатора. С увеличением диэлектрической проницаемости растворителя скорость катионной полимеризации обычно возрастает.

Кроме того, изменение соотношения катализатор : сокатализатор часто приводит к получению комплексов различного строения и активности, а характер взаимодействия карбокатиона с противоионом зависит от концентрации мономера, природы растворителя, температуры процесса и т. д.

Анионная полимеризация. По анионному механизму легко полимеризуются мономеры, содержащие электроотрицательные заместители, например акрилонитрил, метилметакрилат, а также диены с сопряженными двойными связями. Мономеры с электроположительными заместителями полимеризуются с меньшей скоростью. Катализаторами анионной полимеризации являются вещества основного, электронодонорного характера: щелочные металлы, их гидриды, амиды, органические соединения металлов I—III групп, органические основания, третичные амины и другие соединения. Активным центром в анионных процессах является свободный карбанион $\diagdown C^- \diagup$ или соответствующая ионная пара $\diagdown C^-\overset{+}{X}St \diagup$, в которой, как правило, противоион X^+ связан в комплекс с растворителем St. Первый тип инициирования реализуется при полимеризации мономеров в растворах щелочных металлов или их амидов в жидком аммиаке. Реакция с участием ионных пар наблюдается при полимеризации мономеров щелочными металлами в среде малополярного растворителя (пентана, гексана), а также под действием металлорганических соединений, например бутиллития.

При взаимодействии металла с ненасыщенным соединением вначале возникают ион-радикалы:

$$Me + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \begin{cases} \cdot CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2^- \; Me^+ \\ \cdot CH_2{-}\underset{\displaystyle CH{=}CH_2}{\underset{|}{CH^-}} \; Me^+ \end{cases}$$

Ион-радикалы сразу или после присоединения одной или нескольких молекул мономера димеризуются с образованием бифункциональных ионов:

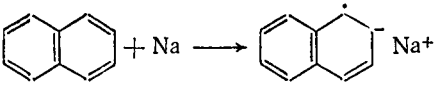
$$2 \cdot CH_2{-}CH{=}CH{-}\overline{C}H_2\ Me^+ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Me^+\ \overline{C}H_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\overline{C}H_2\ Me^+$$

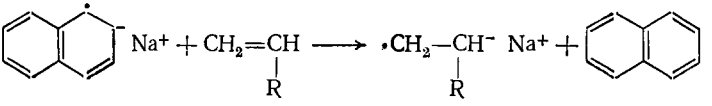
$$2 \cdot CH_2{-}\underset{\displaystyle CH{=}CH_2}{\underset{|}{CH}}{}^-\ Me^+ \longrightarrow Me^+\ \overline{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH{=}CH_2}{\underset{|}{CH}}{}^-\ Me^+$$

Возможны и другие сочетания первичных ион-радикалов. Возникающие металлорганические соединения становятся инициаторами анионной полимеризации.

Инициаторами являются также комплексы щелочных металлов с нафталином или другими полициклическими ароматическими соединениями, полученные в растворе диоксана или тетрагидрофурана в инертной среде:



При введении мономера образуется ион-радикал мономера и регенерируется нафталин:



Рост полимерной цепи осуществляется путем внедрения мономера по месту связи металл — углерод:

$$R'^-Me^+ + CH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow R'{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}{}^-\ Me^+ \text{ и т. д.}$$

Растущая полимерная цепь в течение всего процесса сохраняет на конце отрицательный заряд, который составляет с положительно заряженным металлом ионную пару. Концевая группа такого строения сохраняет полимеризационную активность в течение длительного времени. При отсутствии примесей, способных реагировать с концевой группой, рост полимерных цепей идет практически до полного исчезновения мономера, обеспечивая высокую среднюю молекулярную массу и узкое молекулярно-массовое распределение полимера. Такой полимер содержит «живые» молекулы, способные продолжать процесс полимеризации при внесении в среду того же или другого мономера, что используется при получении блок-сополимеров (см. с. 76).

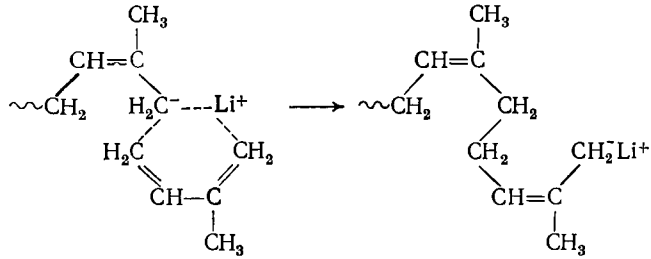
Скорость роста цепи определяется характером ионной пары и температурой. Она возрастает при повышении температуры и уменьшении прочности связи карбаниона с противоионом. Проч-

ность связи в ионной паре уменьшается при увеличении размера противоиона и сольватирующей способности растворителя, которая повышается при переходе от противоиона большего размера к меньшему. Металлорганические соединения в разной степени ассоциируют в растворе при полимеризации, вследствие чего скорость роста цепи зависит от концентрации инициатора.

Полярные примеси влияют на ассоциацию металлорганических соединений и часто изменяют характер взаимодействия карбаниона с катионом.

Установлено, что скорость полимеризации минимальна в присутствии лития, который имеет наименьший ионный радиус и менее выраженный ионный характер связи с углеродом. Она возрастает при использовании натрия, калия и других щелочных металлов.

Направленное присоединение мономера в положение 1,4 при анионной полимеризации диенов в присутствии лития связано с образованием циклического комплекса мономера с ионной парой, в котором мономер имеет *цис*-конфигурацию:



При увеличении ионного радиуса противоиона вероятность образования комплекса уменьшается, поэтому другие щелочные металлы не оказывают столь сильного координирующего действия при анионной полимеризации. При этом содержание звеньев 1,4 уменьшается, а бóльшая часть из образовавшихся имеет *транс*-форму (табл. 2.3).

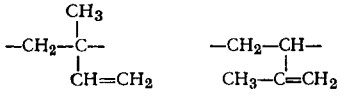
При полимеризации в полярных средах тип противоиона сравнительно мало влияет на структуру полимера. В присутствии простых эфиров (диоксан, тетрагидрофуран) образуются прочные комплексы этих соединений с противоионами, в результате чего взаимодействие карбаниона с противоионом сильно ослабляется или вообще прекращается. В системе появляются свободные карбанионы, которые в сотни раз активнее ионных пар в реакциях роста цепи и почти целиком определяют рост цепи. В этих условиях координирующее действие противоиона не проявляется и даже в присутствии лития получаются полимеры диенов, содержащие до 85% звеньев 1,2.

Процессы анионной полимеризации часто протекают без обрыва кинетических цепей, так как ионные пары сохраняются на концах молекул и после полного израсходования мономера. В тех слу-

Таблица 2.3. Строение полимеров изопрена, полученных в присутствии щелочных металлов в растворе пентана

Катализатор	Содержание звеньев, %				Катализатор	Содержание звеньев, %			
	цис-1,4	*транс*-1,4	1,2	3,4		*цис*-1,4	*транс*-1,4	1,2	3,4
Li	94	0	0	6	K	0	52	8	40
LiC_2H_5	94	0	0	6	Rb	5	47	8	40
Na	0	43	6	51	Cs	4	51	8	37
NaC_2H_5	6,3	42	7,1	44,6					

Примечание. Мономерные звенья 1,2 и 3,4 в полиизопрене имеют следующий вид:



чаях, когда происходит обрыв цепи, в этой реакции принимает участие только одна растущая молекула. Возможные механизмы обрыва включают перенос гидрид-иона или другого аниона с конца растущей цепи, захват протона растущей цепью и т. д.

Ионно-координационная полимеризация. Стереорегулярные полимеры. Общей чертой полимеризационных процессов, объединяемых этим названием, является образование координационных комплексов катализатор (активный центр) — мономер, которое предшествует гетеролитическому разрыву связи в мономере. Выше отмечалось сильное влияние координирующего действия ионной пары C^+Li^- в углеводородном растворителе на формирование молекул полидиенов регулярной структуры. Известны более сложные каталитические системы, представляющие собой двух- и трехкомпонентные комплексы, отличающиеся высокой эффективностью действия и стереоспецифичностью, — катализаторы Циглера — Натта, оксиднохромовые катализаторы, π-аллильные комплексы переходных металлов и др.

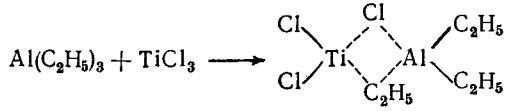
Применение катализаторов Циглера — Натта позволило синтезировать ряд новых полимеров (например, полипропилен) и открыло широкие возможности полимеризации диеновых углеводородов с получением каучуков высокого качества.

Особенностью катализаторов Циглера — Натта является высокая скорость полимеризации диенов (и олефинов) в мягких условиях с образованием полимеров стереорегулярной структуры.

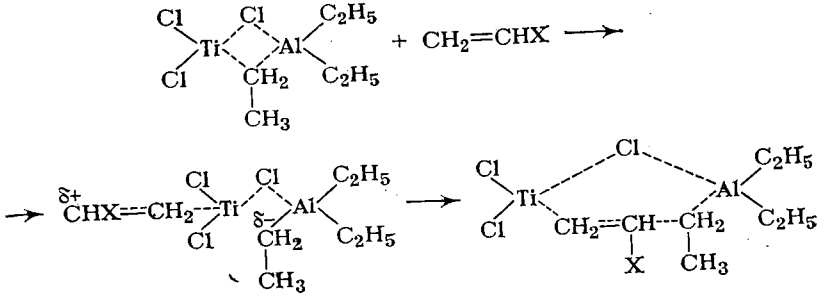
Эти катализаторы представляют собой биметаллические комплексы, образующиеся при взаимодействии металлорганических соединений алюминия с соединениями переходных металлов (главным образом галогенидами металлов IV—VIII групп периодической таблицы элементов).

В промышленности часто используют катализатор, представляющий собой комплекс триэтилалюминия и трихлорида титана,

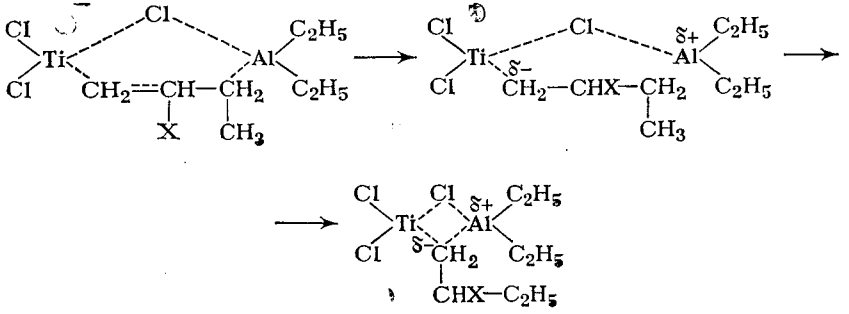
который образуется по следующей схеме (в углеводородном растворителе и бескислородной среде):



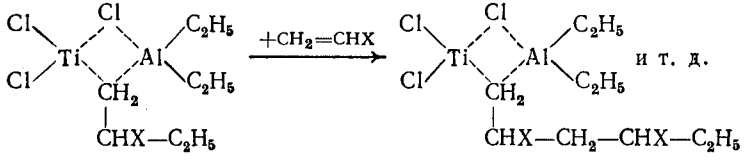
При полимеризации олефинов мономер вступает в координационную связь с атомом титана, а процесс полимеризации осуществляется в результате внедрения координированной молекулы по связи Ti—C между переходным металлом и последним звеном растущей полимерной молекулы:



При раскрытии π-связи мономера и образовании σ-связи с углеродом этильной группы катализатора разрывается координационная связь алюминий — углерод этильной группы и возникает связь алюминий — углерод мономера:



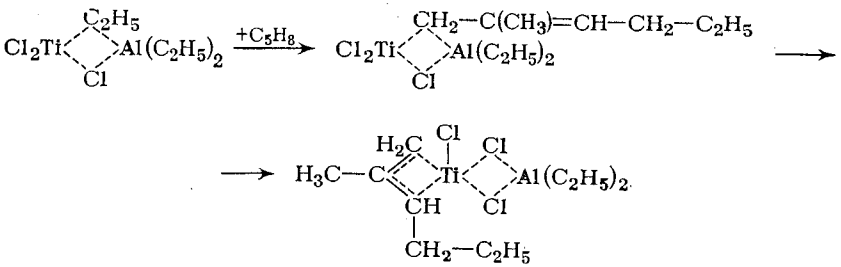
Такой комплекс является активным центром полимеризации. Дальнейшее присоединение мономера идет аналогичным образом в результате координации у титана и внедрения по связи титан углерод мономера:



Вероятность подобного механизма подтверждается тем, что скорость полимеризации зависит от концентрации трихлорида титана и не зависит от концентрации добавляемого триалкилалюминия.

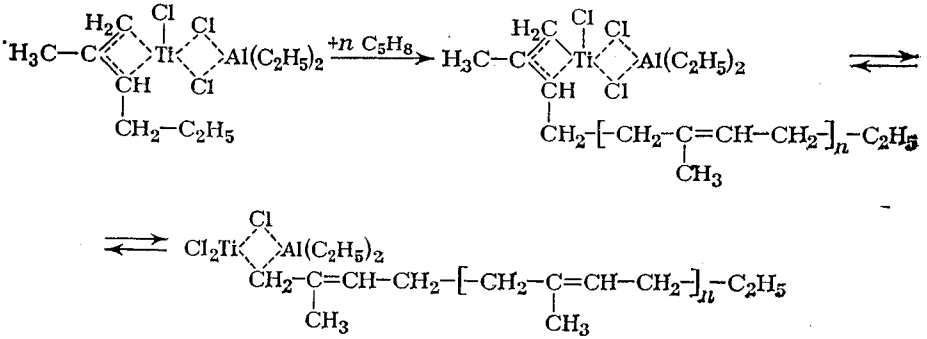
При смешении исходных компонентов катализатора Циглера, содержащего четырехвалентный титан, образуется комплекс, растворимый в углеводородных средах. Однако при взаимодействии $TiCl_4$ с $Al(C_2H_5)_3$ происходит частичное восстановление $TiCl_4$ до $TiCl_3$ и $TiCl_2$. Соли титана низшей валентности нерастворимы, и поэтому каталитический комплекс содержит твердую кристаллическую фазу. В таком случае начальный центр фиксируется на поверхности титанового компонента катализатора и вступающая в реакцию молекула мономера адсорбируется и поляризуется на этой поверхности. Строение полимерной цепи зависит как от химического состава катализатора, так и от его физической структуры.

При полимеризации диенов (бутадиена, изопрена) в результате реакции комплекса $Al(C_2H_5)_3$—$TiCl_4$ с первой молекулой мономера образуются аддукты π-аллильного типа, которые инициируют дальнейший рост цепи:



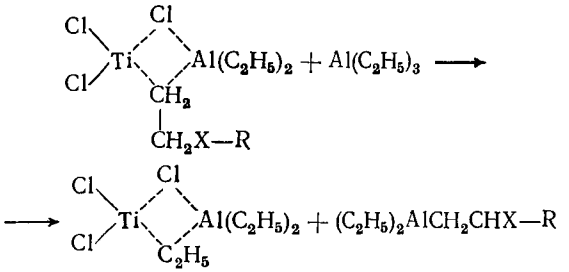
π - аллильный комплекс

Рост цепи осуществляется в результате многократного повторения актов координации мономера на активном центре (π-комплекс у атома титана) и его внедрения по связи металл — углерод:



Обрыв цепи, как и для других процессов анионной полимеризации, происходит в результате спонтанного отщепления растущей цепи от активного π-комплекса или в результате переноса цепи через мономер (гидридный перенос) или какие-либо примеси (см. с. 62). К переносу цепи ведет реакция активного центра с расту-

щей цепью и алюминийалкила, не вступившего в координационное соединение с $TiCl_4$:



В подобных реакциях активные центры полимеризации не разрушаются, поэтому фактически имеет место не обрыв кинетических цепей, а ограничение роста молекулярных цепей.

Приведенная схема сама по себе не объясняет причин образования полимеров регулярного строения. Установившегося представления о механизме стереорегулирования при полимеризации диенов под влиянием каталитических систем на основе соединений титана и алюминия пока еще не сложилось. Обычно принимают, что он аналогичен механизму, предложенному для полимеризации диенов под влиянием π-аллильных комплексов переходных металлов, прежде всего никеля, а также хрома и кобальта [22].

Каталитической активностью в процессах полимеризации диенов обладают π-аллильные комплексы почти всех переходных металлов. В зависимости от молекулярного строения они вызывают полимеризацию диенов с преимущественным образованием звеньев *цис*-1,4, *транс*-1,4, или 1,2. В настоящее время установлено, что в присутствии соединений металлов VIII группы (кобальта, никеля, родия, железа), а также титана и ванадия в большинстве случаев получаются полидиены с 1,4-звеньями, тогда как на комплексах металлов V и VI групп (хрома, молибдена, вольфрама, ниобия) и палладия образуются полимеры с преобладанием 1,2-звеньев. Важно отметить, что селективность катализатора по мономерным звеньям одного вида можно изменять в широких пределах, вводя в состав каталитических комплексов лиганды различной природы. Влияние состава катализатора на молекулярное строение полимеров бутадиена и изопрена показано в табл. 2.4.

Наиболее подробно изучены каталитические комплексы на основе димерных π-аллилникельгалогенидов (где R—H, CH_3). Каталитически активной является мономерная форма π-комплекса, образующаяся в результате обратимой реакции из соответствующего димера:

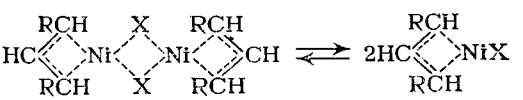
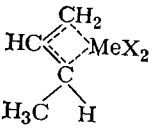


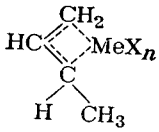
Таблица 2.4. Влияние состава катализатора на строение полимеров бутадиена и изопрена [16, с. 99]

Катализатор	Содержание звеньев, %			
	цис-1,4	*транс*-1,4	1,2	3,4
	Полибутадиен			
$TiCl_4$—AlR_3	78	21	1	—
$TiBr_4$—AlR_3	88	3	9	—
TiI_4—AlR_3	93	2	5	—
$CoCl_2 \cdot X_n$—$AlCl(C_2H_5)_2$ (X—ROH, пиридин)	96	2	2	—
$Ti(OR)_4$—AlR_3	—	—	90—100	—
Октоат Ni—AlR_3—HF	98	1	1	—
Октоат Ni—AlR_3—HCl	80	18	2	—
Октоат Ni—AlR_3—HI	13	81	6	—
VCl_3—AlR_3	0	97—98	2—3	—
$V(C_5H_7O_2)_3$—AlR_3	9—11	3—12	78—86	—
$Cr(C_5H_7O_2)_3$—AlR_3	1—2	1—10	88—98	—
π-C_4H_7NiCl—$TiCl_4$	92	5	3	—
π-C_4H_7NiCl—TiI_4	75	22	3	—
	Полиизопрен			
$TiCl_4$—AlR_3	96	0	—	4
$Ti(OR)_4$—AlR_3	—	—	—	94—99
$V(C_5H_7O_2)_3$—AlR_3	—	10	—	90
$TiCl_4$—$Cd(C_2H_5)_2$	98	—	—	—
$(\pi\text{-}C_3H_5)_3Cr$	—	27	18	55
$(\pi\text{-}C_3H_5CrCl_2)_2$	—	57	17	26
$(\pi\text{-}C_3H_5CrI_2)_2$	—	72	9	19

В зависимости от расположения заместителя в π-кротильной группе (или в растущей полимерной цепи) относительно атома переходного металла различают *син-* и *анти*-форму π-комплекса:



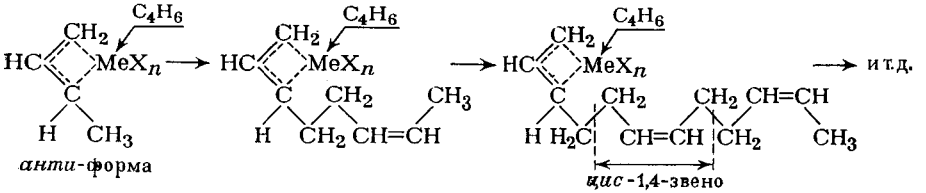
син-форма

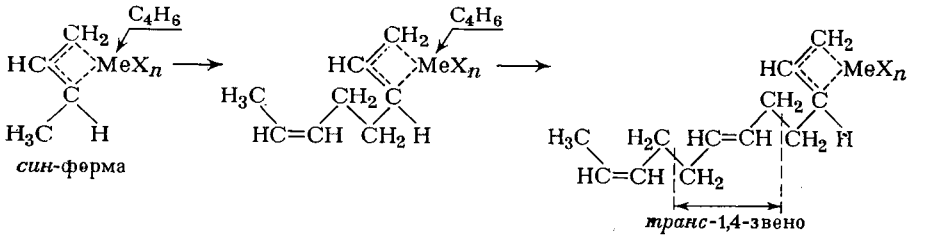


анти-форма

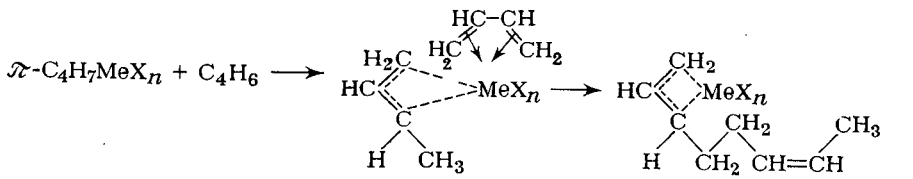
Конфигурация π-комплекса (концевого звена растущей макромолекулы) оказывает определяющее влияние на структуру обра-

зующегося мономерного звена. Молекула мономера (например, бутадиена-1,3) может внедряться в такой π-комплекс двумя путями: во-первых, по связи CH_2---Me; во-вторых, по связи CH---Me. В первом случае присоединяющиеся звенья будут иметь 1,4-конфигурацию. Если π-кротильный лиганд (или координированное мономерное звено) имеет *анти*-форму, то мономер присоединяется к цепи с образованием 1,4-*цис*-звеньев, а в случае *син*-формы π-комплекса — 1,4-*транс*-звеньев:





Образование *цис*-1,4-структуры становится более вероятным при увеличении положительного заряда на атоме переходного металла в π-комплексе. Присоединению мономера в *цис*-конфигурацию в этом случае способствует то, что в комплексообразовании в большей мере участвуют обе двойные связи молекулы мономера, и он приобретает конфигурацию, близкую к *цис*-конфигурации мономерного звена:



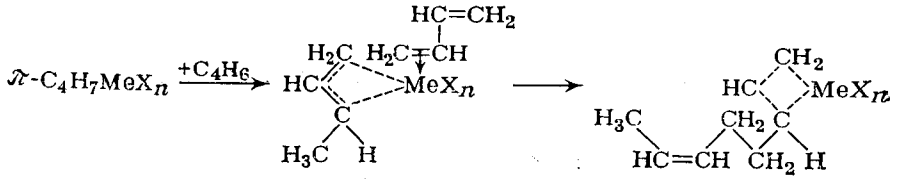
Действительно, доля *цис*-1,4-звеньев в полибутадиене возрастает при использовании более электроотрицательных анионов X (например, CCl_3COO^- или CF_3COO^-), при добавлении к инициирующей системе апротонных (льюисовских) кислот, других полярных электроноакцепторных добавок (обычно хинонов или их галогенпроизводных). Во всех этих случаях происходит частичный или полный перенос электрона от атома переходного металла к

электроноакцепторной добавке (ЭАД) и увеличению положительного заряда на атоме металла:

$$\pi\text{-}C_4H_7NiX \xrightarrow{\text{ЭАД}} \pi\text{-}C_4H_7\overset{\delta+}{N}iX\,(\text{ЭАД})^{\delta-}$$

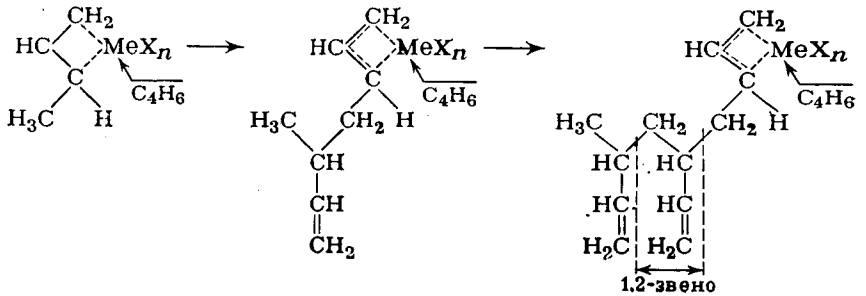
Повышение эффективности катализатора и его стереоспецифичности в отношении образования *цис*-1,4-звеньев происходит также при частичном окислении π-комплексов переходных металлов.

Известен ряд добавок, понижающих положительный заряд на атоме переходного металла (например, вода и простые эфиры, сульфиды и фосфиты, амины и т. д.). С уменьшением заряда уменьшается вероятность координации на металле обеих двойных связей мономера, а при координации одной двойной связи молекулы мономера приобретают конфигурацию, близкую к *транс*-конфигурации мономерного звена. Комплекс в этом случае обычно имеет *син*-форму:

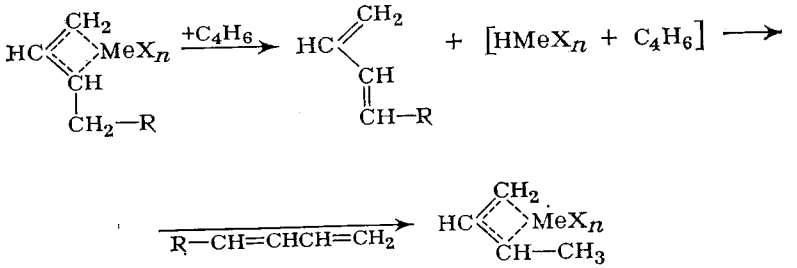


Син-форма комплекса термодинамически несколько более устойчива, чем *анти*-форма, поэтому наряду с реакцией роста цепи возможна изомеризация *анти*-формы в *син*-форму. Этот процесс становится более заметным при уменьшении концентрации мономера в системе, поскольку при этом скорость роста цепи уменьшается, а скорость *син-анти*-изомеризации не меняется. Так, при уменьшении концентрации мономера от 4 до 0,04 моль/л содержание *цис*-1,4-звеньев в полибутадиене уменьшилось от 94—95 до 74% [23].

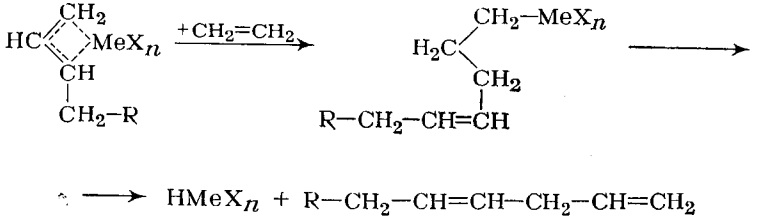
В результате присоединения мономера к π-аллильному комплексу по связи CH---Me образуются в основном мономерные звенья 1,2-структуры. π-Комплекс при этом обычно имеет *син*-форму:



Основным видом реакции обрыва цепей при полимеризации на π-аллильных комплексах переходных металлов является гидридный перенос, т. е. передача атома водорода от молекулы мономера к растущей цепи и регенерация инициирующего комплекса, включающего только молекулу мономера:

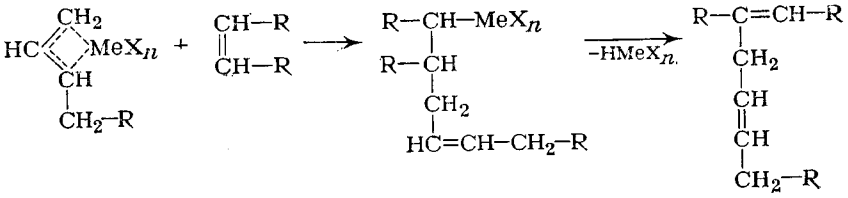


Эта реакция протекает как со свободным мономером, так и с мономером, вступающим или вступившим в состав π-комплекса. Если в полимеризующейся системе присутствуют олефиновые углеводороды, то гидридный перенос осуществляется особенно легко, так как при присоединении олефина π-комплекс распадается (на конце растущей цепи нет π-электронов двойной связи) с образованием металлорганического соединения с σ-связью:



Очевидно, что этилен и другие олефины можно использовать в качестве регуляторов ионно-координационной полимеризации. В частности, добавление к бутадиену 3% этилена при полимеризации на катализаторе [$CoCl_2$—$AlCl(изо\text{-}C_4H_9)_2$] при 5 °С позволяет уменьшить молекулярную массу полибутадиена от 440 до 208 тыс. без заметного понижения скорости полимеризации [15, с. 173].

В мономерных звеньях цепи диенового каучука также содержатся олефиновые двойные связи, которые, как и этилен (хотя и с меньшей скоростью), могут реагировать с π-аллильными комплексами. Результатом такой реакции является разветвление цепей:



С увеличением степени превращения мономера в полимер вероятность таких реакций возрастает, что приводит к большей разветвленности цепей и расширению ММР каучука. В отдельных случаях удается синтезировать полимеры, характеризующиеся бимодальным ММР (т. е. с двумя максимумами на кривых), что облегчает их переработку.

В пользу применимости изложенных представлений для описания процессов, протекающих при полимеризации на катализаторах Циглера — Натта, свидетельствует одинаковое влияние на стереоспецифичность их действия электроноакцепторных и электронодорных добавок, изменения концентрации мономера в системе и т. д. Отмечено, в частности, что при добавлении диэтилсульфида к комплексу $TiI_4 — Al(изо\text{-}C_4H_9)_3$ вместо *цис*-1,4-полибутадиена получается полимер с преобладанием *транс*-1,4-звеньев.

С помощью катализаторов Циглера — Натта кроме изопреновых каучуков получают регулярные *цис*-бутадиеновые каучуки (см. с. 103), также обладающие хорошими свойствами.

При полимеризации на катализаторах Циглера — Натта мономеров с заместителем у двойной связи возможно получение стереорегулярных полимеров. Наличие заместителя при атоме углерода мономерного звена делает этот атом асимметричным. В связи с этим молекула полимера может иметь три конфигурации. Если в молекуле систематически повторяется *d*- или *l*-форма мономерного звена, то все группы заместителя находятся по одну сторону полимерной цепи (рис. 2.3). Эта структура носит название изотактической. Если *d*- и *l*-формы чередуются, то заместители поочередно располагаются по разным сторонам полимерной цепи. Такая структура носит название синдиотактической (см. рис. 2.3). Наконец, при беспорядочном расположении заместителей в цепях полимеры являются атактическими. Возможно также образование стереоблок-полимера, в котором *d*- и *l*-формы чередуются в виде отдельных участков (блоков) цепи: dddlllddd и т. д.

Различия в структуре оказывают большое влияние на свойства полимеров. Совершенно очевидно, что атактические полимеры об-

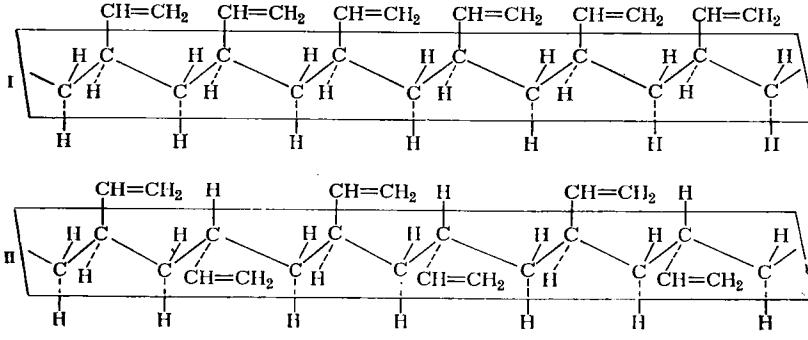


Рис. 2.3. Строение молекулярных цепей полибутадиена-1,2:
I — изотактический; II — синдиотактический.

ладают менее плотной молекулярной упаковкой. Они не образуют кристаллической фазы и имеют меньшую прочность при растяжении. Атактические полимеры лучше растворяются, чем изотактические. Изотактические и синдиотактические полимеры относительно легко кристаллизуются и обладают большими плотностью и прочностью при растяжении, чем атактические. Ниже приведены температуры плавления и стеклования стереорегулярных полибутадиенов различного строения, конфигурации которых показаны на рис. 2.3.

Стереоизомер	Температура плавления, °С	Температура стеклования, °С
1,2-Изотактический	120	—10
1,2-Синдиотактический	154	—
транс-1,4-	135	—83
цис-1,4-	От —10 до +1	—110

В последнее время разработан ряд каталитических систем, механизм действия которых близок к активированию полимеризации катализаторами Циглера — Натта. Это — оксиды никеля, кобальта, ванадия, молибдена, нанесенные на подложку из оксида алюминия, а также оксид хрома на силикагеле. В таких катализаторах обычно содержатся различные промоторы в виде металлалкилов. Активные компоненты катализатора образуют комплексы, аналогичные комплексам катализаторов Циглера — Натта. Процесс полимеризации проводится в растворах при значительных избыточных давлениях (3,0—3,5 МПа) и температурах 100—200 °С. На оксидных катализаторах могут быть получены диеновые полимеры с высоким содержанием *транс*-1,4-звеньев.

2.1.3. Совместная полимеризация (сополимеризация)

Сополимеризацией называется процесс полимеризации смеси двух и более различных мономеров. Полимеры, полученные таким способом, носят название сополимеров в отличие от гомополимеров, образующихся при полимеризации одного мономера [14—16, 19, 24, 25]. Схематически процесс совместной полимеризации двух мономеров А и В может быть представлен следующим образом:

$$n\text{A} + m\text{B} \longrightarrow \sim\text{A—A—B—B—A—B—B—A}\sim$$

Состав сополимера меняется в зависимости от реакционной способности мономеров и их количественного соотношения в полимеризуемой смеси. Физико-химические свойства сополимера зависят от его состава, однако эта зависимость в большинстве случаев не является аддитивной. Для характеристики этой зависимости ниже приведены данные для сополимера бутадиена и акрилонитрила (бутадиен-нитрильного каучука разных марок):

	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Содержание акрилонитрила, масс. ч. на 100 масс. ч. полимеризуемой смеси	18	26	40
Температура стеклования сополимера, °С	—55	—42	—32
Прочность при растяжении вулканизата, МПа	1,5—2,0	3,0—4,0	5,0—6,0
Эластичность по отскоку, % . . .	60—65	50—55	25—30
Степень набухания вулканизата в смеси бензол : бензин=25 : 75 в течение 24 ч при 20 °С, %	70	38	20

Как видно, с увеличением в сополимере содержания звеньев акрилонитрила возрастает прочность и повышается температура стеклования, в то же время способность к набуханию в смеси бензин — бензол уменьшается.

В ряде случаев введением в молекулярную цепь путем сополимеризации относительно небольшого количества другого мономера придают полимеру новые свойства. Примером может служить бутилкаучук — сополимер изобутилена и изопрена с содержанием последнего 0,6—3,0% (см. с. 115). Небольшое количество изопреновых группировок, содержащих двойные связи, позволяет вулканизовать бутилкаучук, в то время как гомополимер изобутилена не обладает такой способностью.

Особое значение приобретает сополимеризация в связи с синтезом эластомеров из этилена и пропилена. При полимеризации этих двух мономеров на катализаторах Циглера — Натта получают эластомер, по составу близкий к гидрированному натуральному каучуку. Эластические свойства двойного сополимера (см. с. 116) вполне удовлетворительны, однако он не обладает способностью вулканизоваться серой, поэтому вводят третий мономер, например этилиденнорборнен. Вулканизаты такого тройного сополимера обладают хорошими механическими свойствами (см. с. 117).

Процесс совместной полимеризации отличается некоторыми особенностями по сравнению с гомополимеризацией.

При радикальной сополимеризации двух мономеров A и B инициирование может осуществляться следующим образом:

$$In\cdot + A \longrightarrow In{-}A\cdot$$
$$In\cdot + B \longrightarrow In{-}B\cdot$$

Рост молекулярных цепей происходит в результате следующих реакций:

$$\sim\!A\cdot + A \longrightarrow \sim\!AA\cdot \quad (1)$$
$$\sim\!A\cdot + B \longrightarrow \sim\!AB\cdot \quad (2)$$
$$\sim\!B\cdot + B \longrightarrow \sim\!BB\cdot \quad (3)$$
$$\sim\!B\cdot + A \longrightarrow \sim\!BA\cdot \quad (4)$$

Скорости реакций роста различны и зависят как от активности полимерного радикала, так и от активности (степени поляризации)

молекул мономера:

$$v_{11} = v_{AA} = k_{11}[A\cdot][A]$$
$$v_{12} = v_{AB} = k_{12}[A\cdot][B]$$
$$v_{22} = v_{BB} = k_{22}[B\cdot][B]$$
$$v_{21} = v_{BA} = k_{21}[B\cdot][A]$$

В результате реакций (1) и (3) возникают участки молекулярных цепей, состоящие из одного компонента, а в результате реакций (2) и (4) — сополимер.

Скорость расходования мономеров в реакции роста цепи определяется следующими уравнениями:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{11}[A\cdot][A] + k_{21}[B\cdot][A]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{22}[B\cdot][B] + k_{12}[A\cdot][B]$$

Состав сополимера, очевидно, определяется отношением скорости расхода мономера А к скорости расхода мономера В:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_{11}[A\cdot][A] + k_{21}[B\cdot][A]}{k_{22}[B\cdot][B] + k_{12}[A\cdot][B]}$$

В стационарном состоянии $v_{12} = v_{21}$, так как энергия активации присоединения радикала А· к молекуле В близка к энергии активации присоединения радикала В· к молекуле А. Следовательно:

$$k_{12}[A\cdot][B] = k_{21}[B\cdot][A]$$

Учитывая последнее соотношение, уравнение состава сополимера можно переписать следующим образом:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_{11}\dfrac{k_{21}[B\cdot][A]^2}{k_{12}[B]} + k_{21}[B\cdot][A]}{k_{22}[B\cdot][B] + k_{21}[B\cdot][A]}$$

Разделив правую часть этого уравнения на $k_{21}[B\cdot][B]$, получим:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{\dfrac{k_{11}}{k_{12}}\cdot\dfrac{[A]^2}{[B]^2} + \dfrac{[A]}{[B]}}{\dfrac{k_{22}}{k_{21}} + \dfrac{[A]}{[B]}} = \frac{[A]}{[B]}\cdot\frac{r_1[A] + [B]}{r_2[B] + [A]}$$

где $r_1 = r_A = k_{11}/k_{12} = k_{AA}/k_{AB}$ $\qquad r_2 = r_B = k_{22}/k_{21} = k_{BB}/k_{BA}$

Величины r_1 и r_2 называются константами сополимеризации. Они показывают, во сколько раз растущий радикал реагирует в смеси быстрее с себе подобным мономером, чем с другим мономером. Ниже приведены константы совместной полимери-

зации бутадиена с различными мономерами, применяемыми при получении эластомеров методом радикальной полимеризации:

Мономер	r_1	r_2
Стирол	0,78	1,39
Акрилонитрил	0,05	0,35
2-Метил-5-винилпиридин	0,72	1,32
Метакриловая кислота	0,53	0,20

Так как отношение скоростей присоединения мономеров равно отношению их мольных концентраций, то можно записать аналогичное уравнение состава, справедливое для небольших степеней сополимеризации при концентрациях мономеров [A] и [B]:

$$\frac{[A']}{[B']} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1[A]+[B]}{r_2[B]+[A]}$$

где [A'] и [B'] — концентрации мономерных звеньев в сополимере.

Согласно этому уравнению, состав сополимера зависит от констант сополимеризации (рис. 2.4). При $r_1>1$ и $r_2<1$ сополимер обогащен звеньями мономера А; если $r_2>1$ и $r_1<1$, полимер содержит относительно большое количество звеньев В. Наконец, когда $r_1<1$ и $r_2<1$, наблюдается чередование звеньев и тем более частое, чем ближе к нулю константы сополимеризации. В этом случае при больших значениях [A] сополимер обогащается звеньями мономера А, а при больших значениях [B] — увеличивается содержание звеньев мономера В. Состав сополимера определяется кривой *2* (см. рис. 2.4), точка перегиба которой соответствует равенству констант сополимеризации. При неравенстве констант состав сополимера является статистическим, т. е. наблюдается случайное чередование звеньев. Для получения сополимера, состав которого соответствует исходной смеси, необходимо, чтобы $r_1=r_2=1$ или чтобы состав смеси удовлетворял условию азеотропности:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{r_2-1}{r_1-1}$$

Теоретически возможно, что $r_1>1$ и $r_2>1$, и, следовательно, происходит одновременное образование двух гомополимеров; на практике такие случаи неизвестны.

При рассмотрении процесса сополимеризации с участием бутадиена следует иметь в виду, что вследствие эффекта сопряжения активность бутадиенового радикала меньше активности самого мономера. Поэтому бутадиен и его производные вступают в

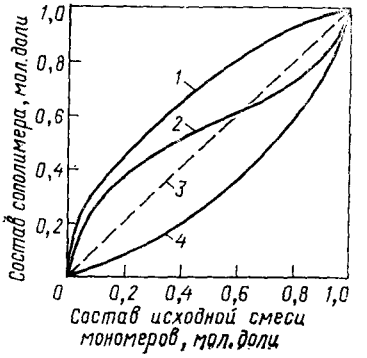


Рис. 2.4. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров и значений констант сополимеризации:
1 — $r_1<1$, $r_2>1$; *2* — $r_1<1$, $r_2<1$; *3* — $r_1=r_2=1$; *4* — $r_1>1$, $r_2<1$.

реакцию сополимеризации предпочтительно с виниловыми производными. Среди синтетических эластомеров сополимеры диенов с виниловыми соединениями занимают основное место (бутадиен-стирольный каучук, бутадиен-нитрильный каучук, бутилкаучук и др.).

Уравнение состава справедливо не только для сополимеров, получаемых методом радикальной полимеризации, но и для сополимеров, получаемых методами ионной полимеризации. Необходимо только отметить, что при радикальных процессах константы сополимеризации мало зависят от природы инициатора, характера среды и температуры. При ионных процессах сополимеризации активность мономеров существенно зависит от их склонности к взаимодействию с электрически заряженным активным центром и от полярности применяемого растворителя. В реакциях катионной сополимеризации при общем ускорении процесса с повышением полярности среды менее полярные и более активные мономеры становятся еще более активными, а более полярные, но менее активные — еще менее активными. В реакциях анионной и ионно-координационной сополимеризации константы сополимеризации зависят также от многих других параметров. Поэтому значения r_1 и r_2 в таких системах справедливы только при строго определенных условиях и не могут быть перенесены на другие условия или процессы сополимеризации.

2.2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсация — ступенчатый процесс взаимодействия молекул, содержащих функциональные группы, приводящий в результате химического взаимодействия этих групп к образованию высокомолекулярного соединения и сопровождающийся в ряде случаев выделением низкомолекулярного вещества (воды, спирта, аммиака и т. д.) [14—16, 19, 26—29].

Простейшей реакцией этого типа является синтез сложного полиэфира из гликоля и дикарбоновой кислоты. Известно, что при взаимодействии спирта с кислотой получается эфир:

$$RCOOH + R'CH_2OH \rightleftharpoons R{-}CO{-}O{-}CH_2{-}R' + H_2O$$

При наличии в каждой молекуле по одной функциональной группе реакция на этом заканчивается. Если же молекулы реагирующих веществ содержат по две функциональные группы, то реакция аналогичным образом продолжается дальше, так как на каждой стадии образуется соединение, имеющее те же функциональные группы, что и исходные вещества. Примером может служить взаимодействие адипиновой кислоты с этиленгликолем:

$$HO{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}OH + HO{-}(CH_2)_2{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\longrightarrow HO{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}O{-}(CH_2)_2{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{+HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH}$$

$$\longrightarrow HO{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}O{-}(CH_2)_2{-}O{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{+HO{-}(CH_2)_2{-}OH}$$

$$\longrightarrow HO{-}(CH_2)_2{-}O{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}O{-}(CH_2)_2{-}O{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}OH$$

и т. д.

В результате реакции образуется линейный полимер (полиэфир) состава:

$$HO{-}(CH_2)_2{-}O{-}[{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}O{-}(CH_2)_2{-}O{-}]_n{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}OH$$

Важно отметить, что при получении полимера по этому методу протекает ряд отдельных реакций этерификации, каждая из которых подобна этерификации моноспирта и одноосновной кислоты, и, следовательно, молекулярная масса полимера возрастает ступенчато.

В качестве примера поликонденсации, которая не сопровождается выделением низкомолекулярных веществ, а присоединение мономера к растущей цепи происходит ступенчато в результате химического взаимодействия функциональных групп, можно указать синтез полиуретанов. Действительно, при взаимодействии диизоцианатов и двухатомных спиртов рост цепи осуществляется в результате повторяющихся реакций миграции водорода гидроксильной группы к атому изоцианатной группы с образованием уретановой группировки по схеме:

$$O{=}C{=}N{-}R{-}N{=}C{=}O + HO{-}R'{-}OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O{=}C{=}N{-}R{-}NH{-}CO{-}O{-}R'{-}OH \xrightarrow{+OCN{-}R{-}NCO} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O{=}C{=}N{-}R{-}NH{-}CO{-}O{-}R'{-}O{-}CO{-}NH{-}R{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{+HO{-}R'{-}OH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O{=}C{=}N{-}R{-}NH{-}CO{-}O{-}R'{-}O{-}CO{-}NH{-}R{-}NH{-}CO{-}O{-}R'{-}OH$$

и т. д.

Обычно поликонденсация протекает как реакция двух соединений, каждое из которых содержит две однотипные функциональные группы (гликоль, дикарбоновая кислота, диамин и т. д.).

Подобная реакция протекает и с молекулами одного вещества, если они содержат две различные функциональные группы, например с молекулами аминоэнантовой кислоты:

$$2NH_2{-}(CH_2)_6{-}COOH \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\longrightarrow NH_2{-}(CH_2)_6{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}COOH \xrightarrow{+NH_2{-}(CH_2)_6{-}COOH} \longrightarrow$$

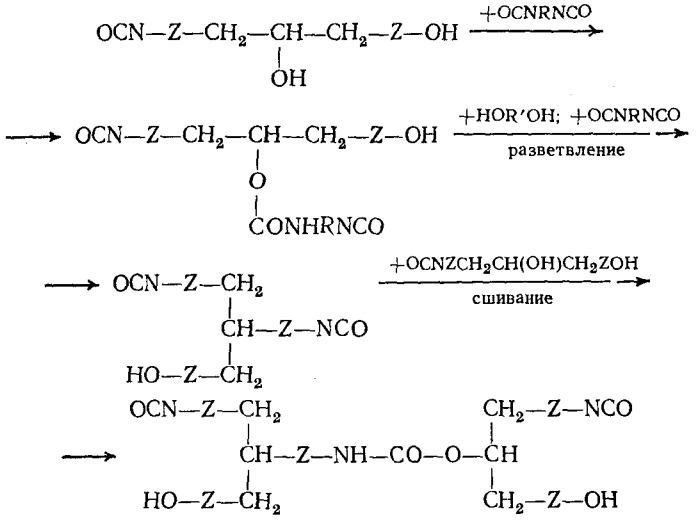
$$\longrightarrow NH_2{-}(CH_2)_6{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}COOH \text{ и т. д.}$$

В результате реакции образуется линейный полиамид:

$$H{-}[{-}NH{-}(CH_2)_6{-}CO{-}]_n{-}OH$$

При реакции двух бифункциональных соединений образуется линейный полимер, а процесс называется линейной поликонденсацией. При участии в реакции поликонденсации веществ,

имеющих более двух функциональных групп, получается полимер сетчатой структуры. Если, например, при получении полиуретана использовать смесь бутандиола с небольшим количеством глицерина, то на участке цепи, содержащей остаток глицерина, появляется возможность разветвления, а затем и сшивания цепей, так как на конце боковой цепи имеется функциональная группа:



где Z — линейный участок цепи полиуретана; R — углеводородный радикал.

Такой процесс называется трехмерной поликонденсацией. Очевидно, что он подчиняется тем же общим закономерностям, что и поликонденсация бифункциональных мономеров и, в частности, для него характерно ступенчатое протекание реакции.

В ходе трехмерной поликонденсации наблюдается образование геля, так как сшитые химическими связями линейные макромолекулы не могут отделиться друг от друга под воздействием растворителя. Гель представляет собой как бы одну гигантскую макромолекулу. Появление и увеличение содержания геля сопровождается резким возрастанием вязкости системы. В связи с этим реакция функциональных групп замедляется, и процесс поликонденсации на этой стадии редко доходит до конца.

В зависимости от строения исходных мономеров и условий проведения реакции процесс поликонденсации может быть равновесным (обратимым) или неравновесным (практически необратимым).

Основным признаком равновесной поликонденсации является ее обратимый характер, т. е. протекание в системе не только реакций роста полимерной цепи, но и одновременно процессов ее распада под влиянием низкомолекулярных продуктов реакции, реакции межцепного обмена и некоторых других факторов. На-

пример, получение сложного полиэфира (характерный пример равновесной поликонденсации) можно в общем виде записать следующим образом:

$$n\text{HO—R—OH} + n\text{HOOC—R'—COOH} \underset{k_{обр}}{\overset{k_{пр}}{\rightleftharpoons}}$$

$$\rightleftharpoons \text{H—[—O—R—O—OC—R'—CO—]}_n\text{—OH} + n\text{H}_2\text{O}$$

Отношение $k_р = k_{пр}/k_{обр}$ называется константой поликонденсационного равновесия и по ее значению можно судить о характере процесса. Для равновесной поликонденсации $k_р$ невелика (обычно $k_р \leqslant 10^2$). Так, при получении полиэфиров $k_р = 4—10$. Поэтому для увеличения выхода полимера из сферы реакции непрерывно удаляют образующееся низкомолекулярное вещество (проводят процесс в вакууме, повышают температуру реакции, разбавляют реакционную смесь инертным растворителем для уменьшения вязкости среды и увеличения скорости диффузии низкомолекулярного продукта реакции, вводят катализатор и т. д.).

Если $k_р \geqslant 10^3$, то поликонденсация оказывается практически необратимой. Распад цепей в этих процессах подавляется, что можно объяснить следующим:

1) поликонденсация вследствие высокой реакционной способности функциональных групп протекает быстро при таких умеренных температурах, когда скорость обратных реакций мала (например, если при получении полиэфира в смеси с гликолем заменить дикарбоновую кислоту на ее дихлорангидрид, а гликоль в смеси с дикарбоновой кислотой или ее дихлорангидридом на эфир или алкоголят гликоля);

2) образующиеся при поликонденсации полимеры не вступают в реакции с низкомолекулярными продуктами реакции, и поэтому обратные реакции вообще не протекают. Например, при получении полисульфидных каучуков из дигалогеналканов и полисульфида натрия выделяется хлорид натрия, который, очевидно, не реагирует с полимером:

$$n\text{ClRCl} + n\text{Na}_2\text{S}_x \longrightarrow \text{[—RS}_x\text{—]}_n + 2n\text{NaCl}$$

К числу практически необратимых процессов поликонденсации относятся синтез фенолоформальдегидных смол, полисилоксанов, полиалкиленгликолей, полиуретанов, процессы полирекомбинации, дегидрополиконденсации и ряд других [27, 28].

При поликонденсации уже на ранних стадиях основная масса молекул мономера вступает в реакции друг с другом с образованием димеров, тримеров и так далее до n-меров. Дальнейший рост цепи происходит при практически полном отсутствии мономера в системе (при цепной полимеризации на всех стадиях наряду с высокомолекулярным полимером присутствует мономер). При описании кинетики поликонденсации обычно исходят из предположения, что активность обеих функциональных групп одинако-

ва и не зависит от длины цепи полимера (принцип Флори). Этот принцип подтвержден в ряде случаев экспериментально, а его применение позволяет заметно упростить расчеты [16, с. 156]. Вместе с тем накапливается все больше данных, которые указывают на возможность изменения реакционной способности функциональных групп вследствие как химических, так и физических факторов. Поэтому результаты расчетов кинетики поликонденсации следует рассматривать как первое приближение к точному описанию реального процесса.

Для расчетов кинетики поликонденсации пользуются обычно понятием «глубины превращения мономера». Глубина превращения характеризуется долей прореагировавших к данному моменту функциональных групп. Принимая концентрацию реагирующих функциональных групп в момент времени t равными [a] и [b], можно записать следующее уравнение скорости поликонденсации (где k — константа скорости реакции):

$$-\frac{d[a]}{dt} = -\frac{d[b]}{dt} = k[a][b]$$

В случае эквимольного соотношения реагирующих групп в любой момент времени [a]=[b], соответственно:

$$-\frac{d[a]}{dt} = k[a]^2 \quad \text{или} \quad -\frac{d[a]}{d[a]^2} = kdt$$

Интегрируя это уравнение в пределах от $[a_0]$ до [a] и вводя глубину превращения $x=[a_0]-[a]/[a_0]$, получим:

$$\frac{1}{[a]} - \frac{1}{[a_0]} = kt \quad \text{и} \quad kt[a_0] = \frac{x}{1-x}$$

Это уравнение справедливо для необратимых процессов и для начальных стадий обратимых процессов, когда обратной реакцией можно пренебречь.

С помощью полученного уравнения можно определить степень поликонденсации n (среднее число звеньев в макромолекулах к моменту времени t). Поскольку степень поликонденсации в каждый момент времени равна отношению суммарного количества структурных звеньев к количеству образовавшихся макромолекул, то при эквимольном отношении реагирующих групп

$$\bar{n} = \frac{[a_0]}{[a]} = kt[a_0] + 1 = 1/(1-x)$$

Это означает, что степень поликонденсации обратно пропорциональна относительному количеству остающихся в системе функциональных групп.

Молекулярно-массовое распределение продуктов поликонденсации можно определить, подсчитывая долю отдельных n-мерных

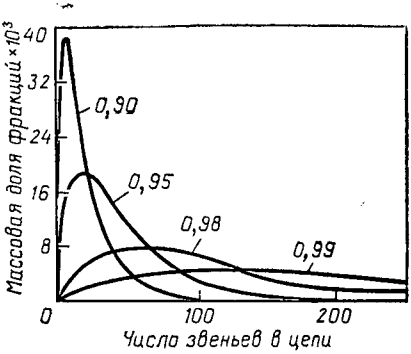


Рис. 2.5. Молекулярно-массовое распределение при различной степени завершенности реакции поликонденсации (цифры у кривых).

молекул P_n. Считая распределение по n-мерам статистическим, получаем:

$$P_n = x^{n-1}(1-x)$$

На рис. 2.5 представлены типичные кривые молекулярно-массового распределения полимера при различных степенях завершенности реакции поликонденсации. Чем больше глубина реакции, тем выше молекулярная масса и шире распределение по молекулярным массам. Полимеры с узким молекулярно-массовым распределением образуются на начальных стадиях реакции.

Для полифункциональных мономеров степень превращения в точке гелеобразования зависит от их функциональности. При эквимольном соотношении функциональных групп и средней степени функциональности системы $f_{ср}$ степень завершенности реакции определяется уравнением

$$x = 2/f_{ср} - 2/\bar{n}f_{ср}$$

Если $f_{ср}=2$, то в полном соответствии с изложенным выше $n=1/(1-x)$. Если же $f_{ср}>2$, а n непрерывно возрастает ($n\longrightarrow\infty$), то $(2/nf)\longrightarrow 0$, и в точке гелеобразования глубина превращения равна

$$x_\infty = 2/f_{ср}$$

Кинетические характеристики обратимой и необратимой поликонденсации сильно различаются. Обратимые процессы характеризуются малыми скоростями и сравнительно большими значениями энергии активации (80—170 кДж/моль). Для большинства процессов необратимой поликонденсации характерны высокие скорости и низкие значения энергии активации (8—42 кДж/моль); эти процессы, как правило, сильно экзотермичны.

Стадия роста цепи является основной в процессах поликонденсации. Она определяет все главные характеристики образующегося полимера: молекулярную массу, состав полимера, ММР и другие свойства. К прекращению роста цепи приводят как физические (увеличение вязкости системы, экранирование реакционных центров цепи молекулами растворителя и т. д.), так и химические факторы.

Поскольку поликонденсация — ступенчатый процесс, то он может быть прерван на любой стадии понижением температуры или введением монофункциональных соединений, способных реагиро-

вать с функциональными группами полимера. Так, если в смесь, в которой происходит реакция диола и дикарбоновой кислоты, ввести монокарбоновую кислоту, то последняя присоединяется к концевой гидроксильной группе растущей цепи полимера и прекращает ее дальнейший рост:

$$\sim\sim CH_2—CH_2—CO—O—CH_2—CH_2—OH + RCOOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \sim\sim CH_2—CH_2—CO—O—CH_2—CH_2—O—CO—R$$

Аналогичным образом молекула одноатомного спирта блокирует концевую карбоксильную группу полимера.

Приведенные выше кинетические уравнения применимы, когда оба реагирующих вещества содержатся в реакционной смеси в эквивалентных количествах. Если же в смеси имеется избыток одного компонента А, то этот компонент будет вступать в реакцию с большей скоростью, и полимерные цепи будут чаще оканчиваться характерными для компонента А функциональными группами. Поскольку эти группы не способны реагировать с находящимся в избытке компонентом А, реакция будет прекращаться раньше, чем будут использованы реагирующие вещества. Соответственно уменьшается средняя молекулярная масса продукта конденсации (рис. 2.6).

Средняя молекулярная масса получаемого полимера равна произведению $n\,m$, где m — масса повторяющегося звена. При большой глубине реакции, например при $x = 0{,}999$, средняя молекулярная масса полимера должна достигать больших значений. Однако практически при поликонденсации образуются полимеры со значительно меньшей молекулярной массой (не более десятков тысяч), чем при цепной полимеризации. Это объясняется следующими основными причинами:

1) присутствием низкомолекулярных примесей, содержащих функциональные группы, которые способны блокировать концевые группы растущих макромолекул (т.е. неэквивалентным соотношением исходных функциональных групп);

2) невозможностью полного удаления образующихся при конденсации низкомолекулярных веществ (вода, кислоты и др.);

3) протеканием побочных реакций, препятствующих поликонденсации или способствующих распаду полимерных цепей; примером таких реакций служит

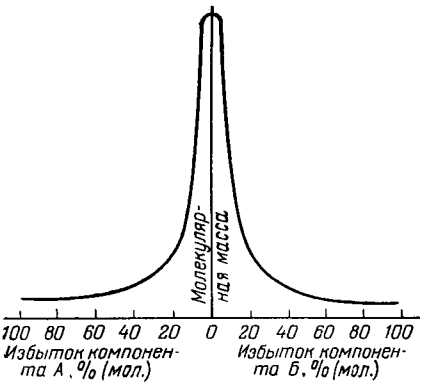


Рис. 2.6. Зависимость молекулярной массы сополимера от соотношения компонентов при поликонденсации.

ацидолиз полиэфира при действии монокарбоновой кислоты:

$$\sim\!\sim CH_2{-}CH_2{-}CO{-}O{-}CH_2{-}CH_2\sim\!\sim + RCOOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim\!\sim CH_2{-}CH_2{-}COOH + R{-}CO{-}O{-}CH_2{-}CH_2\sim\!\sim$$

Для многих поликонденсационных полимеров характерны реакции межцепного обмена. Они протекают либо в результате взаимодействия концевых групп одной макромолекулы с внутренним звеном другой, либо при взаимодействии двух различных по характеру внутренних функциональных групп. По первому механизму протекают реакции тиол-дисульфидного обмена в тиоколах (полисульфидных каучуках) (см. гл. 4, с. 128):

$$RSSR' + HSR'' \longrightarrow RSH + R'SSR''$$

В сложных полиэфирах межцепной обмен происходит между карбоксильной (или гидроксильной) и сложноэфирной группами, а также между сложноэфирными группами.

К побочным реакциям при поликонденсации относится и образование циклических соединений. Циклизация является результатом внутримолекулярного взаимодействия реакционных центров бифункциональных мономеров. Например, если функциональные группы в молекулах аминокислот разделены небольшим числом метиленовых групп, то возможно взаимодействие функциональных групп друг с другом, в результате чего образуются циклические молекулы. Тенденция к образованию таких молекул в сильной степени проявляется у соединений с пятью атомами углерода, так как в этом случае образуются шестичленные кольца:

$$H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_2{-}CH_2{-}C{=}O \\ | \qquad\quad | \\ CH_2{-}CH_2{-}NH \end{matrix}$$

В процессе поликонденсации дигалогенидов с полисульфидом натрия циклизация наблюдается при взаимодействии тетраметилендихлорида с Na_2S_3; при этом образуется тиациклопентан. Степень циклизации в реакциях подобного типа зависит от числа атомов серы в полисульфиде натрия, структуры дигалогенида и концентрации исходных мономеров. Внутримолекулярную циклизацию можно в значительной мере предотвратить, увеличивая концентрации мономеров и снижая температуру процесса.

Процессы поликонденсации в производстве эластомеров в отличие от промышленности пластических масс и синтетических волокон применяются ограниченно по сравнению с полимеризацией. Этими методами синтезируются силоксановый каучук (см. с. 121), тиокол (см. с. 128), полиуретановые (см. с. 124) и другие каучуки.

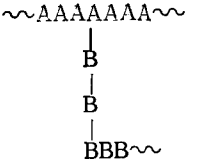
2.3. ПОЛУЧЕНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ, ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Блок- и привитыми сополимерами называют сополимеры двух и более мономеров, отличающиеся тем, что отдельные участки (блоки) молекулярных цепей, состоящие из группировок одного мономера, имеют протяженность в несколько десятков нанометров [15, 16, 30—35].

Блок-сополимер является линейным полимером; схематически его молекула может быть представлена следующим образом:

$$\sim\!\sim AAAAA—BBBBB—AAAAA\sim\!\sim$$

Привитой сополимер является разветвленным полимером: в нем к главной цепи одного состава присоединены (привиты) боковые цепи другого состава:



Наличие в блок- и привитых сополимерах больших участков цепей, построенных из различных мономеров, обусловливает то, что некоторые свойства этих полимеров являются характерными для гомополимеров обоих мономеров. Так, привитой сополимер натурального каучука, в котором содержатся боковые цепи полистирола с молекулярной массой до $15 \cdot 10^4$, имеет два максимума динамических потерь. Один из максимумов — при —40 °С — связан с наличием цепей каучука, другой — при +100 °С — характерен для полистирола.

2.3.1. Блок-сополимеры

Получение блок-сополимеров методом цепной полимеризации может быть осуществлено путем многостадийной полимеризации двух мономеров или путем сополимеризации одного гомополимера с другим мономером (или с другим гомополимером). В обоих случаях первоначальной стадией является получение молекулярной цепи мономера А, на конце которой должна быть активная группа, способная далее присоединять молекулы мономера В. Например, при получении блок-сополимера стирола с бутадиеном или изопреном первоначально в углеводородном растворителе на литийорганическом катализаторе полимеризуется стирол (А):

$$R^-Li^+ + nA \longrightarrow R(A)_{n-1}A^-Li^+$$

Ионная пара на конце молекул полистирола сохраняется, поэтому при введении в систему диена (В) процесс продолжается:

$$R(A)_{n-1}A^-Li^+ + mB \longrightarrow R(A)_nB_{m-1}B^-Li^+$$

Для получения желаемых технологических свойств необходимо, чтобы полибутадиеновый блок располагался между полистирольными блоками, поэтому в систему после израсходования бутадиена вновь вводят стирол:

$$R(A)_n(B)_{m-1}B^-Li^+ + pA \longrightarrow R(A)_n(B)_m(A)_{p-1}A^-Li^+$$

После израсходования стирола катализатор дезактивируют и выделяют полимер, который получил название термоэластопласта, так как при комнатной температуре он обладает свойствами наполненного вулканизата, а при температурах выше 140 °С легко перерабатывается литьем и другими способами (см. с. 000), подобно термопластам или сырым резиновым смесям.

Можно также вначале полимеризовать бутадиен на металлическом литии. При этом, как показано ранее, образуются бифункциональные ионы, и поэтому возможно получение трехблочного сополимера при однократном добавлении стирола (А):

$$Li + B \longrightarrow Li^+B^-\cdot$$

$$2Li^+B^-\cdot \longrightarrow Li^+B^-B^-Li^+$$

$$Li^+B^-B^-Li^+ \xrightarrow{+nB} Li^+B^-B_nB^-Li^+ \xrightarrow{+(m+p)\,A} Li^+A^-A_{m-1}B_{n+2}A_{p-1}A^-Li^+$$

Однако качество термоэластопластов в этом случае ухудшается вследствие гибели части ионных пар и появления в качестве примеси молекул двухблочных сополимеров $(A)_n$—$(B)_m$.

Полимерные молекулы мономера А, содержащие на концах цепей активные группировки, получают также при использовании бифункциональных инициаторов, таких как полимерные пероксиды и гидропероксиды. При этом вторую стадию — реакцию со вторым мономером В — инициируют путем нагревания.

Блок-сополимеры получают в результате физического воздействия (вальцевание, ультразвуковые колебания, ионизирующие излучения) на смесь двух полимеров. При необходимой интенсивности эти воздействия вызывают распад молекулярных цепей с образованием радикалов:

$$\sim\!AAAA\!\sim \longrightarrow 2\sim\!AA\cdot$$

$$\sim\!BBBB\!\sim \longrightarrow 2\sim\!BB\cdot$$

При рекомбинации двух различных радикалов возникают молекулы блок-сополимера:

$$\sim\!AA\cdot + \cdot BB\!\sim \longrightarrow \sim\!AABB\!\sim$$

Возникшие при физическом воздействии радикалы могут также реагировать с молекулярными цепями, отрывая водород (или другой подвижный атом). В результате такой реакции получается новый радикал со свободной валентностью в середине цепи. При рекомбинации его с другим радикалом, содержащим активный центр на конце цепи, образуется привитой сополимер:

$$\sim\!BBBB\!\sim + 2\sim\!AA\cdot \longrightarrow \sim\!AA\!-\!H + \sim\!BBBB\!\sim$$

Поскольку в полученном сополимере содержатся структуры как блочного, так и привитого типа, такой сополимер называется межполимером. Межполимер получают, например, при вальцевании в атмосфере инертного газа бутадиен-стирольного и натурального каучуков.

Полимерный радикал, возникший в результате разрыва цепи при физическом воздействии, способен инициировать процесс полимеризации какого-нибудь мономера. При этом образуется блок-сополимер:

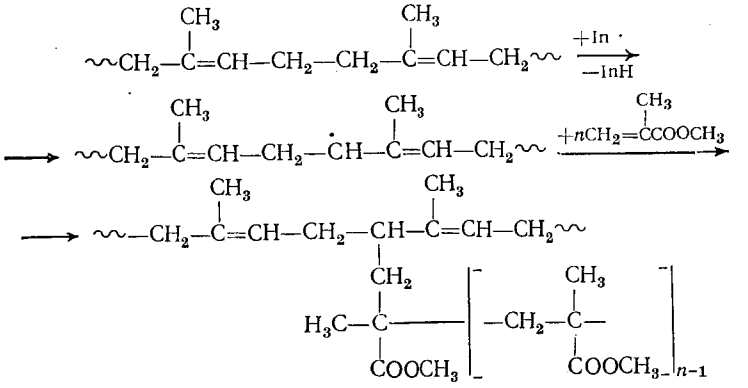
$$\sim\!AAAA\!\sim \longrightarrow 2\ \sim\!AA\cdot \xrightarrow{+nB} \sim\!AAABBB\!\sim$$

Такой процесс реализуется при вальцевании каучука с виниловыми мономерами, например при пластикации натурального каучука с метилметакрилатом на лабораторных вальцах при 16 °С. Аналогичный эффект наблюдается, если раствор каучука в мономере подвергать действию ультразвуковых колебаний или ионизирующих излучений.

Блок-сополимеры получают и поликонденсацией олигомерных блоков с различными концевыми функциональными группами.

2.3.2. Привитые сополимеры

Процесс привитой сополимеризации представляет особый интерес для придания новых свойств малополярным каучукам. Начальной стадией процесса является такая обработка каучука, в результате которой в его цепи возникают активные центры. Эти активные центры в последующем инициируют присоединение молекул мономера с образованием боковых ответвлений. Обработку обычно проводят пероксидами, молекулярным кислородом и другими источниками свободных радикалов. Взаимодействие молекул каучука, содержащих двойные связи, с пероксидами приводит к отрыву подвижного водорода от макромолекул каучука. При этом в молекуле каучука образуются активные центры, на которых начинается процесс полимеризации находящегося в системе мономера, например метилметакрилата:



где In• — радикал инициатора.

Привитые сополимеры на основе натурального каучука получают при пластикации в специальных смесителях, в растворе или при обработке латекса. По первому способу набухший в мономере каучук, содержащий инициатор полимеризации (пероксид, азо- или диазосоединение), пластицируется при температуре распада инициатора (60—80 °С) на радикалы. Радикалы инициатора взаимодействуют с каучуком по указанной схеме с возникновением полимерных радикалов. Последние взаимодействуют с мономером, который присоединяется в виде боковой цепи.

Наряду с привитым сополимером образуется гомополимер используемого мономера. Поэтому для получения очищенного привитого сополимера или блок-сополимера необходимо его отделить от образовавшегося гомополимера. Это делают, основываясь на различной растворимости блок-сополимера и гомополимера, последовательной экстракцией или дробным осаждением. Процесс, как правило, сопряжен с трудностями, что является одной из причин небольшого объема производства эластомеров этим методом.

Наиболее удобно привитую полимеризацию проводить, используя каучук в виде латекса [30, с. 33]. Инициирующей системой в этом случае являются гидропероксиды (например, *трет*-бутилгидропероксид), активированные полиамином (тетраэтиленпентамином). Сначала в латекс вводят требуемый мономер, в котором предварительно растворяют гидропероксид. Когда мономер равномерно распределится в латексе, к нему добавляют полиамин, вызывающий полимеризацию при комнатной температуре в течение нескольких часов. Полученный привитой сополимер выделяют из латекса методом коагуляции.

Описанным методом получают привитые сополимеры натурального каучука с метилметакрилатом, стиролом и акрилонитрилом под названием «гевеяплас». Эти каучуки характеризуются новыми свойствами по сравнению с исходным натуральным каучуком. Так, сополимер с акрилонитрилом отличается повышенными маслостойкостью и адгезией к металлу, а сополимер с метилметакрилатом — лучшими технологическими свойствами и меньшей анизотропией смесей.

2.3.3. Модифицированные полимеры

Если при полимеризации и поликонденсации происходит превращение мономеров в полимеры, то в процессе привитой сополимеризации используется заранее приготовленный полимер. Превращение полимеров одного химического состава в полимеры другого химического состава в результате реакций в мономерных звеньях цепи является сущностью нового метода получения полимеров — синтеза путем модификации [33].

Впервые модификация полимеров с этой целью была использована французским ученым Г. Браконно, который в 1883 г. обработкой целлюлозы азотной кислотой получил нитрат целлюлозы. С тех пор изучены реакции модификации большинства природных и синтетических полимеров.

Для синтеза эластомеров используют реакции модификации полиэтилена (получение хлорсульфированного и хлорированного по-

лиэтилена), бутилкаучука (получение хлор- и бромбутилкаучука), полиизопрена и некоторых других полимеров. Закономерности этих реакций обсуждаются во второй части книги в связи с рассмотрением химических реакций эластомеров.

Глава 3

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ

Детальное рассмотрение физики и механики эластомеров не входит в задачу данной книги, поэтому мы отсылаем читателей к имеющимся в настоящее время учебным пособиям и монографиям по физикохимии и механике полимеров (см., например, [36—40] и др.).

Главная особенность структуры полимеров — наличие длинных цепных макромолекул — является основой для понимания их физико-механических свойств и характеристик. Полимеры не могут находиться в газообразном агрегатном состоянии. Следовательно, из трех известных агрегатных состояний веществ для полимеров существуют только два — жидкое и твердое. Суммарная энергия взаимодействий между макромолекулами полимера из-за их большого размера превышает энергии химических связей звеньев в цепи, и поэтому попытка перевести полимер в газообразное состояние нагреванием приведет к его химическому разложению. В газовую фазу перейдут продукты этого разложения, которые будут низкомолекулярными веществами.

Жидкости и твердые тела, как известно, могут находиться в кристаллическом и аморфном фазовых состояниях, различие между которыми заключается в упорядоченности расположения молекул и отдельных атомных групп друг относительно друга.

Для кристаллического фазового состояния характерен так называемый дальний порядок в расположении молекул, т. е. порядок, соблюдающийся на расстояниях, значительно превышающих размеры молекул и расстояния между ними.

Для аморфного фазового состояния характерно наличие так называемого ближнего порядка, т. е. такого, который соблюдается на расстояниях, сравнимых с размерами молекул и расстояниями между ними.

Для эластомеров характерным является аморфное фазовое состояние, как в твердом, так и в жидком агрегатных состояниях. Это объясняется высокой подвижностью звеньев макромолекул эластомеров, что является их специфическим признаком и отличает от других видов полимеров (пластиков, волокон). Вместе с тем многие эластомеры в определенных условиях, например при охлаждении или растяжении, способны кристаллизоваться.

Низкомолекулярные аморфные вещества могут находиться только в двух физических состояниях — жидком и стеклообразном,

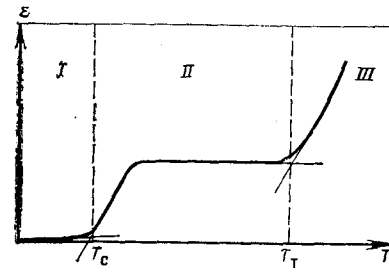


Рис. 3.1. Типичная термомеханическая кривая аморфных полимеров линейного строения:

I — стеклообразное состояние; *II* — высокоэластическое состояние; *III* — вязкотекучее состояние; T_c и $T_т$ — температуры переходов.

а полимеры — в стеклообразном, вязкотекучем и высокоэластическом. В стеклообразном состоянии структурные элементы макромолекулы совершают лишь небольшие колебательные движения вокруг центров равновесия. Это объясняется малой энергией теплового движения этих элементов при низких температурах и при высоком уровне межмолекулярного взаимодействия в полимере.

При повышении температуры энергия теплового движения структурных элементов возрастает и, если размеры молекул невелики, вещество из стеклообразного состояния переходит в жидкое, текучее. Молекулы при этом становятся способными перемещаться друг относительно друга. Чем больше размер молекул, тем большая энергия необходима для осуществления такого движения.

В длинных цепных макромолекулах их отдельные участки могут перемещаться друг относительно друга без общего перемещения всей макромолекулы, т. е. звенья макромолекулы и вся она приобретают возможность изгибаться — полимер переходит в высокоэластическое состояние. При дальнейшем повышении температуры, когда энергия теплового движения структурных элементов становится больше энергии их межмолекулярного взаимодействия, макромолекулы начинают перемещаться друг относительно друга, т. е. полимер переходит в вязкотекучее состояние.

Физические состояния полимеров наглядно иллюстрирует термомеханическая кривая для линейных аморфных полимеров (к которым принадлежит большинство эластомеров), полученная при измерении деформации полимера под действием сжимающего или растягивающего усилия в зависимости от температуры испытания (рис. 3.1). Первый участок (*I*) соответствует стеклообразному состоянию, в пределах которого деформации эластомера невелики. Величина деформации мало зависит от температуры при небольших значениях напряжения. Второй участок (*II*) соответствует высокоэластическому состоянию и большим обратимым деформациям эластомера. Из рисунка видно, что сначала деформация быстро растет с повышением температуры, а затем перестает от нее зависеть. Третья область отвечает вязкотекучему состоянию. Практически важными точками на термомеханической кривой являются температуры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (температура стеклования) и из высокоэластического в вязкотекучее (температура текучести). Расстояние по оси температур между этими двумя точками называется интерва-

лом высокоэластичности и является важнейшей характеристикой эластомеров. Чем больше этот интервал, тем шире температурная область, в которой полимер может использоваться в качестве высокоэластического материала. На величину этого интервала влияют химическая природа полимера, его молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, способность полимера к кристаллизации при хранении и деформировании и др. [36—48, 50—53, 57, 61, 62].

Главными факторами, способствующими расширению температурного интервала высокоэластичности, являются увеличение гибкости цепей и молекулярной массы полимера, снижение его способности к кристаллизации, исключение взаимного перемещения макромолекул друг относительно друга при приложении нагрузки или в результате теплового движения (например, создание сетки поперечных химических связей между макромолекулами при вулканизации), продолжительность действия нагрузки и др.

Возможность реализации высокоэластического состояния эластомеров связана с важной специфической особенностью строения полимеров — *гибкостью макромолекул*. Высокоэластичность проявляется в возможности полимера обратимо изменять свою форму при внешних воздействиях, например при растяжении или сжатии. При снятии приложенного напряжения исходная форма эластомера восстанавливается.

Проявление гибкости макромолекулы возможно благодаря свободе вращения атомных групп вокруг единичных химических связей в молекулах полимеров. При перемещениях отдельных атомных групп друг относительно друга валентные углы остаются неизменными. Внутреннее вращение этих групп в молекулах является причиной существования стереоизомеров у органических и неорганических веществ. Если это внутреннее вращение происходит очень быстро (например, 10^{10} раз в секунду, как в случае группы CH_3 в молекуле этана), то стереоизомеры не могут быть разделены. Если же внутреннее вращение затруднено, например наличием двойной связи, то стереоизомеры устойчивы и могут быть выделены (фумаровая и малеиновая кислоты).

Рассмотрим особенности вращения звеньев макромолекулы полимера на примере простейшего углеводородного полимера — полиэтилена (рис. 3.2). Если представить себе возможность полной свободы вращения каждого соседнего атома углерода относительно предыдущего (C_2 относительно C_1; C_3 относительно C_2 и т. д.), то при сохранении валентных углов, т. е. без разрыва химических связей, атом C_2 займет в результате теплового движения любое положение относительно атома C_1 на основании конуса с образующей C_1—C_2 и вершиной в C_1. Аналогичные рассуждения можно продолжить относительно каждого последующего атома С. При этом условие сохранения целостности валентных углов будет соблюдено, а следовательно, никаких изменений в химическом строении макромолекулы не произойдет. Число взаимных положений

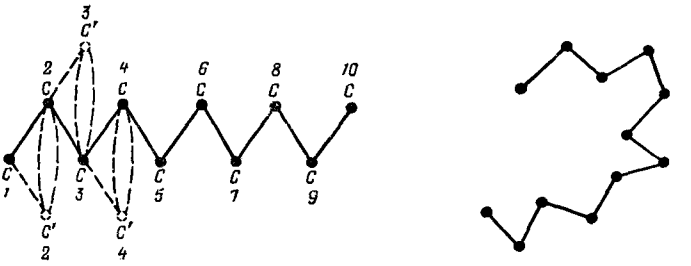


Рис. 3.2. Схема участка цепи макромолекулы линейного углеводородного полимера (боковые заместители и атомы водорода не показаны).

Рис. 3.3. Конформация участка цепи макромолекулы линейного углеводородного полимера с учетом ограничения свободы вращения звеньев.

атомов друг относительно друга при их тепловом движении бесконечно велико, а наиболее вероятным для макромолекулярной цепи является некоторое положение (например, изображенное на рис. 3.3), отвечающее наиболее выгодной конформации. (Напомним, что конформациями называются формы макромолекулы, переходящие друг в друга без разрыва химических связей.)

Легко представить, что для макромолекулы полимера осуществимо огромное число конформаций, причем чем выше температура, тем легче осуществляется внутреннее вращение в макромолекуле и тем больше конформаций может она принимать. Если в макромолекуле содержатся двойные связи, разделенные двумя и более одинарными связями (как у полидиенов), то подвижность связей С—С в α-положении к двойным повышена вследствие эффектов сопряжения электронных облаков этих связей (см. гл. 2). В результате для звеньев изопрена или бутадиена в макромолекулах полиизопрена или полибутадиена характерно более свободное вращение вокруг С—С-связи.

Число возможных конформаций макромолекул *цис*-1,4-полиизопрена и *цис*-1,4-полибутадиена при прочих равных условиях (температура, степень полимеризации и др.) больше, чем у *транс*-1,4-полиизопрена и *транс*-1,4-полибутадиена, так как у последних межмолекулярные взаимодействия проявляются сильнее вследствие более плотной упаковки макромолекул. Поэтому температурный интервал высокоэластичности у *цис*-изомеров этих углеводородных полимеров значительно больше, чем у *транс*-изомеров.

В макромолекулах полиэтилена и полипропилена свобода вращения вокруг связей С—С не может реализоваться в большом температурном интервале из-за возникновения кристаллических структур вследствие плотной упаковки линейных макромолекул. Если регулярность цепи нарушается, например в результате сополимеризации этилена с пропиленом, то цепи таких полимеров становятся гибкими. Так, статистический сополимер этилена и пропилена с соотношением звеньев мономеров, близким к 1 : 1,

обладает высокоэластичностью в широком интервале температур, т. е. является типичным эластомером.

Как видно из рис. 3.2, в результате перемещений каждого последующего атома углерода относительно предыдущего и ограничений, накладываемых межмолекулярными взаимодействиями на эти перемещения (энергетический барьер вращения), взаимное влияние атомов вдоль цепи полимера уменьшается. Статистическое рассмотрение конформации такой макромолекулы показывает, что, начиная с некоторого атома С (C_{20}, C_{30} и т. д.), сравнительно удаленного от атома C_1, взятого за начало отсчета, положение этого 20-го, 30-го и т. д. атомов углерода оказывается независимым от положения первого углеродного атома. Иными словами, влияние атома C_1 на свободу вращения последующих атомов С ограничено, и достаточно удаленные атомы участвуют в колебательных перемещениях независимо от первого. Таким образом, макромолекулы можно условно разделить на некоторые отрезки, положение которых в пространстве в результате конформационных перемещений не зависит друг от друга. Такой отрезок цепи называется сегментом макромолекулы. Его размер служит мерой гибкости цепи полимера. Чем меньше размер сегмента, тем более гибкой является полимерная цепь, т. е. тем большее число независимых перемещений могут совершать в пространстве ее звенья.

Для идеально гибкой цепи размер сегмента равен размеру ее элементарного звена. Для идеально жесткой цепи размер сегмента равен размеру всей макромолекулы, которую можно представить в виде жесткой палочки, совершающей тепловые перемещения как единое целое.

Гибкость цепей всех реальных полимеров находится между этими двумя крайними случаями [36—62].

Конформацию макромолекулы принято характеризовать расстоянием между ее концами, которое определяет размер макромолекулярного статистического клубка, т. е. пространственной фигуры, отвечающей наиболее вероятному расположению сегментов цепи друг относительно друга при некотором заданном расстоянии между концами макромолекулы.

Если обозначить расстояние между концами цепи r, то статистическое распределение макромолекул по расстояниям между их концами описывается функцией распределения Гаусса (рис. 3.4), которая в упрощенном виде может быть представлена формулой:

$$S = k \ln W(r)$$

где S — энтропия системы; k — константа Больцмана; W — число конформаций, которые может принять макромолекула, или термодинамическая вероятность существования цепи.

Статистическое рассмотрение состояний макромолекул [36, 37, 39, 43, 47, 50] показывает, что вероятности предельных случаев существования макромолекулы, когда $r=0$ или длине всей макромолекулы, близки к нулю, т. е. такие состояния маловероятны.

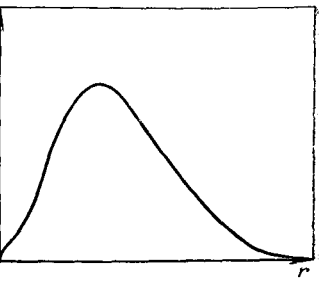


Рис. 3.4. График функции $W(r)$ распределения макромолекул от расстояния между концами (r).

Наиболее вероятным является некоторое среднее расстояние между концами макромолекулы ($r=r_{вер}$), которое соответствует форме так называемого среднестатистического, или гауссова клубка. Оно пропорционально длине сегмента и квадратному корню из их числа в одной маркомолекуле. Чем меньше длина сегмента, тем больше их число при заданной длине макромолекулы (т. е. при данной степени полимеризации) и тем большее число конформаций может принимать макромолекула. Это соответствует росту гибкости цепи и характерно для эластомеров.

Простые расчеты показывают, что при средней молекулярной массе высокоэластичного полимера, равной $3\cdot10^5$, расстояние между концами его макромолекулы может изменяться почти в 50 раз по сравнению с наиболее вероятным расстоянием. В действительности при растяжении реальных эластомеров после 10—12-кратного увеличения их длины наступает разрушение (разрыв) образцов. Помимо дефектов в образцах, это объясняется тем, что в реальных условиях размер сегмента больше размера элементарного звена, и поэтому степень обратимого деформирования эластомера меньше. Чем больше размер сегмента макромолекулы, тем больше ограничений накладывается на число независимых конформаций макромолекулы при данном расстоянии между ее концами и тем меньше величина ее обратимой (высокоэластической) деформации.

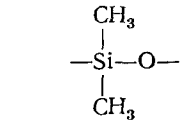
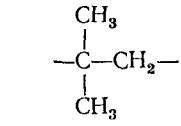
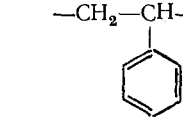
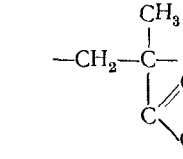
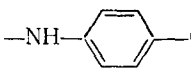
На гибкость цепи полимера большое влияние оказывает его химическая природа (табл. 3. 1).

У *цис*-1,4-полиизопрена и *цис*-1,4-полибутадиена число элементарных звеньев в сегменте составляет 2—3, и гибкость их макромолекул выше, чем у всех указанных полимеров. Как видно, гибкость цепи снижается с увеличением числа полярных групп в макромолекуле полимера.

Высокое межмолекулярное взаимодействие в полимерах, цепи которых построены из атомов углерода, но боковые заместители у которых различны по полярности (поливинилхлорид, полиакрилонитрил и др.), приводит к затруднениям в проявлении гибкости их макромолекул. Макромолекулы углеводородных эластомеров (полиизопрена, полибутадиена и их сополимеров, сополимеров этилена и пропилена и др.) достаточно гибки благодаря низкому уровню межмолекулярных взаимодействий или нарушению регулярности упаковки их макромолекул [36—63].

Объяснение связи между структурой полимеров и их физико-механическими свойствами следует искать в рассмотрении поведения как отдельных макромолекул, так и их различных агрега-

Таблица 3.1. Гибкость макромолекул различных полимеров [36]

Полимер	Элементарное звено	Размер сегмента, нм	Среднее число элементарных звеньев в сегменте
Полидиметилсилоксан		1,4	4,9
Полиизобутилен		1,83	7,3
Полиэтилен	$-CH_2-CH_2-$	2,08	8,3
Полистирол		2,00	7,9
Поливинилхлорид	$-CH_2-CHCl-$	2,96	11,7
Полиметилметакрилат		1,51	6,0
Поли-*п*-бензамид		210	320

тов (надмолекулярных образований, сеток и др.), и исследовать структуру и свойства сеток, образующихся в процессе вулканизации каучуков (сшивания их макромолекул поперечными химическими связями), невозможно без знания структуры и поведения изолированных макромолекул.

Выше показано, что статистическое рассмотрение высокоэластической деформации позволяет установить связь числа возможных конформаций макромолекул с расстоянием между концами цепей. Каждой величине деформации соответствует определенное среднее расстояние между концами макромолекулы, которое и характеризует термодинамическую вероятность существования системы, т. е. ее энтропию. При растяжении эластомера расстояние между концами макромолекулы увеличивается по сравнению с наиболее вероятным, а число способов реализации состояния системы уменьшается в соответствии с функцией распределения Гаусса (см. рис. 3.3 и 3.4). Следовательно, энтропия системы снижается, что проявляется в росте упругой силы и повышении температуры системы.

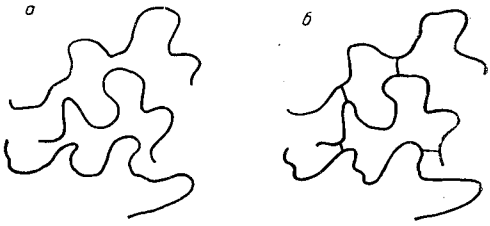


Рис. 3.5. Схематическое изображение изолированных (*а*) и сшитых (*б*) макромолекул эластомера.

Статистическое рассмотрение зависимости упругой силы, возникающей при растяжении эластомера, от его структурных параметров для изолированной макромолекулы приводит к формуле, в которой сила оказывается прямо пропорциональной расстоянию между концами макромолекулы и температуре, т. е. модуль эластичности высокоэластического полимера определяется его химической природой и температурой, при которой осуществляется процесс деформирования.

При деформировании системы изолированных макромолекул неизбежно проскальзывание одной молекулы относительно окружающих ее соседей. Это происходит вследствие слабых межмолекулярных сил, действующих между макромолекулами, которыми при описании высокоэластической деформации идеальных каучуков пренебрегают. Изменение взаимного расположения макромолекул приводит к затруднениям при количественном описании системы макромолекул в целом. Соединение макромолекул редкими химическими поперечными связями позволяет исключить их взаимное проскальзывание (течение) и рассматривать лишь перемещения звеньев или сегментов этих макромолекул. Число поперечных связей (сшивок) должно быть небольшим, чтобы они не служили препятствием для теплового движения звеньев и сегментов. В этом случае система макромолекул деформируется как единое целое и меняется физический смысл понятия «размер макромолекулы» (рис. 3.5). Вместо расстояния между концами одной макромолекулы теперь следует рассматривать среднее значение отрезка макромолекулы между узлами сетки, т. е. звеньями макромолекул, образовавших химические поперечные связи, число таких узлов и т. д. Понятие индивидуальной макромолекулы в такой сетке теряет смысл — образуется единая пространственная структура с новыми параметрами. Сшитый эластомер теряет способность растворяться в обычных для соответствующих несшитых каучуков растворителях и лишь ограниченно набухает в них. Степень набухания количественно связана с густотой сетки (см. гл. 10).

Статистическое рассмотрение показывает, что, как и при деформации системы линейных макромолекул, модуль эластичности сетки линейно растет с температурой, так как природа высокоэластичности в обеих системах одинакова. Отклонение экспериментальной кривой растяжения в координатах нагрузка — удлинение от теоретически рассчитанной (рис. 3.6) связано с вкладом энергетической составляющей в изменение свободной энергии при деформации реального эластомера вследствие увеличения доли

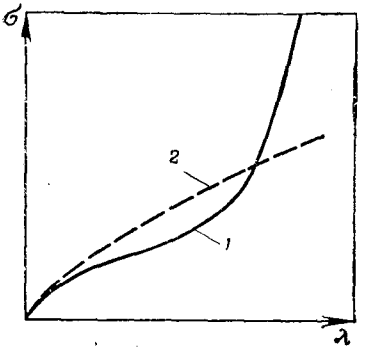


Рис. 3.6. Экспериментальная *(1)* и теоретически рассчитанная *(2)* зависимости степени деформации λ от напряжения σ.

межмолекулярных взаимодействий при сближении растягиваемых макромолекул. Хорошее совпадение теории с экспериментом наблюдается только при небольших деформациях (например, до удлинений 30—50%).

Вклад энергетической составляющей в величину модуля эластичности тем больше, чем интенсивнее межмолекулярное взаимодействие в полимере, чем легче макромолекулы ориентируются при растяжении (вплоть до образования кристаллических структур). При этом он возрастает для эластомеров с полярными заместителями (например, полихлоропрен, бутадиен-нитрильные каучуки и др.) или эластомеров, построенных из однотипных мономерных звеньев (каучуков регулярного строения, таких, как *цис*-1,4-полиизопрен). Кристаллизация, которая наблюдается, как правило, при высоких степенях растяжения, приводит к существенным отклонениям экспериментальной кривой нагрузка — удлинение от теоретической. Модуль эластичности резко возрастает. При кристаллизации выделяется тепло, что сильно увеличивает разогрев деформируемого эластомера. Таким образом, закономерности деформации реальных эластомеров заметно отличаются от закономерностей деформации идеальных каучуков [36—44].

Специфической особенностью деформации эластомеров является неравновесность протекающих при этом процессов в реальных условиях измерений и эксплуатации. Неравновесность процессов молекулярных перестроек в полимерах является их универсальным свойством, которое определяет релаксационную природу деформации полимеров [36—47, 50, 53, 54, 57, 61, 62].

Релаксацией обычно называют процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное вследствие какого-либо энергетического воздействия на систему. Таким образом, релаксация предполагает, что изменение состояния системы в результате этого воздействия происходит в течение конечного отрезка времени. Скорость подобных переходов характеризуется так называемым временем релаксации τ, которое является величиной, обратной вероятности переходов:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U/RT}$$

где τ_0 — период колебания атомов, равный 10^{-13} с; ΔU — энергия активации перехода из одного состояния в другое.

Чем меньше время релаксации, тем быстрее устанавливается равновесие в системе в результате теплового движения или како-

го-либо энергетического воздействия на систему. Из приведенной зависимости видно, что чем выше температура и чем меньше энергия активации процесса перехода молекул или других элементов структуры из одного состояния в другое, тем меньше время релаксации системы. С повышением температуры увеличивается подвижность элементов структуры и растет скорость их перехода из неравновесного состояния в равновесное (уменьшается время релаксации). Релаксационные процессы при высоких температурах протекают быстрее. Снижение ΔU свидетельствует об уменьшении межмолекулярных физических взаимодействий между элементами структуры, т. е. в неполярных полимерах релаксационные процессы протекают быстрее, чем в полярных. Очевидно, при равенстве температуры и энергии межмолекулярных взаимодействий система с малыми по размеру структурными элементами (низкомолекулярные соединения) релаксирует быстрее, чем система, состоящая из больших структурных элементов (высокомолекулярные соединения). Действительно, время релаксации звеньев макромолекул полимеров на 4—6 порядков больше времени релаксации малых молекул их никомолекулярных аналогов (для звеньев макромолекул углеводородных эластомеров $\tau = 10^{-4}$—10^{-6} с, в то время как для их низкомолекулярных аналогов типа гидрированных мономеров $\tau = 10^{-10}$ с). Это объясняется тем, что звенья в макромолекуле связаны друг с другом химическими связями, а молекулы низкомолекулярных жидкостей — только слабыми физическими связями. При эксплуатации изделий из эластомеров всегда учитывают релаксационный характер воздействия нагрузки.

Релаксационные свойства эластомеров наглядно проявляются при исследовании их деформационных свойств, в частности, зависимости изменения деформирующей силы (или напряжения) и деформации от продолжительности действия этой силы или продолжительности наблюдения.

Для аморфных полимеров, в общем, характерны следующие виды деформаций:

гуковская упругость, связанная с деформацией валентных связей, которая очень мала;

собственно высокая эластичность, связанная, как указывалось выше, с гибкостью цепи и свободой перемещения сегментов макромолекул при сохранении взаимного расположения самих макромолекул;

вязкое течение, т. е. скольжение макромолекул друг относительно друга, происходящее при отсутствии химических поперечных связей между макромолекулами;

вязкоупругость, т. е. сочетание обратимой высокоэластической деформации с необратимым скольжением макромолекул друг относительно друга. Этот последний вид деформации лежит в основе понимания релаксационных явлений в полимерах, так как проявляется даже при отсутствии истинного течения макромолекул (при наличии сетки редких поперечных связей между макромоле-

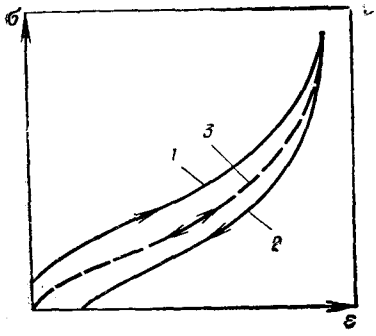


Рис. 3.7. Зависимость деформации ε от напряжения σ в цикле растяжение — сокращение аморфного эластомера:

1 — растяжение; *2* — сокращение; *3* — цикл растяжение — сокращение в равновесных условиях.

кулами эластомера). Переходы макромолекул в равновесные конформации происходят в течение обозримого времени, что можно рассматривать как своеобразное вязкое течение. Оно отличается от истинного течения своей обратимостью, т. е. способностью прекращаться по прошествии отрезка времени, определяемого временем релаксации полимера. Вязкоупругость, таким образом, сочетает в себе элементы вязкого течения и высокоэластичности.

Преобладание одного из указанных видов деформации при механических воздействиях на полимер зависит от его физического и фазового состояния, которые, в свою очередь, определяются химической природой полимера и условиями испытания или эксплуатации. В стеклообразном и кристаллическом состояниях заметно проявляется гуковская деформация. Элементы структуры в этом случае колеблются относительно центров равновесия, и релаксационные процессы протекают очень быстро. Высокоэластическая деформация, связанная с подвижностью структурных элементов полимеров, развивается в течение сравнительно длительного времени, что следует учитывать в реальных условиях испытания и эксплуатации изделий из эластомеров.

Рассмотрим, как проявляется релаксационный характер высокоэластической деформации при растяжении и сокращении образца аморфного эластомера. Равновесная кривая представлена на рис. 3.6. Она получена при длительной выдержке образца при каждой степени растяжения, т. е. когда процессы молекулярной перестройки прошли полностью. Если же растяжение, а затем сокращение проводить быстрее, т. е. в условиях, когда время выдержки при каждой степени растяжения меньше времени релаксации эластомера, то кривые нагружения и разгружения образца не совпадают друг с другом (при нагружении и сокращении в равновесных условиях деформирования получается одна кривая). Типичная зависимость представлена на рис. 3.7.

Пунктирная кривая отражает равновесную зависимость нагрузка — удлинение, когда продолжительность наблюдения больше времени релаксации эластомера; верхняя — описывает растяжение со скоростью большей, чем скорость перестройки элементов структуры эластомера (время наблюдения меньше времени релаксации); нижняя кривая соответствует сокращению образца в тех же условиях, т. е. со скоростью уменьшения удлинения большей, чем скорость перестройки элементов структуры. Эти условия и являются неравновесными для данного эластомера в заданных ус-

ловиях испытания (температура, время). Как видно, в неравновесных условиях деформация эластомера при данном значении действующей силы меньше равновесной, а при сокращении, наоборот, больше равновесной. Это объясняется тем, что сегменты или другие структурные элементы не успевают перестраиваться в положения, соответствующие данному значению силы, если сила изменяется быстро по сравнению с временем релаксации системы. Образовавшаяся в результате такого несовпадения значений деформации петля на графической зависимости называется гистерезисной петлей, а само явление — гистерезисом (запаздыванием). После прекращения действия растягивающей силы в образце остается некоторая остаточная деформация. С течением времени ее величина уменьшается вследствие постепенного перехода макромолекул к наиболее вероятной (свернутой) конформации. Остаточная деформация полностью исчезает, если при растяжении не происходило необратимого смешения макромолекул, т. е. вязкого течения. Если же вязкое течение имело место, то образец никогда не вернется к исходной форме из-за необратимого смещения макромолекул друг относительно друга. Такое явление наблюдается при деформации несшитого (линейного) эластомера или при разрушении химических поперечных связей в процессе деформации (химическое течение) сшитого каучука под действием механических напряжений или высоких температур.

Остаточная деформация, имеющая релаксационную природу, может быть быстро уменьшена при нагревании образца после сокращения или выдерживании его в парах растворителя. Оба фактора способствуют преодолению сил межмолекулярного взаимодействия и ускорению таким образом протекания релаксационных процессов.

Площадь внутри петли гистерезиса соответствует разности между затраченной и возвращенной работой механического растяжения и сокращения образца эластомера. Эта работа соответствует той части механической энергии, которая накапливается в образце за один цикл растяжения и сокращения и необратимо переходит в тепловую. В равновесном режиме гистерезисные потери равны нулю. При деформации в неравновесных условиях эластомер нагревается из-за гистерезисных потерь, что может привести к развитию химических реакций макромолекул с окружающей средой (в частности, кислород воздуха) или находящимися в эластомере активными химическими веществами. В большинстве случаев результатом разогрева является развитие нежелательных процессов разрыва внутри- и межмолекулярных химических связей макромолекул, ухудшение механических свойств и сокращение срока службы резиновых изделий (шин, амортизаторов).

Время релаксации не является однозначной характеристикой данного полимера. В пределах одной макромолекулы осуществляются тепловые движения разных структурных элементов (сегмен-

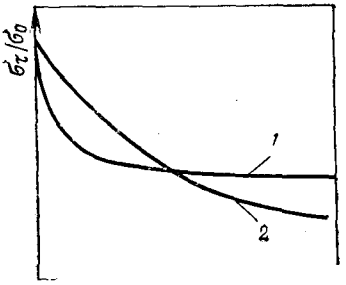


Рис. 3.8. Экспериментальная (*1*) и теоретически рассчитанная с одним временем релаксации (*2*) кривые релаксации напряжения в аморфном сшитом эластомере:

σ_τ и σ_0 — соответственно напряжения в измеряемый и начальный моменты времени τ.

ты, атомные группы внутри сегментов, атомы, вся макромолекула). Каждый из этих видов движений совершается в течение разного времени и общее время релаксации системы состоит из набора времен релаксации отдельных ее элементов. По этим причинам реальный эластомер характеризуется так называемым спектром времен релаксации, что проявляется в отклонении реальных кривых релаксации напряжения от идеальных, построенных с учетом одного времени релаксации (рис. 3.8). Существование такого спектра вносит дополнительные трудности в исследование релаксационных свойств эластомеров в реальных условиях эксплуатации.

Метод исследования полимеров путем анализа их спектров времен релаксации носит название релаксационной спектрометрии [39, 62]. С его помощью можно достаточно полно прогнозировать механические свойства полимеров. Увеличение полярности полимеров, степени их кристалличности, размеров боковых заместителей в макромолекулах, наличие разветвленных структур приводит к росту больших времен релаксации и вследствие этого к общему замедлению протекания релаксационных процессов, к росту гистерезисных потерь и т. д.

Рассмотренные особенности физических свойств эластомеров, связанные с гибкостью их макромолекул, наличием высокоэластического состояния, большим вкладом энтропийного фактора в деформацию эластомеров, а также релаксационным характером действия нагрузки, позволяют объяснить и описать прочностные, эластические, усталостные и другие эксплуатационные свойства эластомеров и изделий на их основе [36—63].

Количественно сопротивление эластомера разрушению (например, при растяжении или сжатии) характеризуется напряжением, под действием которого образец разрушается при заданных параметрах испытания (температура, скорость деформации и др.). Эта величина представляет собой отношение нагрузки к площади поперечного сечения образца до деформации (условное напряжение) или к истинному сечению в заданный момент деформации или при разрушении (истинное напряжение). При испытаниях на долговечность (время до разрушения эластомера при постоянном напряжении) различают статическую и динамическую долговечность, получаемые соответственно в статических и динамических (при многократных дефомациях) условиях испытания.

На прочностные свойства эластомеров влияют временные фак-

торы, скорость деформации, температура, наличие агрессивных сред, физические воздействия и др. Необходимо также учитывать влияние молекулярного строения (степень полимеризации, характер чередования звеньев в цепи, разветвленность структуры, молекулярно-массовое распределение), уровень межмолекулярного взаимодействия, надмолекулярную организацию (наличие ориентированных и кристаллических структур, сформированных до или формирующихся в процессе растяжения), степень поперечного сшивания макромолекул, физическую и химическую природу поперечных связей.

Глава 4

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Каучуки, полученные из природного сырья или синтезированные с помощью описанных в гл. 2 химических реакций, являются исходным материалом для приготовления резиновых изделий, некоторых видов пластических масс и лакокрасочных материалов. Для переработки каучуков в эти конечные продукты используют разнообразные химические превращения. Сложные химические реакции протекают и при эксплуатации изделий под действием температуры, кислорода и влаги воздуха, а также различных агрессивных сред, в которых часто эти резиновые изделия работают. Ниже будет показано, что закономерности всех превращений зависят не только от химического строения цепей каучука, но также от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (ММР) каучука, присутствия примесей, остающихся в нем после получения и других факторов. В связи с этим прежде всего необходимо кратко остановиться на строении и свойствах реальных каучуков.

Структура реального каучука определяется прежде всего типом инициирующей системы. Однако соотношение мономерных звеньев разной структуры, молекулярная масса и ММР каучука сильно зависят от условий полимеризации, а содержание примесей — еще и от условий выделения каучука из реакционной смеси. В данной главе приведены краткие сведения о способах получения синтетических каучуков; способы получения и типы натурального каучука описаны в гл. 1.

Способы получения эластомеров различаются по типу реакции образования полимера (полимеризация или поликонденсация), характером инициирующей или каталитической системы, агрегатным состоянием мономера (жидкофазная или газофазная реакция), способом проведения реакции (в блоке, растворе, эмульсии или суспензии), условиями процесса (температура, давление, концент-

рация и тип эмульгатора и стабилизатора, способ коагуляции и т. п.).

Промышленные синтетические каучуки можно классифицировать следующим образом.

I. Продукты полимеризации

1. Диеновые гомополимеры:

а) полимеры бутадиена;

б) полимеры изопрена;

в) полимеры хлоропрена.

2. Сополимеры диенов с виниловыми соединениями:

а) сополимеры бутадиена со стиролом или α-метилстиролом;

б) сополимеры бутадиена с акрилонитрилом;

в) тройные сополимеры бутадиена, стирола и мономера, содержащего активные функциональные группы (карбоксильные, гидроксильные, пиридиновые и т. д.);

г) сополимеры хлоропрена со стиролом, изопреном и другими мономерами.

3. Полимеры и сополимеры олефинов:

а) сополимеры изобутилена с изопреном (бутилкаучуки);

б) сополимеры этилена и пропилена, в том числе тройные, содержащие небольшие количества диена;

в) сополимеры галогенированных олефинов (фторкаучуки);

г) сополимеры эфиров акриловой кислоты.

4. Гетероцепные гомополимеры и сополимеры:

а) силоксановые каучуки;

б) эпоксидные каучуки.

II. Продукты конденсации

1. Уретановые каучуки.

2. Полисульфидные каучуки (тиоколы).

III. Продукты химической обработки (модификации) полимеров

1. Хлорированный полиэтилен.

2. Хлорсульфированный полиэтилен.

IV. Термопластичные эластомеры (термоэластопласты).

По объему потребления эластомеры занимают одно из первых мест среди полимерных материалов. Ожидаемые изменения в объеме потребления каучуков в капиталистических странах иллюстрируются данными, приведенными на 95 стр. (в тыс. т) [64].

Как видно, наиболее широко применяются эластомеры, получаемые полимеризацией диеновых углеводородов (бутадиена, изопрена, хлоропрена) и сополимеризацией их с виниловыми мономерами—стиролом, α-метилстиролом, акрилонитрилом, изобутиленом и др. При этом образуются полимеры, содержащие в молекулах двойные связи и способные вулканизоваться с помощью серосодержащих вулканизующих систем (см. гл. 11).

	1978 г. (факт.)	1984 г. (прогноз)	1989 г.
Синтетический каучук	5840	7190	8600
в том числе			
бутадиен-стирольный*	3411	4090	4830
бутадиеновый	918	1140	1390
изопреновый каучук	229	320	400
этиленпропиленовый	299	430	550
хлоропреновый	289	345	400
бутилкаучук	382	460	540
бутадиен-нитрильный*	188	235	280
другие синтетические каучуки специального назначения	124	170	210
Натуральный каучук*	2945	3650	4350
Общее потребление каучуков	8785	10840	12950
Относительная доля синтетического каучука, %	66,5	66,3	66,3

* Твердый и латекс.

Большинство указанных эластомеров относится к группе универсальных каучуков или каучуков общего назначения, т. е. таких, из которых получают большое число резиновых изделий, ранее изготовлявшихся из натурального каучука. К универсальным каучукам относятся *цис*-бутадиеновый, *цис*-изопреновый, бутадиен-стирольный и бутадиен-α-метилстирольный.

Другая группа синтетических каучуков включает соединения, обладающие специфическими особенностями, позволяющими изготовлять из них изделия с особыми физико-химическими свойствами, например с высокой масло- и бензостойкостью, с низкой температурой хрупкости, огнестойкостью и т. д. Эти эластомеры называют каучуками специального назначения; к ним относятся бутадиен-нитрильный, хлоропреновый, этиленпропиленовый, силоксановый, уретановый, полисульфидный, фторкаучук, хлорсульфированный полиэтилен и др.

4.1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

В промышленности эластомеры получают чаще всего полимеризацией в растворе или в эмульсии [15, 16, 65—67]. Долгое время эмульсионная полимеризация в водной среде была основным промышленным процессом получения синтетических каучуков. Однако ионную и ионно-координационную полимеризацию невозможно проводить в водной среде, поэтому потребовалась разработка промышленной технологии полимеризации в среде органических растворителей. В настоящее время созданы крупнотоннажные производства для получения полимеризацией в растворе ряда эластомеров. Полимеризация в блоке мономера не имеет большого распространения.

4.1.1. Полимеризация в растворе

Этим методом в промышленности получают *цис*-1,4-изопреновый и *цис*-1,4-бутадиеновый каучуки, этиленпропиленовый и бутилкаучук, бутадиен-стирольные термоэластопласты и каучуки со

статистическим распределением мономерных звеньев и др. [15, 65].

Достоинством полимеризации в растворе являются сравнительно небольшое тепловыделение, легкое перемещение промежуточных продуктов по системе полимеризаторов, легкость дозирования. Все это позволяет проводить процесс по непрерывной схеме с автоматическим регулированием его параметров.

Компоненты применяемых каталитических систем очень реакционноспособны и часто являются пирофорными веществами. Уже небольшие количества влаги, кислорода и других примесей, вносимых с мономером или растворителем, вызывают дезактивацию катализатора или изменяют его активность и селективность по образованию мономерных звеньев определенного вида (структурную чувствительность). Поэтому мономер и растворители необходимо тщательно очищать и осушивать, а все операции по приготовлению катализаторов и полимеризацию проводить в атмосфере осушенного азота, содержащего $\leqslant 0{,}05\%$ (масс.) кислорода.

Применяемые растворители должны быть инертными по отношению к каталитическому комплексу, не оказывать влияния на процесс полимеризации и растворять (желательно) каталитический комплекс. Широко используются в качестве растворителей предельные алифатические углеводороды (гептан, гексан, бутан) или бензин, а также бензол, толуол, циклогексан. Каталитический комплекс чаще готовят в отдельных аппаратах и в полимеризатор подают уже готовым.

Процесс обычно проводят в батарее из 4—6 полимеризаторов, снабженных рубашками для охлаждения. Заранее приготовленные растворы мономеров и каталитического комплекса подают в первый полимеризатор. Возможны два варианта процесса: 1) в ходе полимеризации образуется раствор полимера; 2) полимер не растворим в растворителе для мономера и в ходе полимеризации образуется взвесь или дисперсия полимера. Если концентрация полимера в растворе или дисперсии превышает 20%, то вязкость полученной массы (полимеризата) возрастает и его транспортирование затрудняется. Поэтому концентрация мономера при ионнокоординационной полимеризации обычно составляет 12—17% (масс.).

После завершения полимеризации необходимо разрушить и дезактивировать каталитический комплекс и отмыть каучук от продуктов дезактивации. Остатки катализатора, которые являются соединениями металлов переменной валентности, ухудшают его технологические и эксплуатационные свойства. Наиболее целесообразно использовать вещества, взаимодействующие с компонентами катализатора с образованием водорастворимых соединений. На практике используют метиловый и этиловый спирты, щелочную воду, простейшие ди- и моноамины, а также комбинации аминов и спиртов.

Наиболее распространенным методом удаления разрушенного катализатора является водная экстракция. Для облегчения экс-

тракции раствор подогревают до 70 °С или добавляют в систему поверхностно-активные вещества. К раствору (или в водную суспензию) полимера добавляют антиоксидант и выделяют полимер. Для того чтобы в последующем не получить пористую резину, необходимо как можно полнее удалить растворитель и воду, но при этом избежать ухудшения качества каучука в результате окисления, термической деструкции или сшивания полученного продукта. Обычно в промышленности для удаления растворителя используют водную дегазацию: раствор каучука обрабатывают горячей водой или паром, растворитель удаляют в токе водяного пара, а освобождаемый от растворителя каучук выделяют в виде крошки. Для предотвращения слипания частиц выделенного каучука в водную фазу добавляют антиагломераторы (стеараты цинка, кальция, алюминия, гидроксид цинка, стироль — смешанные сополимеры малеинового ангидрида и стирола, полимеры и сополимеры винилацетата и акрилового эфира, додецилбензолсульфонат и многие другие). К недостаткам этого способа относится большой расход пара и воды, а также необходимость последующей осушки регенерированных мономеров и растворителя. Полученную крошку каучука освобождают от воды сначала механическим путем, а затем сушкой горячим воздухом.

Каучуки, получаемые полимеризацией в растворе, характеризуются низким содержанием примесей. Так, в изопреновом каучуке общее содержание золы не превышает 0,5—0,7% (в том числе титана $\leqslant 0{,}1\%$, железа $\leqslant 6 \cdot 10^{-3}\%$, меди $\leqslant 3 \cdot 10^{-4}\%$), а потери массы при 105 °С составляют $\leqslant 0{,}6$—$0{,}7\%$.

Особым случаем полимеризации в растворителе является получение этилен-пропиленового каучука в растворе пропилена. Это оказывается возможным из-за большой разницы в скоростях сополимеризации этилена и пропилена. Образующийся полимер не растворяется в жидком пропилене. Использование низкокипящего растворителя облегчает отвод тепла, упрощает удаление непрореагировавших мономеров и катализатора. Полимеризацию проводят при 0—20 °С, тепло реакции отводится за счет испарения мономеров.

4.1.2. Эмульсионная радикальная полимеризация

Эмульсионная полимеризация — наиболее распространенный в промышленности способ синтеза эластомеров. Методом эмульсионной полимеризации под действием инициаторов радикального типа получают бутадиен-стирольный, хлоропреновый, бутадиен-нитрильный каучуки, их модификации с карбоксильными, винилпиридиновыми и другими функциональными группами, акрилатные, фторкаучуки, синтетические латексы и др. Эмульсионная полимеризация характеризуется высокой скоростью, вследствие чего образуются полимеры с большой молекулярной массой. Наличие водной среды и сравнительно небольшая вязкость полимеризата позволяют легко регулировать температуру полимеризации и облегчают транспортирование полимеризата по системе. Локализация процесса в эмульгированных каплях мономера (микрообъ-

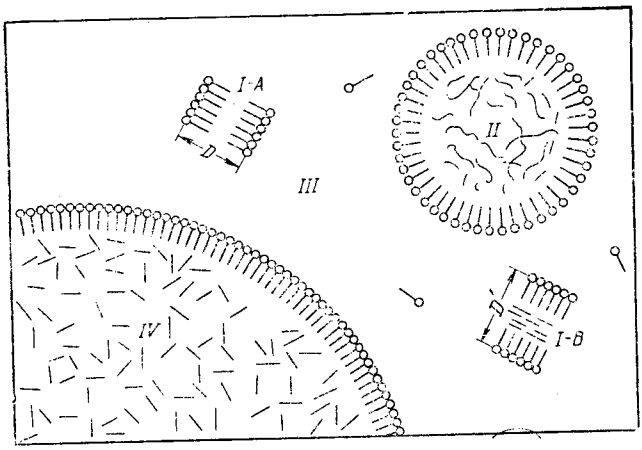


Рис. 4.1. Схема топографии полимеризации в эмульсии (по Хаувинку [68]):
I-A — мицеллы мыла, $D \approx 4$ нм; *I-B* — мицеллы мыла с солюбилизированным мономером, $D' \approx 5$ нм; *II* — полимерно-мономерные частицы, $r \approx 11$ нм; *III* — водная фаза; *IV* — диспергированная мономерная частица, $r \approx 500$ нм.

емах) позволяет при выделении каучука путем коагуляции получать однородный продукт с усредненными свойствами.

Эмульсионная полимеризация пригодна для нерастворимых или малорастворимых (не более 5 %) мономеров. Эмульсию готовят, перемешивая мономер в воде в присутствии ограниченно растворимого в воде эмульгатора, который понижает поверхностное натяжение на границе мономер — вода и образует защитную оболочку вокруг капель мономера.

При достижении определенной концентрации молекулы эмульгатора в водной среде образуют скопления, называемые мицеллами. В мицеллах углеводородные цепи молекул эмульгатора направлены внутрь, а гидрофильные полярные группы в сторону водной среды (рис. 4.1).

В качестве эмульгаторов используют соли природных и синтетических (парафиновых) жирных кислот (C_{12}—C_{16}), омыленную канифоль, натриевые соли алкилсульфонатов и сульфированные алкилароматические соединения, например диизобутилсульфонафтенат натрия (некаль). Выбор эмульгатора определяется не только его стабилизующими свойствами, но также и влиянием на процесс полимеризации. Так, вместо канифоли рекомендуется применять гидрогенизированную или диспропорционированную канифоль, чтобы исключить взаимодействие радикалов инициатора и растущих макрорадикалов с сопряженными двойными связями канифоли. Эмульгатор оказывает заметное влияние на свойства получаемого каучука. Установлено, что остающийся после коагуляции в каучуке некаль в виде кальциевой соли уменьшает прочность и клейкость бутадиен-стирольного каучука, а канифоль уско-

ряет его старение. В этом отношении соли жирных кислот и диспропорционированной канифоли имеют явное преимущество.

В качестве инициаторов полимеризации в настоящее время широко применяются окислительно-восстановительные системы (см. гл. 2). Молекулярную массу каучука регулируют с помощью диизопропилксантогенатдисульфида (дипроксид) и алкилмеркаптанов C_{12}—C_{14}.

Таким образом, в состав простейшей эмульсионной системы входят мономеры, вода, эмульгаторы, инициаторы и регуляторы молекулярной массы. На практике реакционная смесь имеет более сложный состав и включает, в частности, фосфорные соли, придающие буферные свойства водной среде. На определенной стадии в систему вводят ингибиторы (стопперы), прекращающие полимеризацию (чаще других применяют диметилдитиокарбамат натрия или его комбинацию с нитритом или тетрасульфидом натрия).

В результате перемешивания эмульсионной системы образуются мицеллы и капельки эмульсии, в которых находится мономер, а на поверхности последнего адсорбирован эмульгатор. Размер таких капелек составляет 200—500 нм [68]. Под действием эмульгатора содержание мономера в водной фазе заметно повышается, так как молекулы его проникают внутрь мицелл, располагаясь между углеводородными цепями эмульгатора. Это явление называется солюбилизацией. Количество солюбилизированного мономера может достигать нескольких процентов (до 6% в расчете на водную фазу).

В присутствии водорастворимого инициатора реакция полимеризации начинается в водной фазе в результате взаимодействия радикалов инициатора с молекулами мономера, находящимися в воде и в мицеллах эмульгатора. Если мономер мало растворим в воде, то большинство молекул каучука образуется внутри мицелл. По мере протекания полимеризации в мицеллы диффундируют новые молекулы мономера. Мицеллы увеличиваются и в конце концов превращаются в частицы синтетического латекса. Сравнительно большие капельки мономера постепенно уменьшаются в результате перехода мономера в мицеллы, достигая размера, характерного для частиц синтетического латекса, образующихся при полимеризации в мицеллах (диаметр около 50 нм). По мнению С. С. Медведева, на всех стадиях полимеризация протекат в слое эмульгатора [69].

Эмульсионную полимеризацию чаще всего проводят в батарее из последовательно соединенных полимеризаторов-автоклавов с мешалками. Исходную водную эмульсию готовят в аппарате предварительного эмульгирования, а затем непрерывно подают в батарею автоклавов. По ходу процесса в систему вводят регулятор молекулярной массы, стоппер и антиоксидант (стабилизатор). В последнем автоклаве процесс заканчивается на той глубине конверсии мономера, которая обеспечивает оптимальные физико-химические свойства эластомера.

В результате эмульсионной полимеризации получается водная дисперсия каучука, которая называется синтетическим латексом. Синтетический латекс содержит частицы (глобулы) полимера, частично покрытые слоем эмульгатора и имеющие электрический заряд — положительный или отрицательный — в зависимости от pH системы. Средний диаметр частиц колеблется в пределах от 50 до 200 нм.

Поскольку процесс эмульсионной полимеризации прерывают, как правило, при конверсии мономера около 65%, то латекс содержит значительное количество мономеров, не вступивших в реакцию. Поэтому стадии выделения каучука предшествует стадия дегазации латекса. В некоторых случаях, когда конверсия мономера близка к 100% (например, при полимеризации хлоропрена она достигает 97—98%), мономер удаляют из каучука при его выделении и сушке. Для уменьшения пенообразования в процессе дегазации вводят пеногасители. Дегазированный и содержащий антиоксидант латекс подвергают коагуляции. Основным является метод электролитной коагуляции, связанный с добавлением в систему вначале электролитов (хлориды натрия, кальция и магния), а затем кислоты (уксусной или серной). Добавки электролитов вызывают коагуляцию, облегчая сближение частиц (в результате снижения энергетического барьера отталкивания одинаково заряженных коллоидных частиц латекса). Кислоты разрушают эмульгатор (переводят его из солевой формы в форму свободной кислоты), вследствие чего поверхностный заряд частицы уменьшается и возрастает способность к коагуляции.

Увеличение продолжительности выдержки смеси латекса с электролитами перед подкислением приводит к получению коагулюма в виде мелкой крошки, что облегчает отделение воды и сушку каучука. Температура коагуляции также важна, так как от нее зависит степень разрушения эмульгатора кислотой. Бутадиен-стирольные и большинство других каучуков выделяют в виде крошки или ленты. Если сульфокислоты отмываются легко, то отмывка канифольных и жирнокислотных эмульгаторов связана с определенными технологическими трудностями. Качество каучука повышается, если для отмывки применять умягченную воду. Окончательно каучук сушат в виде крошки или ленты на лентоотливочных машинах.

Полученный таким образом каучук содержит заметное количество примесей. Так, бутадиен-стирольный каучук содержит 3,0—6,5% свободных смоляных или жирных кислот, 0,2—2,0% золы, 0,0—1,0% летучих при 105°С веществ, 1,5—2,3% антиоксиданта.

Помимо коагуляции латекса электролитами существует метод выделения каучука из латекса вымораживанием. Достоинство метода — возможность получения чистых каучуков и практически чистых сточных вод. Метод реализован в промышленном масштабе только при получении хлоропреновых каучуков. Выделение этим

методом бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков затруднено, так как необходимо охлаждать оборудование до довольно низких температур.

4.1.3. Блочная полимеризация

Полимеризация жидкого мономера без разбавителей называется блочной полимеризацией. Обычно мономер нагревают в автоклаве или другом подходящем аппарате. Катализатор, если он нерастворим в мономере, вводят в предельно диспергированном состоянии или в виде тонкой пленки на носителе. Полимеризация начинается на поверхности катализатора, который вскоре после начала процесса покрывается слоем полимера. В дальнейшем процесс продолжается благодаря диффузии мономера в набухший полимер. В процессе полимеризации наблюдается увеличение вязкости системы и как следствие из-за плохого отвода тепла в микрообъемах температура достигает существенно более высоких значений, чем это диктуется условиями полимеризации. Из-за высокой вязкости системы затрудняется обрыв цепи, и получается неоднородный полимер с повышенной средней молекулярной массой и широким молекулярно-массовым распределением. Для регулирования молекулярной массы при блочной полимеризации температуру изменяют по сложной программе.

Преимуществом блочной полимеризации является получение чистого полимера (не содержащего эмульгаторов и др.).

Блочной полимеризацией получают натрийбутадиеновый каучук СКБ.

4.2. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НА СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

Отмеченные различия в условиях получения влияют на строение макромолекул каучука, которым и определяются физико-химические и технические свойства эластомеров [16, 44, 59, 70, 71]. Основными параметрами строения макромолекул помимо гибкости, являются размеры макромолекул, их разветвленность и молекулярно-массовое распределение; микроструктура макромолекул; химическое строение, обусловливающее склонность эластомера к химическим реакциям.

Установлено, что прочность и эластичность каучуков, резиновых смесей и вулканизатов повышаются с ростом молекулярной массы. Степень повышения и верхний предел прочности при растяжении зависят от микроструктуры и химического строения молекул каучука, определяющих межмолекулярное взаимодействие: чем оно выше, тем меньше молекулярная масса, при которой достигается максимальная прочность вулканизата.

Однако применение высокомолекулярных каучуков для изготовления резиновых изделий затрудняет их переработку из-за большой жесткости как самого эластомера, так и резиновых смесей. В связи с этим либо регулируют молекулярную массу в процессе полимеризации, либо высокомолекулярный каучук подвергают пластикации.

Расширение молекулярно-массового распределения обычно улучшает технологические свойства каучуков и резиновых смесей

на их основе главным образом в результате того, что низкомолекулярные фракции являются пластификаторами для высокомолекулярного полимера и снижают его жесткость при переработке. Присутствие большого количества низкомолекулярных фракций имеет и свои недостатки — снижаются прочность и эластичность вулканизатов.

Длинноцепные разветвления в молекулах каучуков резко ухудшают как технологические свойства резиновых смесей, так и прочностные и эластические свойства вулканизатов.

Микроструктура макромолекул определяется характером присоединения молекул мономера в растущей цепи. Мономерные звенья могут быть соединены «голова к голове» и «голова к хвосту». В зависимости от положения заместителей относительно плоскости основной цепи полимеры могут быть изо-, синдио- и атактическими. Сополимеры могут различаться и последовательностью расположения мономерных звеньев в цепи. При полимеризации диенов возможно возникновение мономерных звеньев 1,4- и 1,2- в случае бутадиена и 1,4- 1,2- и 3,4- при полимеризации изопрена, хлоропрена и других замещенных диенов. Для 1,4-звеньев возможны две изомерные геометрические формы: *цис*-1,4- и *транс*-1,4- (см. гл. 2). Наличие в одной и той же молекуле эластомера мономерных звеньев, присоединенных различным образом, обусловливает нарушение регулярности строения молекулярной цепи.

С увеличением регулярности строения макромолекулы прочностные свойства вулканизованных каучуков улучшается. Так, прочность при растяжении ненаполненных вулканизатов *цис*-1,4-полиизопрена достигает 30 МПа, а 1,4-полиизопрена с равным содержанием *цис*-1,4- и *транс*-1,4-форм составляет всего 2—3 МПа. Особенность каучуков регулярного строения состоит в способности обратимо кристаллизоваться при растяжении. Степень кристалличности при степени растяжения, близкой к разрывной, может достигать 30—40%. Кристаллиты как бы выполняют функцию усиливающего наполнителя и обусловливают высокую прочность материала.

Химическое строение каучуков, зависящее от химического строения мономеров и характера их соединения в молекуле, определяет способность каучуков и их вулканизатов к различным химическим превращениям. Например, диеновые полимеры вулканизуются системами, содержащими ускоритель и серу, поскольку содержат в молекулах двойные связи и активированные сопряжением α-метиленовые и α-метильные группы. Этиленпропиленовый каучук и другие насыщенные каучуки серой не вулканизуются, и для их превращения в вулканизаты используют иные методы. Кроме того, диеновые (ненасыщенные) каучуки значительно легче, чем насыщенные, взаимодействуют с кислородом и подвергаются атмосферному старению, что ограничивает температурные и временные пределы их эксплуатации.

4.3. ХАРАКТЕРИСТИКА ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

В табл. 4.1 приведены сведения о свойствах некоторых распространенных каучуков, строение и способы получения которых описаны ниже [15, 16, 65, 66, 72].

Полибутадиен $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$. Известен ряд полимеров бутадиена, различающихся по способу получения и, следовательно, по строению макромолекул и свойствам.

Наиболее перспективными и получившими широкое применение являются стереорегулярные *цис*-1,4-бутадиеновые каучуки, к которым относятся продукты, содержащие в цепях более 85% мономерных звеньев в положении 1,4.

Стереорегулярные бутадиеновые каучуки получают методом ионно-координационной полимеризации с применением катализаторов Циглера — Натта, металлического лития и литийалкила. Процесс проводят при температуре не выше 50 °С в среде инертного углеводородного растворителя — *н*-пентана, циклогексана, бензола.

Строение молекул полибутадиена зависит в основном от состава катализатора. Наибольшее число *цис*-1,4-звеньев образуется при использовании каталитических комплексов, содержащих кобальт или никель; при полимеризации в присутствии металлического лития число *цис*-1,4-звеньев заметно уменьшается. Изменение строения макромолекул сильно влияет на температуры стеклования и кристаллизации полибутадиена. Так, температура стеклования изотактического 1,2-полибутадиена близка к 0 °С, а для *цис*-1,4- и *транс*-1,4-полибутадиена она равна —105÷—110 °С.

Молекулярная масса промышленных бутадиеновых каучуков зависит от условий полимеризации, природы регулятора молекулярной массы и колеблется в широких пределах. Для использования в шинной промышленности рекомендуется каучук с молекулярной массой $(3—3,5)\cdot10^5$ и ММР 2,5—3,0. Молекулярно-массовое распределение стереорегулярных полибутадиенов, полученных в растворе, более узкое, чем ММР эмульсионных, а максимум его сдвинут в область высоких молекулярных масс. Следствием этого являются неудовлетворительные технологические свойства этих каучуков. Высокая непредельность каучука, равная 95—98%, указывает на малую разветвленность полимера.

Молекулярная масса полибутадиена влияет на скорость и глубину кристаллизации. Максимальная скорость кристаллизации стереорегулярного *цис*-1,4-бутадиенового каучука наблюдается при температуре —55 °С и уменьшается при снижении молекулярной массы [53]. Кристаллиты плавятся в интервале температур от 0 до 10 °С. Каучук, содержащий менее 75% *цис*-1,4-звеньев, не способен кристаллизоваться.

Резины на основе стереорегулярных полибутадиенов характеризуются более высокой стойкостью к истиранию и износу, чем резины из натурального каучука. Это свойство определяет области

Таблица 4.1. Структура и свойства некоторых эластомеров и их вулканизатов

Показатели	Каучуки					
	цис-1,4-бутадиеновый	*цис*-1,4-изопреновый	бутадиен-стирольный (70:30)	бутилкаучук	этиленпропиленовый	натуральный
	Каучуки					
Содержание звеньев, %						
цис-1,4-	80—99	92—98	8—15	—	—	98—100
транс-1,4-	1—12	0—4	65—80	95—99	—	0
1,2- и 3,4-	1,5—8	2—3	18—23	0—3	—	0—2
Молекулярная масса $\times 10^{-3}$	100—350	350—1300	150—400	300—700	80—250	300—500
Разветвления	Нет	Есть	Есть	Есть	Нет	Нет
Непредельность, %	95—98	94—98	62—69	0,6—3,0	0—2	98,0
Плотность, кг/м^3	0,91—0,92	0,91—0,92	0,93—0,95	0,92	0,85—0,87	0,91—0,92
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	—	—	0,22	0,09	0,53	0,14
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	—	—	$1,97 \cdot 10^3$	$1,92 \cdot 10^3$	$2,34 \cdot 10^3$	$1,88 \cdot 10^3$
Показатель преломления	—	—	1,538	1,508	1,482	1,519
Температура стеклования, °С	От —105 до —110	От —68 до —71	—56	—69	От —50 до —70	—72
Коэффициент проницаемости для H_2 при 25 °С, 10^{16} м^2/(с·Па)	—	—	2,05	0,49	—	3,9
Клейкость, г/см	400	2300	800	100	—	2500
Плотность когезионной энергии, МДж/м^3	289,1	284,9	303,8	257,3	—	284,9

Ненаполненные вулканизаты

Прочность при растяжении, МПа	1,8—2,5	23,0—30,2	2,0—3,0	15,0—20,0	2,0	25,0—33,0
Относительное удлинение, %	350—550	750—900	700—800	800—900	700—900	800—850
Коэффициент трения по абразивной поверхности	1,05	2,05	2,0	—	—	2,0
Диэлектрическая проницаемость при частоте 1000 Гц	2,5—2,7	2,6—2,7	2,7—2,8	2,3—2,6	3,2—3,4	2,6—2,7
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10^{14}—10^{15}	10^{15}—10^{16}	10^{13}—10^{14}	10^{16}	10^{16}	10^{15}—10^{16}

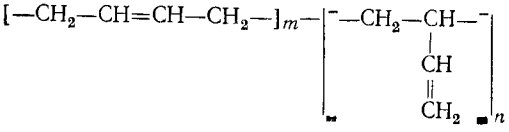
Вулканизаты, наполненные техническим углеродом

Прочность при растяжении, МПа	16,0—19,0	23,0—39,0	22,0—30,0	15,0—25,0	17,0—24,0	25,0—35,0
Относительное удлинение, %	400—600	600—800	550—650	500—650	400—600	600—850
Относительная износостойкость, %	140	95	95	90	95	100
Относительная усталостная выносливость (при заданной деформации), %	45	85	50	130	110	100
Относительная эластичность по отскоку (в диапазоне 50—100 °С), %	105	95	85	50	105	100

применения: их используют прежде всего в производстве автомобильных шин, а также транспортерных лент, изоляции кабелей и т. д. Вместе с тем трудность переработки полибутадиенов, обусловленная особенностями строения макромолекул и их стойкостью к термомеханическим и термоокислительным воздействиям, а также малая прочность и недостаточная клейкость «сырых» резиновых смесей приводят к необходимости применять их в сочетании с полиизопреном, бутадиен-стирольным каучуком или другими эластомерами, улучшающими технологические свойства резиновых смесей.

В результате блочной полимеризации бутадиена в присутствии щелочных металлов получается натрийбутадиеновый каучук, который долгое время являлся основным видом синтетического каучука в СССР и изготовлялся начиная с 1932 г. по способу С. В. Лебедева. В настоящее время после разработки и внедрения стереорегулярных полибутадиенов его значение существенно снизилось, и он выпускается в ограниченном количестве (2,4% от общего объема производства каучуков в 1980 г.) для производства пищевых резин, резиноасбестовых изделий и т. д.

Макромолекулы натрийбутадиенового каучука характеризуются статистическим распределением мономерных звеньев 1,4- и 1,2, соотношение между которыми зависит от условий полимеризации: чем выше температура полимеризации, тем меньше содержание мономерных звеньев 1,2.



Среднечисловая молекулярная масса натрийбутадиенового каучука колеблется в пределах $85 \cdot 10^3$—$20 \cdot 10^4$, а молекулярно-массовое распределение составляет 15—20. Вследствие нерегулярного строения макромолекул и значительной разветвленности молекул натрийбутадиеновый каучук не кристаллизуется ни при хранении, ни при растяжении. Температура стеклования зависит от относительного содержания мономерных звеньев 1,2 и 1,4 в молекулах и колеблется от —40 до —50 °С.

Для замены натрийбутадиенового каучука разработан бутадиеновый каучук, получаемый в растворе методом ионно-координационной полимеризации. Он содержит 50—80% звеньев 1,2 и находит применение в производстве эбонитов, резиновых технических и резиноасбестовых изделий.

Методом радикальной полимеризации в эмульсии получают эмульсионный полибутадиен, который содержит 69% звеньев *транс*-1,4, не более 15% *цис*-1,4-звеньев, и около 17% 1,2-звеньев. Он характеризуется широким ММР и повышенной разветвленностью цепей. Маслонаполненный эмульсионный бутадиеновый каучук является каучуком общего назначения и применяется в производстве шин и некоторых резиновых технических изделий.

Полиизопрен $[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-]_n$, приближающийся к натуральному каучуку по молекулярному составу, был получен в пятидесятых годах методом ионно-координационной полимериза-

ции. Начиная с 1964 г., когда было организовано промышленное производство синтетического изопренового каучука, потребление натурального каучука в промышленности СССР быстро уменьшается (в 1979 г. оно составляло всего 8%). Доля стереорегулярных изопренового и бутадиенового каучуков в общем объеме производства каучуков в СССР в 1980 г. составила 51%, и более $^3/_4$ этого количества приходится на синтетический полиизопрен.

Синтетический полиизопрен превосходит природный (натуральный каучук) по чистоте, его состав не зависит от климатических и погодных условий. В синтетическом полиизопрене отсутствуют некаучуковые вещества (природные белковые соединения и др.), обнаруживаются также отличия в составе мономерных звеньев, молекулярной массе, ММР и разветвленности макромолекул. Чаще всего изопреновые каучуки синтезируют на комплексных (СКИ-3) и литийорганических (СКИ-Л) катализаторах. Получаемые продукты содержат 90—93 и 95—98% звеньев *цис*-1,4 и соответственно более 6 и 2—3% 3,4-звеньев. Оба вида синтетических полиизопренов по стереорегулярности уступают натуральному каучуку, макромолекулы которого содержат близкое к 100% количество *цис*-1,4-звеньев, присоединенных почти исключительно по типу «голова к хвосту».

Каучук, полученный на литийорганических катализаторах, отличается высокой молекулярной массой ($0{,}8 \cdot 10^6$—$3 \cdot 10^6$) и узким ММР (1,05—1,15). Для каучука, полученного на комплексных катализаторах (типа Циглера — Натта), характерна меньшая молекулярная масса ($0{,}35 \cdot 10^6$—$1{,}3 \cdot 10^6$) и более широкое ММР (1,4—1,6). Каучук СКИ-3 содержит 15—40% гель-фракции.

Указанные особенности являются причиной некоторого различия в физических и технологических свойствах синтетического и натурального полиизопренов.

Стереорегулярный изопреновый каучук кристаллизуется при растяжении или понижении температуры, обладает низкой температурой хрупкости (около —70 °С), а вулканизаты его — низкой температурой стеклования (около —58 °С). Наличие звеньев 1,2- и 3,4- затрудняет его кристаллизацию. Так, если СКИ-3 при —26 °С все же кристаллизуется при хранении с небольшой скоростью (в течение 140 ч), то изопреновые каучуки, полученные на литийорганическом катализаторе, вообще кристаллизуются только при растяжении. При этом кристаллическая фаза СКИ-Л возникает при значительно большем удлинении, чем для натурального каучука. Температура плавления кристаллитов как натурального, так и синтетического *цис*-1,4-полиизопренов составляет около 25 °С. Содержание кристаллической фазы в растянутом вулканизате натурального каучука достигает 40%, а синтетического изопренового не превышает 25%. Возможно, меньшая склонность к кристаллизации синтетических полиизопренов (по сравнению с натуральным каучуком) обусловлена не только меньшей регулярностью их строения, но и тем, что в натуральном каучуке со-

держатся некаучуковые вещества, являющиеся зародышами кристаллизации.

По химической активности синтетический *цис*-1,4-полиизопрен аналогичен натуральному каучуку. Из СКИ-3, в частности, получают хлоркаучук и циклокаучук с такими же свойствами, как и из натурального каучука.

Стереорегулярный *цис*-1,4-изопреновый каучук, приближающийся по строению и свойствам к натуральному, выпускается как каучук общего назначения (в СССР это главным образом СКИ-3 и его разновидности) для изготовления широкого ассортимента резиновых изделий.

Для резиновых смесей на основе синтетического полиизопрена характерна пониженная когезионная прочность, что затрудняет сборку многослойных резиновых изделий и препятствует полной замене натурального полиизопрена на синтетический. Это объясняют пониженной скоростью кристаллизации синтетического полиизопрена, а также отсутствием в макромолекулах последнего полярных функциональных групп, имеющихся в молекулах натурального каучука.

Для повышения прочности резиновых смесей на основе синтетического полиизопрена предложено большое число методов модификации каучука в процессе его получения и при изготовлении резиновых смесей. В настоящее время организован промышленный выпуск когезионнопрочного каучука СКИ-3-01, представляющего собой серийный каучук СКИ-3, в молекулы которого введены полярные функциональные группы.

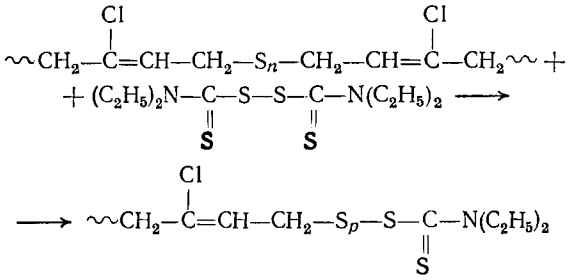
Полихлоропрен $[-CH_2-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-]_n$ получают в промышленности эмульсионной полимеризацией. Эмульгаторами служат соли сульфокислот в сочетании с мылами на основе канифоли, а в качестве инициатора и регулятора молекулярной массы чаще всего применяют соответственно персульфат калия и меркаптаны (например, додецилмеркаптан) или серу. Реакцию проводят обычно при температуре 40 °С. Сера взаимодействует с растущими полимерными цепями, соединяя их в линейные молекулы:

$$2 \sim\!CH_2-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}=CH-\dot{C}H_2 + S_n \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim\!CH_2-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-S_n-CH_2-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim$$

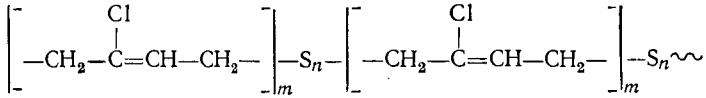
Для увеличения стойкости хлоропренового латекса в эмульсию вводят натриевую соль продукта конденсации формальдегида с нафталинсульфокислотой (диспергатор НФ). После достижения необходимой степени полимеризации вводят эмульсию тетраэтилтиурамдисульфида и выдерживают латекс некоторое время для

созревания. В процессе созревания протекает обменная реакция тетраэтилтиурамдисульфида с молекулами полихлоропрена, содержащими полисульфидные связи:



где $p < n$.

В результате этой реакции разрывается только часть полисульфидных связей, и поэтому состав полихлоропрена, полученного с серой в качестве регулятора молекулярной массы, соответствует формуле



где $n = 2 - 6$; $m = 80 - 110$.

Полихлоропрен, молекулярную массу которого регулируют меркаптаном, не содержит в цепи полисульфидных связей и не требует созревания. В промышленности широко применяется комбинированное регулирование молекулярной массы (серой и меркаптанами вместе). Каучук из латекса выделяют коагуляцией уксусной кислотой. Товарные марки хлоропренового каучука состоят почти полностью из растворимой α-модификации. Для предохранения от нежелательного образования нерастворимого ω-полихлоропрена в полимеризующуюся смесь добавляют N-нитрозодифениламин или другие ингибиторы. Средняя молекулярная масса хлоропренового каучука, полученного в присутствии серы, составляет $(10—17) \cdot 10^4$. При регулировании меркаптаном получают более высокомолекулярный каучук — $(18—20) \cdot 10^4$. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение каучука зависят от температуры полимеризации, природы регулятора и условий созревания [73]. По данным озонирования и инфракрасных спектров в полихлоропрене содержится 0,5—0,7% мономерных звеньев 1,2- и 0,5—1,2% звеньев 3,4-. До 96% мономерных звеньев соединены в положении 1,4, причем преимущественно в положении *транс*-1,4. Содержание звеньев *цис*-1,4 в зависимости от температуры полимеризации колеблется в пределах 5—13%. Вследствие регулярного строения цепей полихлоропрен относительно легко кристаллизуется при хранении и растяжении.

Степень и скорость кристаллизации различных типов хлоропренового каучука различны. С большей скоростью кристаллизуется полимер, молекулярную массу которого регулируют меркаптаном; содержание кристаллической фазы в таком полимере достигает 35% (при 6—7 °С).

Меньшая скорость кристаллизации хлоропреновых каучуков, полученных в присутствии свободной серы, связана с некоторым нарушением регулярности строения полимерной цепи полисульфидными связями. Кристаллизация хлоропреновых каучуков наблюдается при температурах от —35 до +50 °С и происходит быстрее всего при —10 °С. Способность хлоропреновых каучуков к кристаллизации обусловливает высокие показатели эластических свойств резин и хорошую клейкость резиновых смесей.

Снижение температуры полимеризации приводит к увеличению регулярности строения макромолекул и соответственно скорости кристаллизации. Если полимеризация проводится при 0 °С, то ее продуктом является кристаллическое вещество, напоминающее по свойствам гуттаперчу (*транс*-1,4-полиизопрен). Быстрая кристаллизация затрудняет применение хлоропренового каучука для получения изделий, работающих в условиях многократных деформаций. Для уменьшения склонности к кристаллизации хлоропрен сополимеризуют с 10—20% стирола, дихлорбутадиена, хлоризопрена, акрилонитрила или другого мономера. Такие хлоропреновые каучуки не кристаллизуются длительное время.

Многие специфические свойства хлоропренового каучука и его вулканизатов связаны с наличием в мономерных звеньях полярных атомов хлора. Повышенная полярность макромолекул обусловливает пониженную (по сравнению с полибутадиеном и полиизопреном) морозостойкость. Температура стеклования хлоропреновых каучуков равна примерно —40 °С.

Благодаря наличию атомов хлора хлоропреновый каучук хуже растворяется в углеводородах, чем натуральный. В бензине и керосине полихлоропрен только набухает; в бензоле, галогенпроизводных жирного и ароматического рядов, алкилзамещенных бензола и других растворителях он образует весьма вязкие растворы.

Химические свойства хлоропренового каучука определяются присутствием в цепях наряду с двойными углерод-углеродными связями атомов хлора. Наличие атома хлора в ряде случаев замедляет протекающие химические реакции. В частности, хлоропреновый каучук характеризуется повышенной стойкостью к действию кислорода, озона и агрессивных сред.

Вулканизаты хлоропренового каучука набухают в маслах и нефтепродуктах гораздо меньше, чем вулканизаты из натурального каучука, но немного больше, чем вулканизаты из еще более полярного бутадиен-нитрильного каучука. Они обладают малой газопроницаемостью. Высокое содержание хлора делает их огнестойкими.

Полихлоропрен находит широкое применение для изготовления специальных резин и изделий из них — клиновых ремней, транспортерных лент, рукавов, прорезиненных тканей, амортизаторов, уплотнительных прокладок, электроизоляционных изделий и т. д. Важное значение имеет применение хлоропренового каучука для производства клеев.

Бутадиен-стирольные каучуки

$$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n-\left[-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\right]_m$$

являются в настоящее время наиболее распространенным видом синтетических эластомеров. Они представляют собой сополимеры бутадиена со стиролом или α-метилстиролом, получаемые главным образом эмульсионной полимеризацией. В СССР и за рубежом выпускается большое число марок бутадиен-стирольных каучуков, различающихся физико-химическими и механическими свойствами, зависящими от соотношения мономеров и условий полимеризации — характера инициирующей системы, типа и содержания регулятора молекулярной массы, температуры полимеризации, состава эмульгатора, степени превращения мономера (глубины полимеризации), природы коагулирующего агента и т. д. Кроме того, выпускают каучуки, содержащие мягчители, наполнители или мягчители и наполнители одновременно.

При снижении температуры полимеризации возрастает регулярность строения макромолекул каучука, что обеспечивает существенное повышение прочности и относительного удлинения вулканизатов бутадиен-стирольных каучуков, полученных полимеризацией при пониженных температурах.

В большинстве случаев бутадиен-стирольные каучуки получают полимеризацией при температуре около 5 °С в присутствии окислительно-восстановительной системы. В последнее время для этой цели часто используют композицию, в которой инициатором является гидропероксид изопропилбензола — гипериз, а восстановителем — комплекс двухвалентного железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Основным эмульгатором при получении каучука при пониженных температурах является калиевое мыло синтетических жирных кислот с числом углеродных атомов C_{10}—C_{16}.

В эмульсионных каучуках всегда присутствуют примеси (эмульгатора, стабилизатора и других компонентов реакционной системы), остающиеся в массе каучука после коагуляции и сушки.

Молекулы сополимера содержат мономерные звенья бутадиена и стирола, которые, как было установлено методом озонирования, беспорядочно (статистически) расположены в цепи. Бутадиеновые звенья связаны между собой как в положении 1,4 (75—80% от общего их количества), так и в положении 1,2 (около 23%);

30% мономерных звеньев стирола расположены в цепи изолированно, около 40% — попарно. Бутадиеновые звенья 1,4 находятся главным образом в *транс*-форме. Так, сополимер бутадиена с 23% стирола содержит 65% звеньев *транс*-1,4. При понижении температуры полимеризации у каучуков возрастает количество звеньев *транс*-1,4, а количество звеньев 1,2 изменяется мало.

Непредельность бутадиен-стирольного каучука с 30% стирольных звеньев, полученного при 50 °С, определенная по реакции с хлоридом иода, составляет не более 89% от теоретической, что указывает на значительную степень разветвления молекул этого каучука. У каучуков, синтезированных при пониженных температурах, степень разветвления и сшивания меньше, а ненасыщенность, судя по спектральным данным, составляет 97—99% от теоретической.

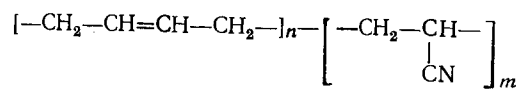
Средняя молекулярная масса наиболее распространенного сополимера бутадиена и стирола состава 70 : 30, определенная вискозиметрическим методом, находится в пределах $(1{,}5—4) \cdot 10^5$, а определенная осмотическим методом, — в пределах $(17—26) \cdot 10^4$. Каучуки характеризуются широким молекулярно-массовым распределением.

Бутадиен-стирольные каучуки имеют нерегулярное строение, они не кристаллизуются ни при хранении, ни при деформации. Температура их стеклования тем выше, чем больше содержание стирола, и при увеличении доли стирольных звеньев от 10 до 50% возрастает от —74 до —13 °С. Химическая активность бутадиен-стирольного каучука в основном определяется содержанием и типом двойных связей в бутадиеновых звеньях, и поэтому она существенно меньше химической активности полибутадиена и особенно полиизопрена.

Бутадиен-стирольные каучуки относятся к каучукам общего назначения и широко применяются в производстве шин, резиновых технических изделий, резиновой обуви, искусственной кожи, кабельной изоляции, разнообразных строительных материалов, резино-асбестовых материалов и т. д.

В 1965—1966 гг. начался выпуск новых бутадиен-стирольных каучуков, получаемых полимеризацией в растворах на литийорганических катализаторах. Таким методом получают статистические бутадиен-стирольные каучуки и блок-сополимеры. Статистические каучуки, полученные в растворе, отличаются более регулярным строением, более узким молекулярно-массовым распределением и пониженной средней молекулярной массой по сравнению с эмульсионными каучуками. Кроме того, эти каучуки характеризуются более низкими гистерезисными потерями, повышенной эластичностью и лучшей морозостойкостью, обладают более высокой скоростью вулканизации, но уступают эмульсионным каучукам по технологическим свойствам. Шины из таких каучуков имеют повышенную ходимость по сравнению с шинами из эмульсионного каучука.

Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН)



являются продуктами совместной полимеризации бутадиена и акрилонитрила [74]. Полимеризацию проводят в водной эмульсии в условиях, близких к условиям получения бутадиен-стирольного каучука.

Из продуктов озонирования бутадиен-нитрильного каучука выделены янтарная, бутантрикарбоновая, гексантетракарбоновая и додекапентакарбоновая кислоты. Это позволяет считать, что акрилонитрильные звенья расположены не статистически, а микроблоками — по нескольку подряд. Бутадиеновые звенья соединены преимущественно в положении 1,4. Так, в промышленном образце, содержащем 28% акрилонитрила, обнаружили 90% звеньев 1,4 и около 10% звеньев 1,2. Средняя молекулярная масса этого каучука составляет $(25—30) \cdot 10^4$. Физико-механические свойства бутадиен-нитрильного каучука зависят прежде всего от соотношения бутадиеновых и полярных акрилонитрильных звеньев (см. с. 65).

Гибкость молекулярных цепей СКН определяется главным образом бутадиеновыми группировками. Поэтому с возрастанием содержания акрилонитрила температура стеклования каучука повышается (от —55 до —32 °С при увеличении содержания звеньев акрилонитрила от 18 до 40%).

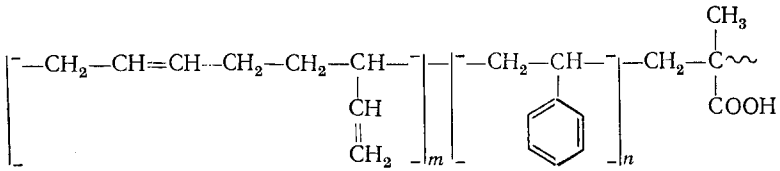
Вследствие высокой полярности звеньев акрилонитрила бутадиен-нитрильные каучуки по диэлектрическим свойствам могут быть отнесены к полупроводникам. Их удельное объемное электрическое сопротивление значительно меньше, а диэлектрическая проницаемость в несколько раз больше, чем у полиизопрена.

Газопроницаемость СКН существенно ниже, чем у других эластомеров, за исключением тиоколов и бутилкаучука. Она уменьшается с увеличением содержания звеньев акрилонитрила и для каучука с 40% акрилонитрильных звеньев примерно в 20 раз ниже, чем для натурального каучука. Вследствие пониженной непредельности бутадиен-нитрильные каучуки отличаются стойкостью к действию кислорода, которая возрастает с увеличением содержания нитрильных групп.

Наиболее важной особенностью, связанной с наличием полярных нитрильных групп, является то, что вулканизаты бутадиен-нитрильных каучуков характеризуются высокой стойкостью к действию агресссивных сред, мало набухают в углеводородных растворителях и маслах. Эти свойства определяют области их применения. Бутадиен-нитрильные каучуки являются каучуками специального назначения и применяются для изготовления различных резиновых технических изделий — рукавов, уплотнительных прокладок, а также антикоррозионных покрытий и т. д. Вследствие относительно низкого удельного объемного электрического сопро-

тивления их используют также для изготовления токопроводящих резин. Возможность совмещения бутадиен-нитрильных каучуков с другими полимерами, содержащими полярные группы (полихлоропрен, поливинилхлорид, фенолоформальдегидные олигомеры и др.), позволяет получать смеси с ценным комплексом физико-химических свойств. Важным является применение бутадиен-нитрильных каучуков в качестве добавок к пластическим массам для повышения их ударной прочности.

Карбоксилатные каучуки представляют собой полимеры бутадиена и изопрена, а также сополимеры бутадиена со стиролом и акрилонитрилом, которые содержат небольшое количество карбоксильных групп. Их получают эмульсионной полимеризацией (в кислой среде) диеновых мономеров или их смесей с виниловыми соединениями с одновременным введением в реакционную смесь акриловой, метакриловой или другой непредельной кислоты. Строение карбоксилатного каучука СКС-30-1, являющегося тройным сополимером бутадиена, стирола и метакриловой кислоты, может быть представлено следующей формулой:

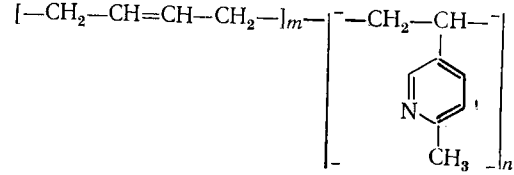


При содержании метакриловой кислоты до 2% (мол.) карбоксилатный каучук практически не отличается по строению от аналогичного бутадиен-стирольного сополимера. Звенья метакриловой кислоты распределены в нем в виде микроблоков. Наличие в макромолекулах карбоксильных групп заметно изменяет технологические свойства каучука и механические свойства его вулканизатов. Существенное различие между этими каучуками состоит в способности вулканизоваться оксидами металлов, диаминами, многоатомными спиртами, полиэпоксидами и другими соединениями, функциональные группы которых взаимодействуют с карбоксильными группами каучука (см. гл. 13).

Карбоксилатные каучуки вследствие повышенной склонности к подвулканизации не получили широкого распространения. Каучуки с высоким содержанием метакриловой кислоты применяют в качестве адгезивов, например для крепления резины к металлу. Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом и метакриловой кислотой (тип хайкар, США) используют для получения маслостойких прокладок, ремней и других изделий. Карбоксилсодержащие латексы применяют для пропитки корда.

Бутадиен-винилпиридиновые каучуки представляют собой двойные сополимеры бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина в соотношениях 85 : 15 и 75 : 25 или же тройной сополимер бутадиена, стирола и 2-метил-5-винилпиридина (или 2-винилпиридина) в соотно-

шении 70 : 25 : 5. Строение бутадиен-винилпиридинового каучука может быть представлено формулой:

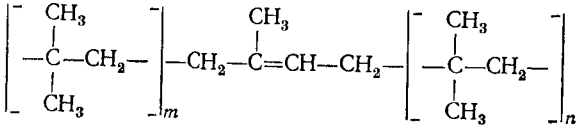


Полимеризацию проводят в водных эмульсиях при 5 °С. Состав реакционной смеси примерно такой же, как и при получении бутадиен-стирольного каучука при пониженной температуре. Звенья сомономеров в макромолекулах сополимера распределены нерегулярно, а молекулярная масса равна $(5—15) \cdot 10^4$. Бутадиен-винилпиридиновые каучуки вследствие нерегулярного строения не кристаллизуются ни при охлаждении, ни при растяжении. Их свойства определяются наличием в макромолекулах полярных пиридиновых колец [75]. В частности, винилпиридиновые каучуки плохо растворяются в углеводородах и поэтому могут применяться для получения масло- и бензостойких резин. Вследствие высокой подвижности бутадиеновых звеньев этот каучук обладает низкой температурой стеклования (от —50 до —70 °С в зависимости от содержания винилпиридиновых звеньев).

Высокая масло- и бензостойкость, широкий температурный интервал высокоэластичности позволяют изготовлять из бутадиен-винилпиридиновых каучуков изделия специального назначения. Латекс винилпиридинового каучука представляет особый интерес для пропитки корда и тканей для резиновых технических изделий.

Бутилкаучук представляет собой сополимер изобутилена с небольшим количеством (не более 3%) изопрена. Его получают ионной полимеризацией в растворе при температуре около —100 °С. Растворителем служит низкокипящий хлорированный углеводород, например метилхлорид или четыреххлористый углерод. В качестве катализатора обычно применяют $AlCl_3$ или BF_3.

Данные рентгеноструктурного анализа и результаты пиролиза свидетельствуют о том, что изобутиленовые звенья в молекулах бутилкаучука расположены «голова к хвосту». В продуктах распада озонидов бутилкаучука не были обнаружены ни янтарная, ни левулиновая кислоты. Это свидетельствует о том, что изопреновые звенья расположены изолированно между блоками из изобутиленовых звеньев. Доказано, что изопреновые звенья присоединяются в положении 1,4, в связи с чем бутилкаучуку следует приписать структурную формулу:



Средняя молекулярная масса товарного бутилкаучука, определенная по вязкости, составляет $(3—7)\cdot 10^5$. Молекулярная масса существенным образом влияет на прочностные и реологические свойства бутилкаучука. Наибольшая прочность ненаполненного вулканизата достигается при использовании каучука с молекулярной массой $\geqslant 3\cdot 10^5$.

Благодаря регулярному строению и малой степени разветвления бутилкаучук относительно легко кристаллизуется при хранении и растяжении. При 25—40 °С кристаллизация становится заметной через 5—10 сут. В ненаполненных вулканизатах кристаллическая фаза обнаруживается при растяжении на 400—500%. Каучук малополярен, поэтому его температура стеклования равна —69 °С.

Газопроницаемость бутилкаучука и его вулканизатов заметно меньше газопроницаемости других эластомеров, что объясняется плотной упаковкой линейных регулярно построенных макромолекул.

Малое число двойных связей в молекулах бутилкаучука значительно снижает его химическую активность. В частности, под действием атмосферного кислорода при 130 °С бутилкаучук окисляется значительно медленнее, чем бутадиен-стирольный и особенно натуральный каучук. При температуре выше 130 °С наблюдается деструкция бутилкаучука.

Высокая прочность, стойкость к действию тепла, кислорода, озона и агрессивных сред, малая газопроницаемость определяют области применения этого эластомера. Наибольшее количество его в настоящее время расходуется на производство автомобильных камер и внутреннего слоя бескамерных автопокрышек. Из него также изготовляют диафрагмы и варочные камеры, изоляцию электрических кабелей и антикоррозионные покрытия, различные прорезиненные ткани.

Существенным препятствием для расширения областей применения бутилкаучука являются его плохая совместимость с другими эластомерами и замедленная скорость вулканизации серой. Этих недостатков не имеют продукты бромирования или хлорирования бутилкаучука [76, 77]. Так, хлорбутилкаучук, содержащий 2—3% хлора, хорошо смешивается с натуральным и бутадиен-стирольным каучуками, а его вулканизация протекает с высокой скоростью.

Этиленпропиленовый каучук представляет собой сополимер этилена и пропилена (двойной сополимер СКЭП) или этилена, пропилена и небольших количеств третьего компонента — ненасыщенного соединения с двумя изолированными двойными связями, например дициклопентадиена, циклогексадиена-1,4, циклооктадиена-1,5, этилиденнорборнена (тройной сополимер СКЭПТ).

Каучук получают полимеризацией в инертном растворителе, например в *н*-гексане, или в избытке пропилена в присутствии комплексного катализатора, содержащего соединения ванадия и

алюминийалкилы, при 30 °С и давлении около 7 МПа. Средняя молекулярная масса каучука составляет $(8—25)\cdot10^4$. Для того чтобы избежать получения каучука более высокой молекулярной массы, обработка которого затруднена, применяют регуляторы молекулярной массы (водород, органические соединения цинка, моно- и дихлориды алюминия и т. п.).

Оптимальными свойствами обладают каучуки, содержащие 45—50% пропиленовых звеньев. Молекулярно-массовое распределение каучуков зависит от многих факторов (природы каталитической системы, растворителя, температуры полимеризации, концентрации катализатора, регулятора молекулярной массы и т. д.). Сополимеры с узким ММР получают на гомогенных катализаторах. На катализаторах сложного состава возможно получение сополимеров с широким ММР и с бимодальным ММР.

Этиленпропиленовый каучук отличается высокой эластичностью, низкими плотностью (0,85—0,87 г/см^3) и температурой стеклования. Последняя в зависимости от состава меняется по кривой с минимумом, который находится около —60 °С для продукта, содержащего 30% (мол.) пропилена.

Этиленпропиленовые сополимеры отличаются хорошими электроизоляционными свойствами. Отсутствие двойных связей в цепи делает эти каучуки стойкими к действию различных химических реагентов, а также к термоокислительному старению.

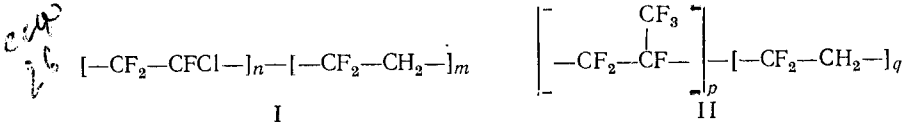
Широкому применению двойного сополимера СКЭП препятствует необходимость введения специальных агентов вулканизации — пероксидов в качестве вулканизующего агента. Добавка в полимерную смесь третьего мономера, позволяющего ввести в цепь двойные связи, например этилиденнорборнена, обеспечивает возможность вулканизации обычными системами, содержащими ускорители и серу. В тройном сополимере двойные связи находятся в боковых группах, поэтому он стоек к термоокислительной деструкции и механическим воздействиям.

Высокие эластичность, прочность, стойкость к старению и утомлению, к действию агрессивных сред (кислоты, щелочи), повышенная теплостойкость вплоть до 150 °С, высокие диэлектрические показатели вулканизатов этиленпропиленового каучука позволяют считать этот эластомер перспективным для производства многих важных видов резиновых изделий, в частности автомобильных деталей, транспортерных лент, рукавов, изоляции проводов и кабелей, прокладок, гуммирования химической аппаратуры и т. д. Рост потребления этиленпропиленовых каучуков сдерживается низкой прочностью сырых смесей, ограниченной совместимостью с другими типами каучуков, малой прочностью связи с металлами и тканями.

Фторкаучуки представляют собой эластомеры, содержащие в молекулах атомы фтора [16, 78, 79]. Их получают эмульсионной полимеризацией частично или полностью фторированных диеновых и этиленовых соединений, а также фторированных винило-

вых и акриловых эфиров при 80—125 °С и давлении 2—10 МПа с инициатором — персульфатом аммония. Благодаря характерной для фторированных углеводородных соединений повышенной энергии связи С—С фторэластомеры отличаются высокой термостойкостью. Наличие полярного атома фтора обеспечивает высокую стойкость к действию самых разнообразных масел, топлив, кислот и других агрессивных сред, которая сохраняется вплоть до 200—250 °С. Эти каучуки отличаются хорошей эластичностью и являются негорючими.

Основными промышленными типами фторкаучука являются сополимеры винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (I) и винилиденфторида с гексафторпропиленом (II):

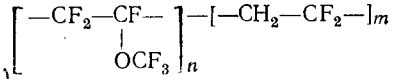


I II

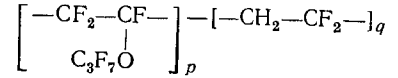
Оптимальное сочетание эластичности и стойкости в агрессивных средах достигается при соотношении $m : n$ от 1 : 1 до 3 : 7 для I и $q : p$ около 7 : 3 для II. Содержание связанного фтора в сополимере трифторхлорэтилена и винилиденфторида достигает 52%, его молекулярная масса составляет $3 \cdot 10^5$, он термически стоек до 310—320 °С. При более высокой температуре начинается распад с выделением HF и HCl и образованием нерастворимых сшитых продуктов.

Молекулярная масса сополимеров гексафторпропилена и винилиденфторида составляет $(10—25) \cdot 10^4$, а содержание связанного фтора достигает 64—65%. В макромолекулах нет микроблоков гексафторпропилена, а также разветвлений. Эти сополимеры несколько более эластичны, чем сополимеры трифторхлорэтилена и винилиденфторида, и вследствие повышенного содержания фтора характеризуются более высокой термостабильностью. Вулканизаты этих сополимеров не кристаллизуются при растяжении или охлаждении; их недостатком является сравнительно низкая морозостойкость (температура стеклования сополимеров трифторхлорэтилена с винилиденфторидом и гексафторпропилена с винилиденфторидом равна —18 и —22 °С соответственно).

Значительное повышение морозостойкости фторкаучуков при сохранении термической и химической стойкости достигается при сополимеризации с винилиденфторидом различных перфторалкилвиниловых эфиров, содержащих простые эфирные связи в боковых группах. При этом облегчается вращение перфторалкильного радикала, уменьшается плотность упаковки полимерной цепи и повышается эластичность каучука. Так, сополимер перфторметилвинилового эфира с винилиденфторидом



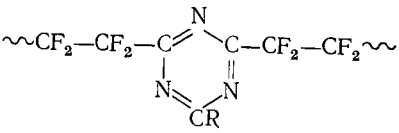
имеет температуру стеклования —40 °С. Большой интерес представляют сополимеры перфторпропилвинилового эфира с винилиденфторидом:



Для сополимеров, содержащих менее 50% (мол.) перфторметилвинилового эфира, характерно наличие в макромолекуле микроблоков винилиденфторида и чередующихся звеньев винилиденфторида и перфторметилвинилового эфира. Микроблоки звеньев перфторметилвинилового эфира появляются в молекулах сополимера при содержании эфира >50% (масс.).

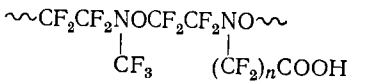
Стойкость фторкаучуков к воздействию агрессивных сред можно повысить, уменьшив содержание метиленовых групп в цепи. С этой целью при полимеризации винилиденфторид частично или полностью заменяют на тетрафторэтилен $CF_2=CF_2$. Известны каучуки, полученные сополимеризацией гексафторпропилена, винилиденфторида и тетрафторэтилена, а также сополимеры перфторметилвинилового эфира, тетрафторэтилена и третьего мономера, обеспечивающего каучуку способность к вулканизации (например, перфторвинилового эфира с пентафторфенильной группой или мономера с перфторалкильной группировкой, содержащей атом иода, и др.). Разработаны способы введения в перфторированные сополимеры сульфо-, циано- и других функциональных групп. Однако замена винилиденфторида на тетрафторэтилен приводит к ухудшению гибкости полимеров, температура стеклования которых находится в пределах от —10 до —15 °С.

Повышение термической стойкости наблюдается при введении в главную цепь перфторированной макромолекулы ароматических циклов, например перфтортриазиновых звеньев



которые замедляют деструктивный распад перфторолефиновой части макромолекулы при высокой температуре.

Введение в основную цепь атомов кислорода (и азота) позволяет улучшить эластичность и соответственно морозостойкость фторкаучуков. Так, сополимер трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом (нитрозокаучук)



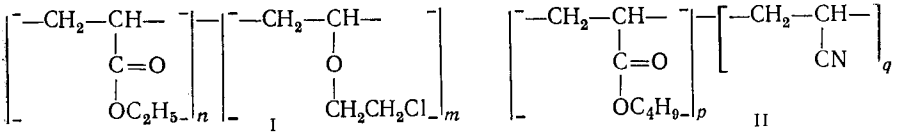
имеет температуру стеклования —50 °С. Небольшое количество звеньев третьего мономера с карбоксильной группой вводят для облегчения вулканизации такого нитрозокаучука. Однако из-за

низкой энергии диссоциации связи N—O (223 кДж/моль) термическая стойкость нитрозокаучуков не превышает 175 °С.

Особо высокой термической стойкостью характеризуются эластомеры, содержащие в основной цепи атомы кислорода и ароматические или гетероциклические фрагменты [16].

Фторкаучуки применяют для изготовления различных технических изделий — уплотнителей, рукавов, трубок, манжет, работающих при высоких температурах (до 200—250 °С) в контакте с органическими растворителями и агрессивными средами. Растворы этих каучуков употребляют для прорезинивания тепло- и маслостойких электроизоляционных тканей и других изделий.

Акрилатные каучуки представляют собой сополимеры сложных эфиров акриловой кислоты друг с другом или с акрилонитрилом [80]. Для увеличения скорости вулканизации акрилатного каучука в состав полимеризующейся смеси вводят мономеры с реакционноспособными функциональными группами, например эпоксидными, тиольными или галогенсодержащими (β-хлорэтилметакрилат, глицидилакрилат или метакрилат, винилхлорацетат и др.). Полимеризация проводится в водных эмульсиях при температурах от 5 до 90 °С. Изменяя состав полимеризуемой смеси мономеров, можно в широких пределах изменять строение макромолекул акрилатного каучука. В настоящее время различными фирмами капиталистических стран выпускается свыше 40 марок этого каучука. Наиболее распространенными являются сополимеры этилакрилата с β-хлорэтилвиниловым эфиром (I) и этил- или бутилакрилата с акрилонитрилом (II), содержащие небольшое количество третьего мономера (для облегчения вулканизации каучука):



Обычно соотношение $n : m = 95 : 5$, а $p : q = 88 : 12$.

Сополимеры являются линейными, не кристаллизующимися при охлаждении и растяжении продуктами с молекулярной массой $(7—17) \cdot 10^5$.

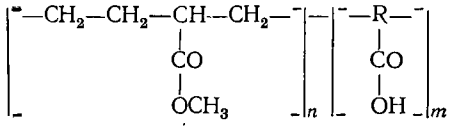
Отсутствие двойных связей и наличие полярных сложноэфирных групп в макромолекулах является причиной того, что акрилатные каучуки характеризуются повышенной теплостойкостью (до 175 °С), сочетающейся со стойкостью к действию горячих серосодержащих масел и смазок, кислородо- и озоностойкостью.

Недостатком многих акрилатных каучуков является невысокая морозостойкость, связанная с повышенной полярностью макромолекул. Их температура стеклования обычно составляет —25÷÷—35 °С. Морозостойкость акрилатных сополимеров повышается при использовании акриловых эфиров с алкильным радикалом большей длины, например при переходе от звеньев этилакрилата к звеньям бутилакрилата. Однако одновременно с этим умень-

шается полярность каучука и связанная с ней маслостойкость. При использовании эфиров, содержащих в алкильном радикале $\geqslant 9$ атомов углерода, получаются кристаллические полимеры. При замене алкилакрилатов на алкилметакрилаты морозостойкость ухушается.

Каучуки, сочетающие высокую маслостойкость с морозостойкостью, получаются в результате сополимеризации акриловых эфиров с олефинами (этиленом, пропиленом или изобутиленом). Реакция протекает в среде органического растворителя (дихлорэтана) при 25—35 °С, причем акриловый эфир используют в виде комплекса с BF_3. Третьим мономером, необходимым для последующей вулканизации каучука, является обычно производное акриловой кислоты. Его вводят в полимеризуемую смесь вместе с акриловым эфиром. Комплексы разрушаются при отмывке полимера, которую проводят вначале паром, а затем последовательно спиртом (метанол) и водой.

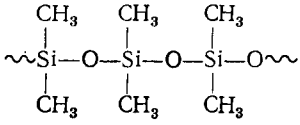
В промышленном масштабе выпускается терполимер этилена, метилакрилата и мономера с карбоксильными группами



Вулканизаты такого каучука отличаются высокой маслостойкостью при температурах до 175—200 °С и морозостойкостью до —60 °С. При этом они обладают всеми остальными положительными качествами акрилатных каучуков. Специфической особенностью вулканизатов этиленакрилатных каучуков являются хорошие демпфирующие свойства, сохраняющиеся в широком температурном диапазоне (20—150 °С).

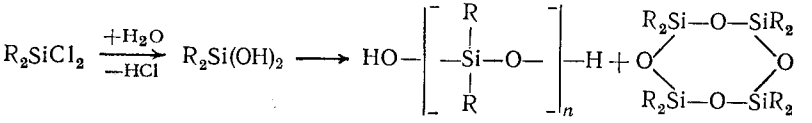
Основная масса акрилатных каучуков применяется для изготовления различных автомобильных деталей (уплотнений и прокладок коробки передач, трансмиссионных сцеплений, золотниковых и клапанных штоков, масляных дефлекторов и т. д.). Их используют также в производстве масло- и термостойких транспортерных лент, типографских валиков, сопел бензиновых рукавов, изоляции маслостойких кабелей, в качестве адгезивов, пропиточных и связующих веществ (в виде растворов) и т. д.

Силоксановые каучуки представляют собой один из наиболее широко распространенных типов каучуков гетероцепной природы [81—83]. В главной цепи этих каучуков атомы кремния и кислорода чередуются между собой, а в боковой цепи находятся органические заместители. Простейшим представителем силоксановых каучуков является полидиметилсилоксан



Другие силоксановые каучуки можно рассматривать как модификации этого каучука, в которых часть метильных групп заменена на другие органические радикалы.

Силоксановые каучуки получают методами как полимеризации, так и поликонденсации. В обоих случаях исходным продуктом является диметилдихлорсилан $(CH_3)_2SiCl_2$ и другие диалкилдихлорсиланы. Вначале их подвергают гидролизу:



При полимеризационном процессе получаемую смесь циклических и линейных олигомеров подвергают термической (при 350—400 °С) или каталитической (при 180—200 °С) перегруппировке для увеличения выхода олигоциклосилоксана. Последний полимеризуют по катионному механизму при использовании кислотных катализаторов (серной кислоты) и по анионному под влиянием основных катализаторов (гидроксидов щелочных металлов, их алкоголятов или силоксанолятов и др.). Полимеризация происходит с разрывом цикла под действием катализатора. Для достижения воспроизводимости процесса и повышения качества каучука необходимо блокировать концевые гидроксильные группы в макромолекулах и тщательно очищать каучук от остатков катализатора, которые катализируют деструкцию полисилоксанов особенно при повышенной температуре.

При поликонденсационном процессе, который мало применяют для получения силоксановых каучуков в промышленном масштабе, гидролизат, содержащий в основном линейные олигосилоксаны или выделенные из него силандиолы, подвергают поликонденсации по гидроксильным группам. Реакция протекает без специальных катализаторов.

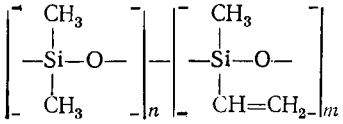
Основным отличительным свойством силоксановых каучуков является сочетание высокой теплостойкости (до 300 °С) с высокой морозостойкостью (от —60 до —130 °С) в зависимости от типа органического радикала в боковой цепи. Термостойкость силоксановых каучуков связана с высокой прочностью связей Si—O (440—495 кДж/моль) и Si—C (356 кДж/моль); прочность C—C-связи в обычных карбоцепных полимерах составляет 265—330 кДж/моль. Морозостойкость этих каучуков объясняется высокой гибкостью цепи (из-за легкости вращения вокруг связи Si—O) и слабым межмолекулярным взаимодействием между макромолекулами.

Молекулярная масса силоксановых каучуков меняется в широких пределах $(3{,}5 \cdot 10^5—8 \cdot 10^5)$ в зависимости от условий полимеризации и назначения продукта. С понижением молекулярной массы снижается прочность при растяжении и теплостойкость резин,

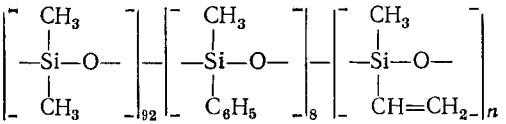
а с повышением ее увеличивается жесткость и ухудшаются технологические свойства резиновых смесей. Однако вследствие низкого межмолекулярного взаимодействия силоксановый каучук сохраняет текучесть даже при молекулярной массе, равной $50 \cdot 10^5$.

Следствием низкого межмолекулярного взаимодействия является очень малая прочность ненаполненных резин из силоксановых каучуков. Для повышения прочности в каучук вводят высокодисперсные кремнийорганические наполнители (удельной поверхностью до 300 м²/г). Резиновые смеси каучука с наполнителем и другими добавками готовят обычно на заводах-изготовителях каучука, так как примеси других каучуков, а также многие добавки химических веществ, применяющиеся на заводах резиновой промышленности, затрудняют вулканизацию и ухудшают свойства получаемых резин.

Диметилсилоксановый каучук вследствие насыщенного характера медленно вулканизуется. Для облегчения вулканизации и расширения круга пероксидных агентов вулканизации в цепи вводят от 0,1 до 1% метилвинилсилоксановых звеньев



Такие диметилсилоксановые каучуки являются наиболее распространенными представителями силоксановых каучуков. Температура стеклования этих каучуков равна —130 °С, но вследствие регулярного строения макромолекул они довольно быстро кристаллизуются при температуре —55÷—60 °С. Нарушение регулярности цепи введением в цепь метилфенилсилоксановых, дифенилсилоксановых и диэтилсилоксановых звеньев позволят повысить морозостойкость резин из силоксановых каучуков. С введением 8% метилфенилсилоксановых звеньев в цепь каучука

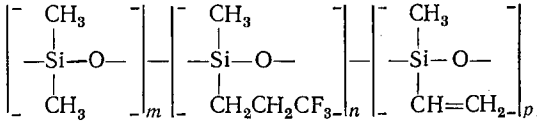


морозостойкость резин повышается до —85 °С.

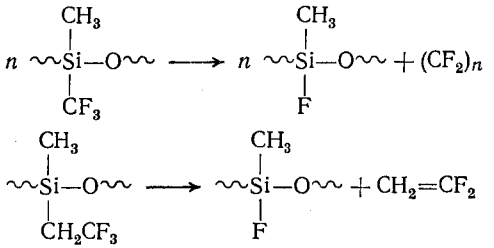
Малокристаллизующимися являются также силоксановые каучуки, содержащие диэтилсилоксановые звенья. Однако в отличие от фенилсодержащих эти каучуки характеризуются пониженной термостойкостью, что связано с уменьшением энергии связи Si—C при увеличении длины алкильного радикала у атома кремния.

Растворимость силоксанового каучука и набухание его вулканизатов также зависят от вида «обрамляющего» радикала в силоксановой цепи.

Перечисленные выше силоксановые каучуки не являются маслостойкими. Повышенной маслостойкостью отличаются фторсилоксановые каучуки:



Выбор γ-трифторпропильной группы для этих каучуков связан с гидролитической нестойкостью связей Si—F и связей C—F в α- или β-положении по отношению к атому кремния. Для трифторметильного и трифторэтильного заместителей при повышенной температуре наблюдается также перегруппировка с отщеплением фторуглеводородов



При получении каучука вначале из метилдихлорсилана и трифторпропилена синтезируют трифторпропилметилдихлорсилан

$$CH_3SiHCl_2 + CH_2{=}CH{-}CF_3 \longrightarrow CF_3CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$$

затем каучук получают обычным образом в результате ионной полимеризации олигоциклосилоксанов.

Широкий температурный интервал высокоэластичности, стойкость к воздействию агрессивных сред, высокие диэлектрические показатели обусловили использование силоксановых каучуков для изготовления разнообразных технических изделий (диафрагмы, прокладки, сальники, уплотнительные кольца, герметики и т. д.), которые работают при низких и высоких температурах, в том числе в самолето- и ракетостроении. Основной областью применения силоксановых каучуков является производство электрических проводов, кабелей и обмоток генераторов и моторов. Вследствие физиологической инертности силоксановые вулканизаты используют для изготовления изделий медицинского назначения. Низкомолекулярные каучуки применяют для изготовления герметиков и компаундов, водоотталкивающих пропиток, кожи и т. д.

Уретановые каучуки являются продуктами взаимодействия полиэфиров линейного строения с диизоцианатами (см. гл. 2). В зависимости от состава полиэфиров промышленные уретановые эластомеры делят на три группы [34, 84—87]:

1) уретановые эластомеры на основе сложных полиэфиров, содержащих на концах гидроксильные группы;

2) уретановые эластомеры на основе полиэфирамидов;

3) уретановые эластомеры на основе простых полиэфиров.

По способу переработки в изделия различают:

1) литьевые уретановые каучуки, способные находиться в текучем состоянии и отверждаться в формах с образованием прочных эластичных изделий;

2) вальцуемые уретановые каучуки — высокомолекулярные линейные полимеры, способные перерабатываться на обычном оборудовании резиновой промышленности;

3) термоэластопласты, которые обрабатывают на оборудовании для переработки пластических масс.

Во всех случаях уретановые эластомеры получают в три стадии: синтез исходного полиэфира или другого полимера с концевыми гидроксильными группами; удлинение молекулярной цепи линейного полиэфира путем конденсации с диизоцианатом или другим бифункциональным соединением; формирование пространственной структуры вулканизата реакцией с изоцианатом или другим сшивающим агентом (в зависимости от состава исходного полиуретана).

При получении литьевых эластомеров полиэфир с молекулярной массой $(3—5)\cdot10^3$ смешивают с диизоцианатом (толуилен- или дифенилметандиизоцианат), который взаимодействует с концевыми гидроксильными группами полиэфира. При этом образуются уретановые связи и происходит удлинение цепей полиэфира.

Молекулярная масса полимера на этой стадии достигает примерно $15\cdot10^3$. Дальнейшее увеличение молекулярной массы и сшивание молекул наблюдается при нагревании полимера с небольшим объемом диамина, гликоля или воды. Когда концевые изоцианатные группы взаимодействуют с водой, выделяется диоксид углерода, а молекулы каучука соединяются карбамидными группами:

$$2O{=}C{=}N{-}R'{-}N{=}C{=}O + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow O{=}C{=}N{-}R'{-}NH{-}CO{-}NH{-}R'{-}N{=}C{=}O + CO_2$$

Возникающие карбамидные группы реагируют с концевыми изоцианатными группами других цепей:

$$\sim\!R'{-}NH{-}CO{-}NH{-}R'\!\sim \qquad \sim\!R'{-}NCO{-}NH{-}R'\!\sim$$
$$+ \qquad\qquad\longrightarrow \qquad\quad |$$
$$O{=}C{=}NR' \qquad\qquad O{=}C{-}NH{-}R'$$

На этой стадии получается конечный вулканизованный продукт. Образование поперечных связей подобным образом происходит также при использовании вместо воды гликолей и диаминов.

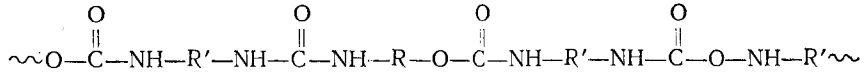
Две последние стадии протекают почти одновременно, и при температуре около 85 °С процесс заканчивается в течение 45—50 мин. Поэтому полиуретановые каучуки этого типа применяют

для изготовления изделий литьевым способом, когда процесс формования совмещен с вулканизацией.

Для получения высокомолекулярного каучука линейного строения, способного сохранять эластические свойства длительное время без заметной подвулканизации, на второй стадии синтеза диизоцианат добавляют в несколько меньшем количестве по сравнению с количеством, эквивалентным содержанию гидроксильных групп полиэфира. Для замедления реакций сшивания вводят также третичные спирты, амины и другие соединения.

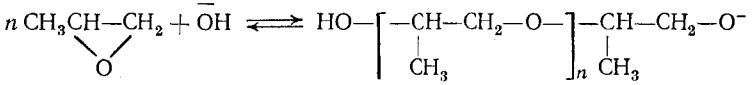
Полученные таким образом уретановые каучуки перерабатывают обычными методами и вулканизуют при 100—150 °С органическими пероксидами, галогенсодержащими соединениями и диизоцианатами.

Для получения полиуретанов на основе сложных эфиров используют полиэфиры, содержащие амидные группы. Исходными веществами для синтеза полиэфиров являются адипиновая кислота, этиленгликоль и этаноламин. В результате конденсации получается воскообразный продукт с молекулярной массой $(5—7)\cdot10^3$ и концевыми группами OH, NH_2 и COOH. При нагревании полиэфира до 130—170 °С с 5% гексаметилендиизоцианата образуется каучукоподобный полимер следующей формулы



где R — цепочка полиэфирамида; R′ — группа изоцианата.

Полиуретаны на основе сложных эфиров (обычно полученных из адипиновой кислоты и этилен- или диэтиленгликолей) отличаются склонностью к гидролизу и недостаточной морозостойкостью. Этих недостатков лишены полиуретаны на основе простых эфиров. Простые полиэфиры обычно получают полимеризацией или сополимеризацией циклических оксидов — этиленоксида, пропиленоксида и тетрагидрофурана. В зависимости от состава катализатора полимеризация может протекать как по анионному, так и по катионному механизму. Так, под действием щелочных металлов и третичных аминов полиэфиры получают по анионному механизму по схеме:



Для получения простого полиэфира с гидроксильными группами на обоих концах молекулы необходим катализатор.

Каучуки на основе простых полиэфиров растворимы лишь в немногих полярных растворителях — тетрагидрофуране и диметилформамиде. Молекулярная масса их примерно равна $3\cdot10^4$. Они термопластичны и обрабатываются на вальцах. По эластичности полиуретаны близки к натуральному каучуку.

Если в процессе синтеза в молекулы полиэфира ввести некоторое количество ненасыщенных соединений, таких, как малеино-

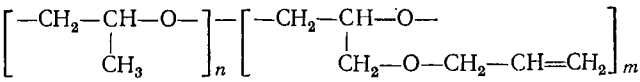
вый ангидрид или фумаровая кислота, 1-аллилоксипропандиол-2,3 или 1-бутендиол-3,4, то полученный каучук можно вулканизовать ускорителями и серой.

Уретановые каучуки с двойными связями в цепях на основе простых эфиров растворимы в тетрагидрофуране и метилэтилкетоне, набухают в хлорированных углеводородах, более термопластичны, чем натуральный каучук, и удовлетворительно смешиваются с наполнителями. Они вулканизуются серой в присутствии таких ускорителей, как меркаптобензтиазол и бензтиазолилдисульфид. Для активации процесса вулканизации вводят соли цинка. Возможна также вулканизация кумилпероксидом.

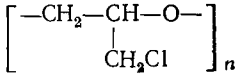
Вулканизаты уретановых каучуков обладают высокой прочностью и исключительной износостойкостью, поэтому эти каучуки представляют особый интерес для изготовления литых массивных шин, низа обуви, трущихся деталей машин и других резиновых изделий с высоким модулем и твердостью. Высокая стойкость к действию озона, масел и агрессивных сред позволяет применять их в качестве обкладок для печатных валов, диафрагм, манжет, износостойких покрытий и т. д.

Эпоксидные каучуки получают методом ионной полимеризации и сополимеризации циклических органических оксидов. Их отличительной особенностью является наличие в цепи простых эфирных групп, что способствует повышению гибкости. Вследствие низкой непредельности эпоксидные каучуки отличаются высокой стойкостью к действию кислорода и озона, а также повышенной теплостойкостью. В настоящее время в опытных или опытно-промышленных масштабах получают эпоксидные каучуки следующих типов: пропиленоксидные, эпихлоргидриновые и тетрагидрофурановые.

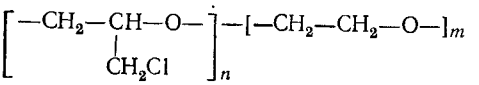
Пропиленоксидные каучуки получают полимеризацией в среде органических растворителей с применением в качестве катализаторов солей металлов. Для получения каучуков, способных к серной вулканизации, в полимеризуемую смесь вводят непредельный эпоксид (монооксид бутадиена, аллилглицидиловый эфир, глицидилакрилат, монооксид винилциклогексена и т. п.). Сополимер пропиленоксида с 6% аллилглицидилового эфира имеет следующую формулу:



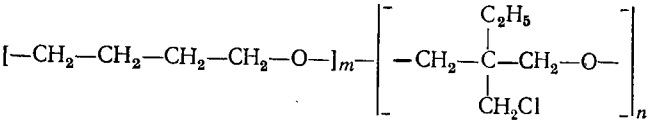
Эпихлоргидриновые каучуки получают полимеризацией эпихлоргидрина и сополимеризацией его с этиленоксидом. Гомополимер имеет следующую структурную формулу:



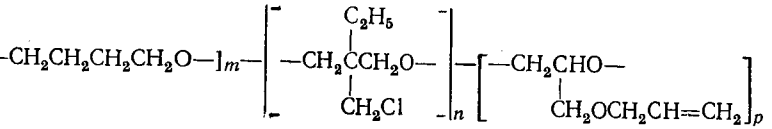
Сополимер содержит 68—70% эпихлоргидрина и 30—32% этиленоксида:



Тетрагидрофурановые каучуки представляют собой двойные и тройные сополимеры тетрагидрофурана с производными оксациклобутана и аллилглицидилового эфира. Двойной сополимер тетрагидрофурана и 3-этил-3-хлорметилоксациклобутана имеет структуру:



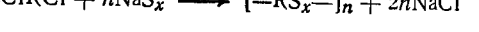
Тройные сополимеры тетрагидрофурана, 3-этил-3-хлорметилоксациклобутана и аллилглицидилового эфира имеют следующую структуру:



Они содержат 0,8—1,5% (мол.) непредельных звеньев, что обеспечивает возможность вулканизации серой.

Освоение эпоксидных каучуков промышленностью только начинается. Сочетание хороших прочностных и технологических свойств с рядом специфических свойств и достаточно широким температурным интервалом высокоэластичности, а также сравнительная доступность и невысокая стоимость исходных мономеров позволяют предполагать, что эти каучуки найдут широкое применение в производстве многих резиновых изделий.

Полисульфидные каучуки (тиоколы) [88—91] представляют собой продукты поликонденсации дигалогенпроизводных с полисульфидом натрия:



В качестве исходных дигалогенпроизводных применяют дихлорэтан $ClCH_2CH_2Cl$, дихлорпропан $ClCH_2CHClCH_3$, β,β′-дихлордиэтилформаль $ClCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2Cl$, 1,3-дихлоргидрин глицерина $ClCH_2CH(OH)CH_2Cl$ и др. Реакцию проводят в растворе полисульфида натрия, к которому постепенно прибавляют галогенпроизводное. Для получения стойкой эмульсии добавляют также диспергатор — гидроксид магния, кальция или бария — и эмульгатор, например канифольное мыло или алкиларилсульфонат. Реакция экзотермична и при 70 °С заканчивается в течение 2—6 ч. По окончании реакции полученная суспензия оседает

и полимер отмывают от хлорида натрия и избытка полисульфида натрия.

Свойства тиоколов зависят от числа атомов в серном мостике. Все тетрасульфидные полимеры эластичны, дисульфидные — каучукоподобны, если серные связи разделены не менее, чем четырьмя атомами углерода; моносульфидные полимеры являются пластиками.

Существенное влияние на свойства каучуков оказывает число концевых групп S—H в молекулах. При получении тиоколов в реакционную смесь обычно вводят немного трифункционального трихлорпропана — такие полимеры содержат группы S—H в боковых разветвлениях, что обеспечивает вулканизацию каучука в результате окисления концевых меркаптогрупп.

В зависимости от назначения тиоколы выпускаются в виде твердых эластичных или жидких продуктов. Последние чаще всего получают путем восстановительного расщепления твердых высокомолекулярных тиоколов. Таким образом получают, например, жидкий тиокол на основе дихлордиэтилформаля. Суспензию твердого тиокола нагревают с гидросульфидом и сульфитом натрия, при этом происходит расщепление молекул по дисульфидным связям:

$$\sim\!SS{-}C_2H_4{-}O{-}CH_2{-}O{-}C_2H_4{-}SS{-}C_2H_4{-}O{-}CH_2{-}O{-}C_2H_4{-}SS\sim + $$

$$+ NaHS + Na_2SO_3 + NaOH \xrightarrow{85\ ^\circ C}$$

$$\longrightarrow 2\sim\!SS{-}C_2H_4{-}O{-}CH_2{-}O{-}C_2H_4{-}SNa + Na_2S_2O_3 + H_2O$$

Расщепление продолжают до тех пор, пока молекулярная масса не достигнет $(1{,}5—4{,}0)\cdot 10^3$. Полученную водную дисперсию жидкого тиокола коагулируют кислотой. При этом концевые меркаптидные группы SNa переходят в меркаптановые группы SH. Вулканизация тиокола происходит в результате реакций концевых групп.

Недостатком процесса получения тиоколов является образование больших объемов сточных вод высокой «засоленности», не пригодных для микробиологической очистки; технически приемлемых методов очистки сточных вод пока не разработано. Это является основной причиной, ограничивающей развитие производства тиоколов.

Жидкие тиоколы применяют для герметизации швов в самых различных аппаратах и сооружениях. В сочетании с эпоксидными и другими олигомерами они образуют литьевые смеси, отверждающиеся при комнатной температуре. На основе жидких тиоколов изготовляют клеи, обладающие высокой адгезией к металлам, дереву, стеклу и керамике. Широкое распространение получили дисперсии тиоколов в качестве красок и покрытий [88].

Хлорсульфированный полиэтилен получают химической обработкой полиэтилена, которую проводят, пропуская хлор и диоксид

серы в раствор полиэтилена в четыреххлористом углероде [77]:

$$CH_3-(-CH_2-CH_2-)_n-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2;\ +SO_2}$$

$$\longrightarrow \left[(-CH_2-CH_2-CH_2-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2-)_{12}-CH_2-\underset{\displaystyle SO_2Cl}{\underset{|}{CH}}-\right]_{17}$$

В полученном продукте в среднем на каждые семь атомов углерода приходится один атом хлора и на каждые девяносто атомов углерода — одна хлорсульфоновая группа. В этом случае полимер содержит 26—29% хлора и 1,3—1,7% серы; его молекулярная масса равна примерно $2\cdot10^4$.

Введение в полиэтилен атомов хлора затрудняет кристаллизацию и делает полимер эластичным в широком температурном интервале (температура хрупкости маслонаполненных вулканизатов достигает —60 °C). Наличие групп SO_2Cl повышает его химическую активность, в частности в реакциях вулканизации.

Физические свойства хлорсульфополиэтилена зависят от свойств исходного полиэтилена и содержания связанного хлора. С увеличением содержания хлора твердость полимера уменьшается и проходит через минимум при содержании хлора 35—38%. Однако такое содержание нежелательно, так как при этом ухудшаются другие свойства эластомера. Оптимальными техническими свойствами обладает продукт, содержащий 27—29% связанного хлора.

Вулканизаты хлорсульфированного полиэтилена обладают высокими прочностью (20 МПа и более) и износостойкостью, стойкостью к старению и действию агрессивных сред. Их применяют в качестве покрытия для транспортерных лент и рукавов, для изоляции проводов и кабелей, для покрытия полов и других элементов сооружений, для производства различных видов прорезиненных тканей и других технических изделий.

Термоэластопласты. При блочной сополимеризации (см. с. 76) можно получать сополимеры, сочетающие в себе свойства, характерные для гомополимеров на основе использованных мономеров. Так, если одни блоки состоят из изопреновых звеньев, а другие — из стирольных, то блок-сополимер при температуре ниже температуры стеклования полистирола (80—90 °C) характеризуется высокой эластичностью, свойственной полиизопрену, а при более высокой температуре проявляет свойства невулканизованного каучука или расплавленного полистирола [34, 92]. Пластическое течение прекращается при охлаждении в относительно узком температурном интервале. Вследствие этого такой блок-сополимер в виде расплава перерабатывается обычными способами, применяемыми для переработки пластических масс, а после формования и охлаждения приобретает свойства вулканизованного каучука.

Пока область применения этих новых материалов ограничивается изготовлением подошв, каблуков, листовых и прокладочных

материалов различных профилей. В виде растворов их используют для прорезинивания тканей, а также для изготовления клеев. Более широкому применению бутадиен-стирольных и изопрен-стирольных термоэластопластов препятствует относительно невысокая температура их размягчения (60—80 °С). В этом отношении их превосходят уретановые и полиэфирные термоэластопласты, имеющие температуру размягчения выше 120 °С.

Эти термоэластопласты с успехом используют для производства различных деталей автомобилей и тракторов. Их применение особенно выгодно для изготовления деталей, выпускаемых крупными сериями, так как стоимость производства изделий существенно ниже стоимости их изготовления из других каучуков обычными методами резиновой технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances/Ed. by L. Bateman. London, McLaren a. Sons Ltd., 1963. 760 p.
2. *Archer B. L.* — Trop. Sci., 1979, vol. 21, N 3, p. 171—182.
3. *Bateman L.* — Rubb. Devel., 1970, vol. 23, p. 80.
4. *Нобль Р.* Латекс в технике. Пер. с англ./Под ред. И. В. Гармонова и А. В. Лебедева. М., Госхимиздат, 1962. 896 с.
5. *Blackley D. C.* High Polymer Latices. London, McLaren a. Sons Ltd., 1966. 854 p.
6. *Mullins L.* — Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe, 1977, Bd 30, N 12, S. 891—894.
7. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. М., Химия, 1971. 608 с.
8. *Шатенштейн А. И. и др.* Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М. — Л., Химия, 1964. 188 с.
9. *Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1963. 335 с.
10. Методы исследования полимеров. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Праведникова. М., Издатинлит, 1961. 335 с.
11. *Barnard D.* — In: Symposium Proceedings «Rubber-25 year ahead». Föredrag VID, Sveriges Gumitechniska Förenings., 1975-05-22/23; p. 10—12.
12. *Липатов Ю. С. и др.* Справочник по химии полимеров. Киев, Наукова думка, 1971. 456 с.
13. *Багдасарьян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966. 300 с.
14. *Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. А.* Физика и химия макромолекул. М. — Л., Наука, 1965. 509 с.
15. *Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О.* Химия и технология синтетического каучука. 2-е изд., перераб. Л., Химия, 1975. 480 с.
16. Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова. Л., Химия, 1976. 752 с.
17. *Фрейдлина Р. Х. и др.* — В кн.: Успехи химии полимеров. М., Химия, 1966, с. 138—221.
18. *Лосев И. П., Тростянская Е. Б.* Химия синтетических полимеров. 3-е изд. М., Химия, 1971. 615 с.
19. *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров. Пер. с англ./Под ред. В. В. Коршака. М., Мир, 1974. 614 с.
20. Катионная полимеризация. Пер. с англ./Под ред. С. С. Медведева. М., Мир, 1966. 422 с.
21. *Ерусалимский Б. Л.* Ионная полимеризация полярных мономеров. Л., Наука, 1970. 288 с.

22. *Долгоплоск Б. А.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 6, с. 609—628.
23. *Долгоплоск Б. А. и др.* — ДАН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 387—389.
24. *Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г.* Сополимеризация. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1953. 266 с.
25. *Хэм Д.* Сополимеризация. Пер. с англ./Под ред. В. А. Кабанова. М., Химия, 1971. 615 с.
26. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* Равновесная поликонденсация. М., Наука, 1968. 444 с.
27. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* Неравновесная поликонденсация. М., Наука, 1972. 696 с.
28. *Соколов Л. Б.* Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М., Химия, 1968. 332 с.; Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1974. Т. 2, 1032 с.
29. *Морган П. У.* Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Пер. с англ. Я. С. Выгодского и Б. Р. Лившица. Л., Химия, 1970. 448 с.
30. *Цереза Р.* Блок- и привитые сополимеры. Пер. с англ./Под ред. С. Р. Рафикова. М., Мир, 1964. 288 с.
31. *Баттерд Г., Трегер Д. У.* Свойства привитых и блок-сополимеров. Пер. с англ./ /Под ред. А. Г. Сироты. М. — Л., Химия, 1970. 216 с.
32. *Барамбойм Н. К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1978. 384 с.
33. *Коршак В. В.* — Усп. хим., 1980, т. 49, № 12, с. 2286—2313.
34. Block Copolymers/Ed. by D. C. Allport, W. H. Janes. London, Applied Sci. Publ. Ltd., 1973. 620 p.
35. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ./Под ред. Ю. К. Годовского. М., Химия, 1979. 440 с.
36. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. 3-е перераб. изд. М., Химия, 1978. 544 с.
37. *Гуль В. Е., Кулезнев В. Н.* Структура и механические свойства полимеров. М., Высшая школа, 1979. 352 с.
38. Основы физики и химии полимеров/Михайлов Н. В., Шершнев В. А., Шарай Т. А. и др.; под ред. В. Н. Кулезнева. М., Высшая школа, 1977. 248 с.
39. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* Курс физики полимеров/Под ред. С. А. Френкеля. Л., Химия, 1976. 288 с.
40. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. 2-е изд. М., Химия, 1967. 232 с.
41. *Шур А. М.* Высокомолекулярные соединения. М., Высшая школа, 1971. 520 с.
42. *Трилор Л.* Введение в науку о полимерах. Пер. с англ. Н. А. Платэ. М., Мир, 1973. 240 с.
43. *Billmeyer F. W.* Textbook of Polymer Science. N. Y., L., Interscience Publishers, J. Wiley a. Sons, 1962. 601 p.
44. *Гуль В. Е.* Структура и прочность полимеров. М., Химия, 1978. 328 с.
45. *Ван Кревелен Д. В.* Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ./ /Под ред. А. Я. Малкина. М., Химия, 1976. 416 с.
46. *Регель В. Р., Слуцкер А. И.* — В кн.: Физика сегодня и завтра. Л., Наука, 1973, с. 90—270.
47. *Уорд И.* Механические свойства твердых полимеров. Пер. с англ./Под ред. А. Я. Малкина. М., Химия, 1975. 350 с.
48. *Андрианова Г. П.* Физико-химия полиолефинов. М., Химия, 1974. 234 с.
49. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я.* Реология полимеров. М., Химия, 1977. 440 с.
50. *Тюдзе Р., Каваи Т.* Физическая химия полимеров. Пер. с яп. В. П. Привалко. М., Химия, 1977. 296 с.
51. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Пер. с англ. Ю. К. Годовского, В. С. Панкова. М., Мир, 1976. 624 с.
52. *Марихин В. А., Мясникова Л. П.* Надмолекулярная структура полимеров/Под ред. С. Я. Френкеля. Л., Химия, 1977. 240 с.
53. *Бухина М. Ф.* Кристаллизация каучуков и резин. М., Химия, 1973. 240 с.
54. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977. 304 с.

55. Усиление эластомеров. Пер. с англ./Под ред. К. А. Печковской. М., Химия, 1968. 484 с.
56. Многокомпонентные полимерные системы. Пер. с англ./Под ред. А. Я. Малкина, В. Н. Кулезнева. М., Химия, 1974. 328 с.
57. *Резниковский М. М., Лукомская А. И.* Механические испытания каучука и резины. М., Химия, 1968. 500 с.; *Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В.* Методы измерения механических свойств полимеров. М., Химия, 1978. 336 с.
58. *Лукомская А. И., Евстратов В. Ф.* Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. М., Химия, 1975. 360 с.
59. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. Пер. с англ. П. Г. Бабаевского. М., Химия, 1978. 312 с.
60. *Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н.* — ЖТФ, 1953, т. 23, № 10, с. 1677—1689.
61. *Бартенев Г. М., Зуев Ю. С.* Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М. — Л., Химия, 1964. 388 с.
62. *Бартенев Г. М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., Химия, 1979. 288 с.
63. *Патрикеев Г. А.* — Мех. полимеров, 1971, № 2, с. 221—231.
64. Chimie Actualités, 1979, N 1647, p. 21—22.
65. *Соболев В. М., Бородина И. В.* Промышленные синтетические каучуки. М., Химия, 1977. 392 с.
66. *Литвин О. Б.* Основы технологии синтеза каучуков. 3-е изд. М., Химия, 1972. 528 с.
67. *Хомиковский П. М.* — Усп. хим., 1958, т. 27, № 6, с. 1025—1046.
68. *Хувинк Р., Ставерман А.* Химия и технология полимеров. М., Химия, 1965. Т. 1, 675 с.
69. *Медведев С. С.* — В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., Наука, 1968, с. 5—17.
70. *Кармин Б. К.* — В кн.: Труды Международной конференции по каучуку и резине (Москва, ноябрь 1969 г.). М., Химия, 1971, с. 49—59; *Титов В. В., Кармин Б. К.* — В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 6. Структура и свойства каучуков и вулканизатов. М., ВИНИТИ, 1975, с. 60—72.
71. *Flory P. J.* — Industr. Eng. Chem., 1946, vol. 38, p. 417; *Новиков А. С. и др.* — Коллоид. ж.,1953, т. 15, № 1, с. 51—60; *Поддубный И. Я. и др.* — Каучук и резина, 1958, № 2, с. 6—9; *Марей А. И. и др.* — Каучук и резина, 1965, № 4, с. 1—4.
72. *Захаров Н. Д.* Новые типы каучуков и области их практического использования. Ярославль, ЦБТИ, 1962. 190 с.
73. *Захаров Н. Д.* Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. М., Химия, 1978. 272 с.
74. *Девирц Э. Я.* Бутадиен-нитрильные каучуки, свойства и применение. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 76 с.; Новые типы бутадиен-нитрильных каучуков. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 56 с.
75. Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1972. Т. 1, 1224 с.
76. *Шмарлин В. С. и др.* Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 80 с.
77. *Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П.* Хлорированные полимеры. М., Химия, 1979. 232 с.
78. *Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н.* Фторкаучуки и резины на их основе. М., Химия, 1966. 235 с.
79. Фторполимеры. Пер. с англ./Под ред. И. Л. Кнунянца и В. А. Пономаренко. М., Мир, 1975. 448 с.
80. *Говорова О. А., Галил-Оглы Ф. А., Закирова М. А.* Акрилатные каучуки. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 85 с.
81. *Гринблат М. П., Деминская Н. Ф., Кузьминова Н. М.* Силоксановые каучуки и резиновые смеси на их основе. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1979. 56 с.
82. Химия и технология кремнийорганических эластомеров/Под ред. В. О. Рейхсфельда. Л., Химия, 1973. 176 с.
83. *Шетц М.* Силиконовый каучук. Пер. с чешск./Под ред. А. Л. Клебанского, О. Н. Долгова. М., Химия, 1975. 192 с.

84. *Саундерс Дж. Х., Фриш К. К.* Химия полиуретанов. Пер. с англ./Под ред. С. Г. Энтелиса. М., Химия, 1968. 470 с.
85. *Райт П., Камминг А.* Полиуретановые эластомеры. Пер. с англ./Под ред. Н. П. Апухтиной. Л., Химия, 1973. 304 с.
86. Уретановые эластомеры/Под ред. Н. П. Апухтиной, Л. В. Мозжухиной. Л., Химия, 1971. 208 с.
87. *Майер Д. А.* — В кн.: Вулканизация эластомеров. Пер. с англ. А. А. Донцова. М., Химия, 1967, с. 355—391.
88. *Лабутина А. Л., Монахова К. С., Фёдорова Н. С.* Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков. М. — Л., 1966. 208 с.
89. *Апухтина Н. П.* — В кн.: Каучуки специального назначения. М., ВИНИТИ, 1961, с. 85—120.
90. *Tobolsky A. V., Macknight W. J.* Polymer Sulfur and Related Polymers. N. Y. — London, Intersci. Publ. Co., 1965. 376 p.
91. *Смыслова Р. А.* — В кн.: Неметаллические материалы. М., Машиностроение, 1968. 145 с.
92. *Юдин В. П. и др.* Синтез, свойства и применение изопрен-стирольных и бутадиен-стирольных термоэластопластов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 61 с.

Часть II

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Глава 5

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЭЛАСТОМЕРОВ

Большинство применяемых в настоящее время и в ближайшем будущем эластомеров представляет собой высокомолекулярные углеводородные полимеры, свойства которых зависят от типа и строения органических радикалов, входящих в цепь молекулы, наличия двойных связей и их положения, строения и состава заместителей.

Наличие в звеньях молекул двойных связей в основном объясняет высокую реакционную способность эластомеров. Они легко вступают в химическое взаимодействие с кислородом воздуха, озоном и различными низкомолекулярными соединениями, которые присутствуют при получении, хранении, переработке эластомеров, а также в условиях эксплуатации самих эластомеров и изделий из них. Благодаря высокой реакционной способности эластомеров открываются широкие возможности направленного изменения их свойств в широком диапазоне проведением тех или иных химических превращений с изменением как химической, так и физической структуры макромолекул и надмолекулярной организации. Это лежит в основе химической модификации эластомеров как важного направления исследования и практического использования для получения новых ценных продуктов и изделий на базе выпускаемых промышленностью синтетических полимеров.

С другой стороны, химическая активность эластомеров в реакциях с кислородом, озоном и другими реагентами вызывает необходимость изучения процессов защиты их от влияния окислителей, действия тепла и света и других внешних факторов, приводящих к неконтролируемым и нежелательным изменениям структуры и свойств. Химические превращения эластомеров сопровождаются изменением молекулярной структуры незначительно при применении малого количества низкомолекулярных реагентов, что характерно, например, для вулканизации, и существенно при применении больших количеств реагентов или если эти реагенты вызывают цепные реакции изменения структуры молекулы (при хлорировании, бромировании, каталитической циклизации и др.).

В принципе химические реакции эластомеров не отличаются от реакций соответствующих низкомолекулярных органических соединений. Однако большой размер и длина макромолекул, их

меньшая подвижность и изменения конформаций при тепловых и других воздействиях вносят в закономерности этих реакций определенные особенности [1—4, 9—11, 13, 20, 25, 33—43]. Это проявляется при взаимодействии макромолекул эластомеров с низкомолекулярными химическими реагентами (например, с меркаптанами, тиокислотами, серой, галогенами и др.), взаимодействии внутри макромолекулы (циклизация участков макромолекул большой протяженности по сравнению с размером элементарного звена), взаимодействии разных макромолекул друг с другом (сшивание серой, излучениями высоких энергий и др. с переходом от состояния изолированных макромолекул в состояние химически связанных пространственно-сшитых структур), распад макромолекул на более мелкие образования (окислительная и тепловая деструкция, гидролиз, механодеструкция и др.).

Во всех перечисленных реакциях строение макромолекулы эластомера существенно сказывается на протекании химических реакций по сравнению с подобными реакциями у низкомолекулярных аналогов. Так, при взаимодействии с серой или кислородом низкомолекулярных олефинов, моделирующих строение элементарного звена макромолекулы диенового эластомера, образуются соответствующие низкомолекулярные сульфиды и другие сульфопроизводные, альдегиды, кетоны, спирты, кислоты или прочие кислородсодержащие соединения. В случае полидиенов эти реакции, будучи аналогичными низкомолекулярным по механизму, приводят к образованию пространственно-сшитых структур (вулканизация с участием серы) или более низкомолекулярных продуктов (деструкция с участием кислорода). Причем в результате химических превращений в широком диапазоне изменяются свойства получающихся продуктов: молекулярная масса, характер межмолекулярных взаимодействий, надмолекулярной организации и как следствие, изменяются механические свойства продуктов, наблюдаются и другие превращения.

Если при химических реакциях происходит только изменение химического состава полимера (природы функциональных групп), например при присоединении меркаптана по месту двойной связи без изменения исходной длины макромолекулы, то такие реакции называются *полимераналогичными*. Если изменяется длина исходной макромолекулярной цепи, например в результате разрывов макромолекул при термическом, механическом, окислительном воздействиях или циклизации макромолекул полидиенов под действием катализаторов, но сами макромолекулы остаются не связанными друг с другом, такие реакции называются *внутримолекулярными* превращениями. Если же исходные макромолекулы соединяются друг с другом за счет взаимодействия с полифункциональными низкомолекулярными реагентами или функциональных групп разных макромолекул друг с другом, например соединение макромолекул полидиенов серой или рекомбинацией углеводородных радикалов за счет раскрытия двойных

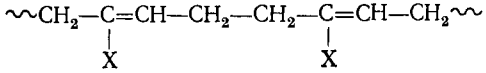
связей либо отрыва водорода от α-метиленовых групп, такие реакции называются межмолекулярными. Они лежат в основе процесса вулканизации. Часто в одних и тех же условиях протекают и те, и другие, и третьи типы химических реакций, однако общий характер химических превращений эластомеров определяется преобладающей реакцией [25, 42, 43].

Реакционноспособные функциональные группы могут быть введены в эластомеры двумя путями: на стадии синтеза эластомеров и на стадии химической модификации готовых промышленных эластомеров. В первом случае это введение осуществляется при сополимеризации (сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, бутадиена и стирола с метакриловой кислотой, изобутилена с изопреном, этилена и пропилена с этилиденнорборненом и др.). Во втором осуществляется присоединение малых количеств необходимых реагентов к макромолекулам эластомеров по имеющимся в них реакционноспособным центрам: двойные связи, подвижный водород в α-положении к двойной связи или при третичном атоме углерода, реакции замещения по метиленовым группам полиэтилена и т. д. Некоторые из реакций присоединения и замещения в макромолекулах эластомеров получили широкое распространение и применяются для получения модифицированных эластомеров с комплексом повышенных свойств (например, взаимодействие синтетического *цис*-полиизопренового каучука с азотсодержащими соединениями, так называемый каучук СКИ-3-01; хлорированные и бромированные бутилкаучуки, хлорированный и хлорсульфированный полиэтилен, хлорированный полихлоропрен и др.).

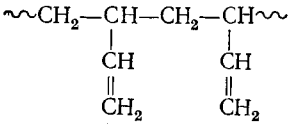
Подробно химические реакции различных полимеров описаны в ряде специальных монографий и сборников [1—46].

Большинство эластомеров обладает высокой химической активностью, что связано прежде всего с наличием в макромолекулах двойных связей. В диеновых полимерах на каждую мономерную группу приходится одна двойная связь, и общее число их в макромолекуле определяется десятками тысяч. В сополимерах диеновых и этиленовых соединений (бутадиен-стирольный каучук, бутилкаучук, тройной этиленпропиленовый сополимер) двойных связей существенно меньше и, следовательно, меньше их химическая активность. Насыщенные эластомеры (полисульфидные, полиуретановые, фторкаучуки, силоксановые и др.) занимают особое положение: их химическая активность определяется прочностью связей, которые соединяют мономерные группы, а также типом заместителей (функциональных групп) в цепях.

Химическая активность двойных связей зависит от их положения в цепи и от характера заместителей в мономерных звеньях эластомера. У полимеров структуры 1,4 двойные связи находятся в главных цепях:

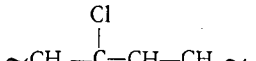
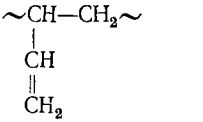
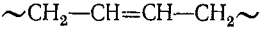
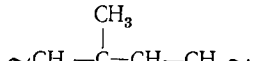
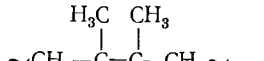


В реакциях с галогенами, кислородом, серой и надкислотами, например, эти связи более активны, чем двойные связи боковых винильных групп структуры 1,2:

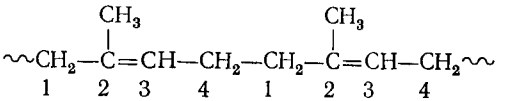


Для реакции гидрогенизации наблюдается обратная зависимость. Алкильные заместители ($X=CH_3$) повышают активность двойных связей в нуклеофильных реакциях, а галогены ($X=Cl$) — уменьшают.

Ниже приведена относительная реакционная способность эластомеров при взаимодействии их с надбензойной кислотой при 0 °С, характеризующая различную химическую активность двойных связей в зависимости от их положения и наличия заместителей:

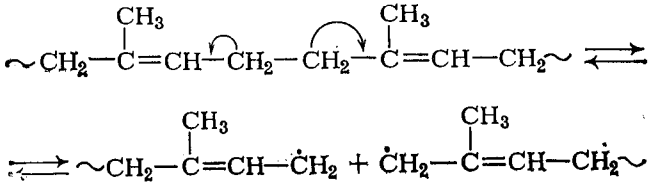
Тип эластомера	Мономерное звено	Относительная реакционная способность
Полихлоропрен		1
1,2-Полибутадиен		25
1,4-Полибутадиен		550
1,4-*цис*-Полиизопрен		5000—6000
Метилкаучук		>10000

При наличии алкильных заместителей вследствие эффекта сопряжения α-метиленовых (или α-метильных) групп звена 1,4 с двойной связью во многих реакциях радикального типа реагент вначале взаимодействует с α-метиленовыми группами (например, в реакциях окисления, при взаимодействии эластомеров с серой и дисульфидами). Повышенной реакционной способностью обладают также метиленовые группы звеньев 1,2 бутадиеновых и 3,4 изопреновых каучуков, которые находятся в α-положении к двойной связи. По реакционной способности водорода в полиизопрене



метиленовые группы располагаются в ряд: $C_4 > C_1 > C_{CH_3}$.

Таким образом, химическая активность диеновых эластомеров в основном определяется наличием двойных связей, α-метиленовых, α-метильных и метиновых групп. К этому следует добавить, что связь между отдельными мономерными звеньями в 1,5-полиеновой цепи является диаллильной и вследствие сопряжения ослаблена приблизительно на 74 кДж/моль. Поэтому она сравнительно легко распадается с образованием свободных радикалов:



Этот распад способствует протеканию радикальных химических реакций и, в частности, процессов деструкции и сшивания.

Эластомеры, в цепи которых содержатся функциональные группы (как карбоксильная у карбоксилатных каучуков, пиридиновая у бутадиен-винилпиридиновых каучуков, нитрильная у бутадиен-нитрильных каучуков и т. п.), способны к тем химическим реакциям, которые характерны для низкомолекулярных соединении с этими же функциональными группами. Если функциональные группы в цепи полимера оказываются достаточно сближенными, то возможны реакции образования внутримолекулярных циклических структур.

Реакционная способность полимеров зависит также от их изомерной структуры. Так, в ряде реакций показана бóльшая активность изо- и синдиотактических полимеров по сравнению с атактическими полимерами [25, 35]. *цис*-1,4-Полибутадиен с меньшей скоростью присоединяет серу, чем *транс*-1,4-полибутадиен. Однако при взаимодействии *цис*-1,4- и *транс*-1,4-полиизопрена с тиобензойной кислотой этого различия не обнаружено [3].

Высокомолекулярные углеводороды с двойными связями, α-метиленовыми и функциональными группами участвуют в тех же реакциях, что и низкомолекулярные соединения с аналогичными группами и двойными связями. Однако вследствие большой молекулярной массы число активных групп, в частности, звеньев с двойными связями, в цепи макромолекул эластомера велико, и при той или иной химической реакции не все двойные связи одной молекулы раскрываются одновременно. Например, тиофенол и этиловый эфир тиогликолевой кислоты присоединяются к полиизопрену значительно медленнее, чем к изопентену.

Реакция присоединения низкомолекулярного соединения к полимеру может быть изображена рядом последовательных стадий,

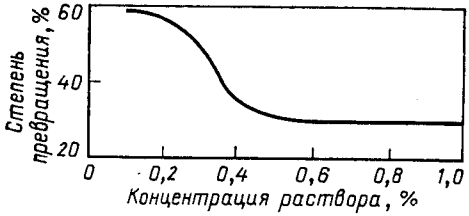


Рис. 5.1. Изменение глубины реакции присоединения тиобензойной кислоты к *цис*-изопреновому каучуку в зависимости от концентрации раствора.

относящихся к одной макромолекуле

$$(C_5H_8)_n + xA \longrightarrow (C_5H_8)_{n-x}(C_5H_8A)_x$$

$$(C_5H_8)_{n-x}(C_5H_8A)_x + yA \longrightarrow (C_5H_8)_{n-(x+y)}(C_5H_8A)_{x+y}$$

где $x + y < n$.

Степень превращения отдельных макромолекул полимера неодинакова, и состав продуктов реакций неоднороден. Эмпирическая формула полученного производного соответствует лишь среднему, а не действительному его составу.

Реакция присоединения, которая протекает до конца, должна соответствовать уравнению

$$(C_5H_8)_n + nA \longrightarrow (C_5H_8A)_n$$

что достигается далеко не всегда из-за наличия надмолекулярных структур (кристаллиты, мицеллы) и ограничений в растворимости и диффузии низкомолекулярных реагентов в эластомерах.

В разбавленных растворах, концентрация которых не превышает 0,5%, эластомер образует истинный раствор, и реакция протекает в гомогенной фазе, если и другой реагент растворим в данном растворителе. При этом степень изогнутости макромолекул полимера определяет возможность проникания реагирующего компонента в глубь молекулярного клубка.

В более концентрированных растворах возникают вторичные кинетические образования (ассоциаты, рои), и поэтому реакции имеют гетерогенный характер. Наружные молекулы ассоциатов реагируют в первую очередь, и дальнейшее проникание реагирующего низкомолекулярного соединения затруднено, особенно если в ассоциате содержатся высокоориентированные (или кристаллические) участки. Поэтому в концентрированных растворах эластомеров реакции протекают медленнее и на меньшую глубину, а продукт реакции является неоднородным по молекулярному составу. Это видно из рис. 5.1, на котором представлена зависимость глубины реакции тиобензойной кислоты с *цис*-полиизопреном от концентрации раствора [3]. В разбавленных растворах (до 0,3%) глубина реакции достигает 60%, а при увеличении концентрации до 1% она уменьшается до 38%.

Реакции твердого каучука гомогенны, если реагирующий компонент растворим в каучуке и скорость его растворения в значительной степени превосходит скорость химического превращения. В большинстве же случаев реагирующий компонент образует са-

мостоятельную фазу или вследствие избытка его по сравнению с концентрацией насыщения, или вследствие большей скорости химической реакции. Тогда процесс протекает гетерогенно.

Часто при химических превращениях твердого эластомера продукт превращения сохраняет ту же физическую структуру, что и исходный эластомер. Это наблюдается, например, при галогенировании и сульфировании каучука, предварительно подвергшегося многократному растяжению. Ориентированная структура, возникающая при растяжении, сохраняется и в галоген- и сульфопроизводных каучука.

Тепловое движение всей молекулы полимера (микроброуновское движение) вследствие ее высокой молекулярной массы крайне ограничено. Непосредственные столкновения реагирующих центров молекулы осуществляются в результате микроброуновского движения отдельных сегментов молекулярных цепей. Можно было бы ожидать, что реакции эластомеров должны протекать с меньшей скоростью, чем реакции их низкомолекулярных аналогов, при одинаковых объемных концентрациях. Однако обычно этого не наблюдается. Очевидно, скорость движения сегментов полимера компенсируется увеличением времени пребывания активных центров в «клетке» реакционного пространства. «Эффект клетки» заметно отражается на кинетике и направлении радикальных процессов. Так, концентрация свободных радикалов, образующихся при распаде дисульфидов в среде эластомера, на два порядка выше концентрации таких радикалов, образующихся при распаде чистого дисульфида. Хотя скорость химических реакций полимеров мало чувствительна к изменению молекулярной массы в широком диапазоне, она зависит от гибкости молекулярных цепей и плотности их упаковки.

В результате этого в 1,5-полиеновой цепи *цис*-полиизопрена может иметь место взаимодействие двойных связей друг с другом, которое приводит к снижению их электронной плотности и уменьшению реакционной способности к электрофильным агентам. При этом раскрытие одной двойной связи уменьшает ее взаимодействие с соседними связями, и повышается их электронная плотность. Вследствие этого последующие элементарные акты протекают не по случайным двойным связям, а по соседним с прореагировавшими. Реакция, таким образом, развивается избирательно вдоль молекулярной цепи, захватывая участки одних молекул и оставляя нетронутыми другие. Результатом подобного течения процесса будет негомогенный состав продуктов реакции: наряду с полностью прореагировавшими молекулами в реагирующей системе окажутся молекулы, не вступившие в реакцию. Предполагается, что такое явление наблюдается при реакции с хлором и тиобензойной кислотой [3; 44].

Химические реакции эластомеров с низкомолекулярными соединениями, приводящие к ряду нежелательных структурных изменений (переход части *цис*-1,4-структуры в *транс*-1,4-, образова-

ние циклов внутри части макромолекулы, разрывы цепей с уменьшением молекулярной массы, перемещение двойных связей по цепи макромолекулы и др.), даже при малых количествах примененного реагента способны существенно менять химическое строение исходного эластомера. Это имеет иногда большее техническое значение, чем сам факт присоединения к макромолекулам эластомера фрагментов реагирующего с ним компонента.

Характерной особенностью эластомеров, связанной с их цепным строением, является также возможность инициирования химических реакций под действием механических нагрузок. Эти реакции рассмотрены ниже в гл. 6.

Глава 6

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Высокая молекулярная масса, цепное строение, наличие многочисленных двойных связей и других активных центров — все это обеспечивает возможность химических превращений эластомеров под влиянием физических воздействий. В частности, подобные изменения наблюдаются под влиянием тепловой и световой энергии, ионизирующего излучения, при сдвиговых усилиях и ультразвуковых колебаниях, при электрических разрядах [13, 18, 27].

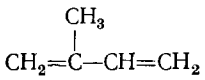
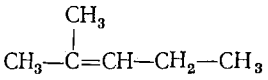
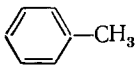
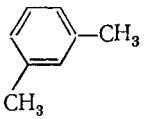
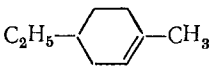
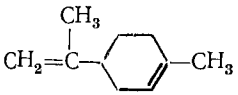
6.1. НАГРЕВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

При нагревании протекают обратимые и необратимые изменения эластомеров. Первые являются следствием фазовых превращений, дезагрегации надмолекулярных структур (глобул, ассоциатов, пачек) и перехода эластомера в вязкотекучее состояние. Обычно выше температуры текучести наступает термический распад молекулярных цепей эластомера (термическая деструкция), сопровождаемый выделением низкомолекулярных летучих веществ. Ниже приведена начальная температура разложения $T_{н.разл}$, зависящая от состава и строения эластомера:

Эластомер	$T_{н.разл}$, °С
Натуральный каучук	198
Хлоропреновый (неопрен)	227
Бутилкаучук	248
Бутадиен-стирольный	254
Силоксановый	360

Температура, при которой начинается разложение зависит также от содержания посторонних веществ, ускоряющих или замедляющих процесс. Так, чистый натуральный каучук в атмосфере инертного газа начинает разлагаться при температуре около 200 °С, а на воздухе разложение происходит при 120—150 °С. Су-

Таблица 6.1. Состав продуктов термического разложения натурального каучука

Вещество	Формула	Температура кипения, °С	Содержание, % (масс.) в расчете на каучук
Изопрен		34,08	10,0
2-Метилпентен-2		65,7	0,45
Бензол		80	0,7
Толуол		111	1,0
м-Ксилол		139	1,0
Тетрагидроэтилтолуол		149	0,8
Дипентен		176	20,0

щественное влияние оказывает также фазовое состояние эластомера: в кристаллическом состоянии термический распад начинается при более высокой температуре, чем в высокоэластическом. Это объясняется «эффектом клетки» — затруднением выхода продуктов распада из зоны реакции и возможностью их рекомбинации в исходные молекулы.

Состав продуктов разложения зависит от условий процесса: температуры, давления, скорости нагревания. Чем выше температура разложения и скорость ее достижения, тем больше образуется низкомолекулярных летучих соединений. В табл. 6.1 приведен состав летучих веществ, получаемых из натурального каучука при нагревании до 700 °С. Как видно, большую часть их составляют изопрен C_5H_8 и дипентен $C_{10}H_{16}$. Первый является мономером натурального каучука, и получение его можно рассматривать как результат деполимеризации. Точно также летучая фракция, образующаяся при пиролизе полибутадиена, содержит 20—30% мономера (бутадиена). Кинетические кривые выделения летучих продуктов характерны для цепных реакций (рис. 6.1).

Направление термического разложения изменяется, если применять катализатор типа $AlCl_3$ и различные оксиды (CaO, ZnO).

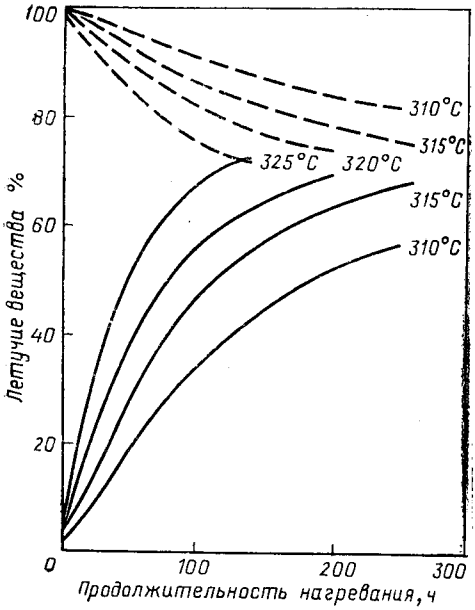
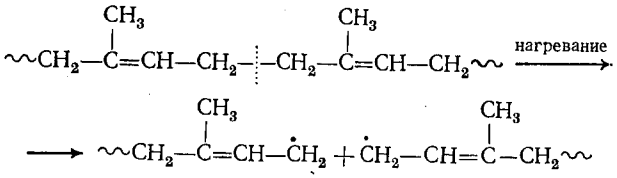


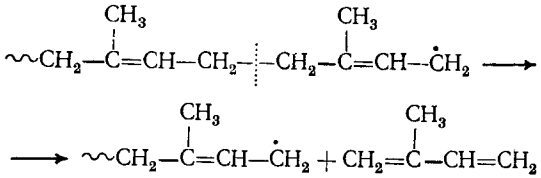
Рис. 6.1. Кинетика выделения летучих (———) и образования неразложившегося остатка (— — — —) при нагревании натурального каучука в вакууме при различных температурах.

Эти катализаторы понижают температуру разложения и увеличивают выход циклических соединений; содержание мономера резко уменьшается.

В настоящее время установлено, что термическая деструкция эластомеров, сопровождаемая выделением летучих, развивается как цепной радикальный процесс. Первой стадией цепного процесса является возникновение свободных радикалов в результате разрыва связи С—С с наименьшей энергией. Так, деструкция диеновых эластомеров начинается с разрыва диаллильной связи между мономерными звеньями:



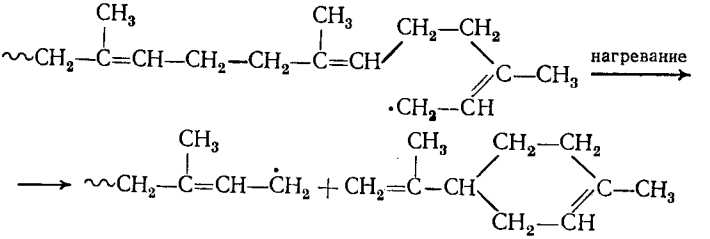
Образующийся радикал стабилизован в результате сопряжения двойной связью в α-положении. Превращение макромолекулы в макрорадикал может привести к разрыву соседней связи С—С с образованием нового свободного радикала и отщеплением молекулы мономера:



Радикал на конце молекулярной цепи сохраняется, и процесс может повторяться до полной деполимеризации молекулы.

Вследствие высокой гибкости цепи из-за свободы вращения вокруг связи С—С между мономерными звеньями реакция может

привести к отрыву участка из двух элементарных звеньев, которые легко стабилизуются с образованием дипентена:



Дипентен получается также и при димеризации изопрена. После удаления летучих веществ остаются смолоподобные продукты с меньшей непредельностью по сравнению с исходным каучуком. Уменьшение непредельности полимера происходит, по-видимому, вследствие внутримолекулярной циклизации с образованием полициклических структур.

Рост реакционной цепи сопровождается разрывом связей и снижением молекулярной массы. Относительное падение молекулярной массы в большей степени выражено в начальных стадиях процесса деструкции (рис. 6.2).

Возникновение высокомолекулярных продуктов деструкции связано с передачей цепи начальным радикалом. Начальный радикал может быть стабилизован путем отрыва водорода от α-метиленовой группы другой молекулы (межмолекулярная передача) или от удаленного участка той же молекулы (внутримолекулярная передача). При этом положение образующегося свободного радикала случайно по отношению к начальному. Если процессы передачи цепи значительно преобладают над деполимеризацией, то термическая деструкция эластомера протекает по закону случая, и продукт реакции представляет собой набор молекул всех промежуточных размеров, а количество летучих невелико. Такой процесс характерен для термической деструкции насыщенных эластомеров, например этиленпропиленового каучука. Установлено, что мономер выделяется тем интенсивнее, чем ниже теплота полимеризации эластомера.

Свободный полимерный радикал может присоединиться по месту двойной связи к неизмененным макромолекулам или взаимодействовать с подобным же полимерным радикалом (процессы рекомбинации). И в том, и в другом случае наблюдается увеличение молеку-

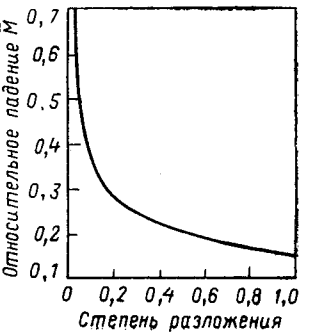
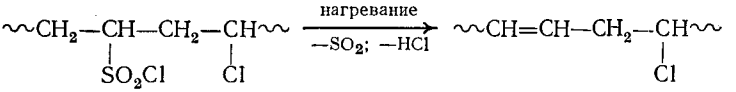


Рис. 6.2. Зависимость относительного падения средней молекулярной массы $\bar{M}$ от степени термического разложения полибутадиена.

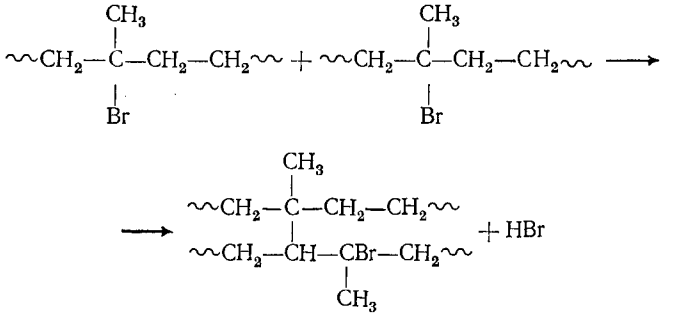
лярной массы и образование разветвленных молекул. Вследствие этого на определенных стадиях нагревания эластомера выделяется иногда в значительном количестве нерастворимая фракция.

Заместители в молекулах эластомеров могут заметно влиять на протекающие при термодеструкции процессы, так как развиваются реакции, связанные с превращениями заместителей. Характер и направление этих реакций зависят только от химической природы боковых функциональных групп. Важное значение имеют реакции, которые протекают и инициируются в данной системе при температурах более низких, чем температура, при которой расщепляется основная цепь эластомера.

Например, при нагревании хлорсульфированного полиэтилена при 150—180 °С выделяются летучие продукты — диоксид серы и хлорид водорода. Это указывает на протекание следующей реакции:



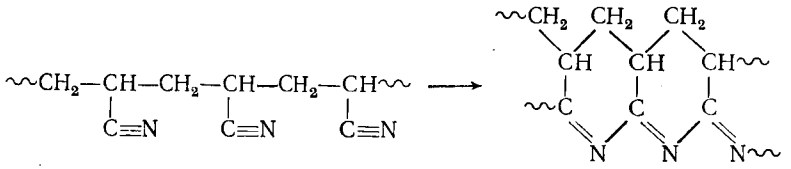
При нагревании хлорированного и бромированного этиленпропиленового каучука наблюдается не только внутримолекулярное, но и межмолекулярное отщепление галогенводорода с образованием пространственных полимеров [5]:



Масс-спектрометрический анализ летучих продуктов пиролиза фторкаучуков показывает, что первой стадией изменения их структуры является отщепление галогенводорода, сопровождающееся возникновением двойных связей. При температурах выше 300 °С начинаются процессы деструкции полимерных цепей, сопровождающиеся сшиванием.

Если в эластомерах, являющихся сополимерами диенов с замещенными олефинами, мономерные звенья последних сближены, то возможны реакции, характерные для их гомополимеров. Например, при нагревании бутадиен-нитрильного каучука возможны процессы циклизации по нитрильным группам. Такие циклические

структуры возникают при нагревании бутадиен-нитрильного каучука в результате взаимодействия соседних CN-групп:



Реакции циклизации характерны для многих соединений, содержащих боковые функциональные группы.

Структурные изменения, вызываемые нагреванием, очень важны при изучении старения и утомления эластомеров. Насыщенные полимеры, особенно силоксановый каучук и фторкаучук, более стойки к действию нагревания, чем ненасыщенные полидиены.

Структурные изменения эластомеров, происходящие при нагревании, интенсифицируются при высоких (более 500 МПа) давлениях на полимер. Так, растворимость в хлороформе натрийбутадиенового каучука в результате нагревания в течение 1 ч при 160 °С и обычном давлении меняется незначительно. А нагревание при той же температуре и давлении 1000 МПа через 40 мин приводит к полной потере растворимости (каучук «вулканизуется»). Под действием такого же давления при комнатной температуре в течение 12 ч свойства каучука не изменяются.

Изменение свойств ненасыщенных эластомеров, вызываемое действием нагревания и высокого давления, сводится к уменьшению числа двойных связей, растворимости и набухания, повышению плотности и твердости.

Наличие молекулярного кислорода ускоряет изменение свойств эластомеров, особенно у тех из них, которые содержат двойные связи в боковых винильных группах. Пероксиды ускоряют сшивание, а ингибиторы полимеризации и окисления (например, фенил-β-нафтиламин) тормозят его.

Механизм влияния высоких давлений на структурные изменения эластомеров в полной мере не выяснен. Можно предполагать, что давление при неоднородности материала вызывает в его микрообъемах сдвиговые усилия, приводящие к распаду молекулярных цепей. При этом образуются полимерные радикалы, и структурные изменения могут происходить по механизму механохимических реакций, который описан ниже.

6.2. ДЕЙСТВИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ И МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ЭЛАСТОМЕРАХ

Характерной особенностью полимеров, в частности эластомеров, является возможность инициирования химических реакций в поле механических сил. Благодаря большой длине макромолекул суммарная энергия межмолекулярных взаимодействий элементарных звеньев может превысить энергию химической связи в цепи: энергия связи С—С равна 294 кДж/моль и таким образом сумма энергий межмолекулярных взаимодействий уже 100 мономерных звеньев в цепи полидиенов больше этой величины. По этой причине механические напряжения (сдвиговая деформация при перемешивании) могут вызвать разрыв химических связей в молекулярных цепях с образованием свободных радикалов (или ионов), которые способны к дальнейшим химическим реакциям друг с дру-

гом или с низкомолекулярными реагентами. Подобные реакции называются механохимическими [27, 33, 34].

В химии низкомолекулярных соединений они почти неизвестны, так как при механическом воздействии на молекулы малой молекулярной массы разрушаются более слабые физические связи между молекулами, что приводит к перемешиванию этих молекул. Такой процесс называется механодеструкцией полимеров, и он широко протекает в различных условиях их переработки, когда происходит интенсивное механическое воздействие на полимеры в поле сдвиговых напряжений при их обработке и смешении на вальцах, в резиносмесителях и на другом оборудовании.

Механические напряжения могут также ослабить химические связи в макромолекулах и снизить активационный барьер химических реакций, и таким образом ускорить их протекание. Это наблюдается при окислении и озонировании диеновых каучуков, взаимодействии их с серной кислотой.

Помимо разрыва в основной цепи молекулы, в поле механических напряжений могут разрываться и поперечные связи между макромолекулами в сшитых эластомерных структурах [4]. Механодеструкция таких сетчатых полимеров приводит к образованию обрывков в сетках, которые могут растворяться в углеводородных средах. На этом основан один из методов регенерации резин с целью получения пластичного формуемого материала, способного к дальнейшей переработке наравне с обычными резиновыми смесями. Молекулярные группы и атомы, обрамляющие главные цепи макромолекул, как правило, не попадают в поле механических напряжений.

Образовавшиеся при механодеструкции радикалы могут стабилизоваться и дезактивироваться, реагируя с низкомолекулярными акцепторами, либо взаимодействовать между собой и с активными участками макромолекул (двойные связи, α-метиленовая группа или третичный атом водорода). В последнем случае возникают разветвленные и пространственно-сшитые структуры, что, как правило, снижает однородность структуры эластомера и его механические свойства.

Концевые свободные радикалы способствуют дальнейшему распаду макромолекулы по схеме, установленной для термической деструкции.

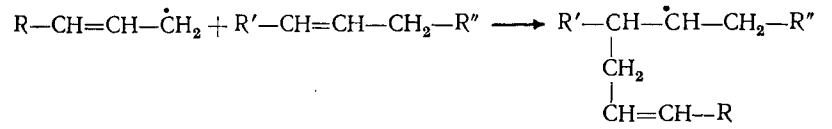
Возникающие при механическом воздействии радикалы способны принимать участие в химических реакциях, свойственных алкильным и алкенильным радикалам [13, 27, 34]. В частности, они могут взаимодействовать с молекулами эластомера по следующим реакциям:

а) отрыв водорода от другой молекулы

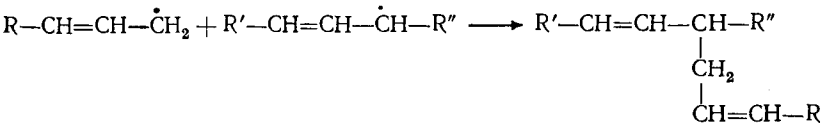
$$R{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2 + R'{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}R'' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}CH_3 + R'{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H{-}R''$$

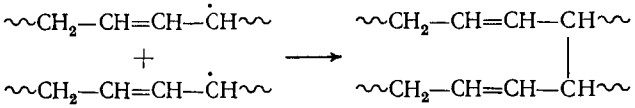
б) присоединение к двойной связи (в случае диеновых эластомеров)



в) присоединение полимерного радикала по месту отрыва водорода



г) рекомбинация полимерных радикалов, возникших в результате отрыва водорода, с образованием тетрафункциональной поперечной связи



В результате таких реакций, с одной стороны, наблюдается уменьшение размера молекул (реакция «а»), с другой — их увеличение и образование разветвленных структур (реакции «б», «в» и «г»).

Подобное направление механохимических реакций [7] подтверждается данными рис. 6.3, на котором представлено изменение свойств натурального каучука при пластикации на вальцах в среде инертного газа (аргона). Увеличение молекулярной массы сопровождается понижением вязкости, что может наблюдаться только в случае образования пространственных структур в результате протекания реакций «б» и «в».

В присутствии ингибиторов радикальных реакций, например β-тионафтола, реакции разветвления и сшивания «б», «в» и «г» не развиваются, и в процессе деструкции эластомера получаются продукты с меньшими вязкостью и средней молекулярной массой; изменяются и другие свойства полимера (рис. 6.4). Ак-

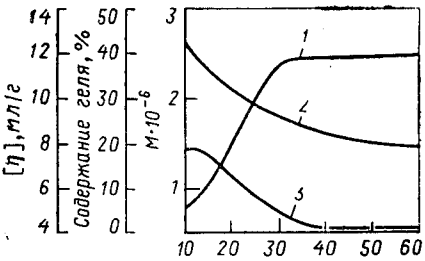


Рис. 6.3. Изменение свойств натурального каучука при пластикации в среде аргона:

1 — молекулярная масса; *2* — характеристическая вязкость [η]; *3* — содержание геля.

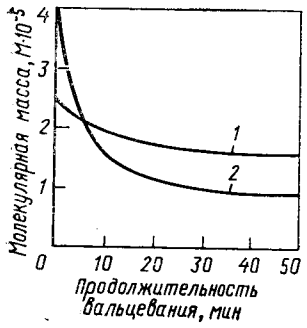


Рис. 6.4. Изменение молекулярной массы эластомеров при пластикации с 1% β-тионафтола:
1 — натуральный каучук; *2* — бутадиен-стирольный каучук.

цепторами полимерных радикалов помимо меркаптанов являются ароматические дисульфиды, бензохинон, пирогаллол и другие вещества. При механической деструкции в присутствии кислорода воздуха возникающие свободные радикалы могут инициировать цепной процесс окислительной деструкции. По этой причине пластикация эластомеров на воздухе эффективнее, чем пластикация в среде инертного газа.

Механический разрыв молекулярных цепей характеризуется отрицательным температурным коэффициентом, так как при повышении температуры уменьшается межмолекулярное взаимодействие и, следовательно, уменьшается вероятность разрыва цепей при сдвиговых усилиях. Причем существует предельное значение молекулярной массы, ниже которой механодеструкция не идет из-за малого размера молекул. Такие молекулы легко «проскальзывают» в механическом поле вследствие малой величины межмолекулярных сил между короткими обрывками макромолекул.

Механохимические процессы протекают в различных условиях переработки и эксплуатации эластомеров и имеют очень большое практическое значение. В частности, они играют существенную роль при смешении эластомеров с наполнителями (технический углерод или сажа, коллоидная кремнекислота и др.). Свободные радикалы взаимодействуют с активными участками поверхности частиц наполнителя с образованием химической связи между каучуком и наполнителем. Следствием этих реакций является возникновение геля эластомера с техническим углеродом. В ряде случаев механическое воздействие на эластомер инициирует химические реакции с низкомолекулярными соединениями. К ним относятся реакции получения привитых и блок-сополимеров, когда мономер полимеризуется непосредственно на полимерном радикале, образовавшемся в результате механодеструкции, взаимодействие с малеиновым ангидридом и другие реакции радикального характера [13, 27, 34].

Действие ультразвука. Ультразвуковые колебания необходимой интенсивности вызывают структурные изменения эластомеров как в растворах, так и в твердой фазе. В растворах эти изменения протекают под действием сил трения, которые возникают между быстро движущимися молекулами растворителя и фиксированными макромолекулами эластомера. Силы трения могут достигнуть $5 \cdot 10^{-9}$ Н на молекулу, что является достаточным, чтобы вызвать распад связи С—С в главной цепи. При частотах больше 500 кГц необходимые для разрыва молекул механические силы возникают при кавитационных явлениях. Существенное влияние оказывают также процессы окисления, развивающиеся под действием ультразвука, если в системе имеется молекулярный кислород.

Доказательством образования свободных радикалов при действии ультразвука служит присоединение к «озвучиваемому» полимеру иода, α,α-дифенил-β-пикрилгидразила или других акцепторов свободных радикалов.

Степень деструкции зависит от частоты и интенсивности ультразвуковых колебаний. Эластомер, подвергнутый действию ультразвука, обладает более узким молекулярно-массовым распределением по сравнению с исходным.

Наряду с химическими превращениями эластомеров ультразвуковые колебания вызывают и интенсифицируют обратимые структурные изменения: распад вторичных молекулярных структур, образование и распад кристаллитов и т. д.

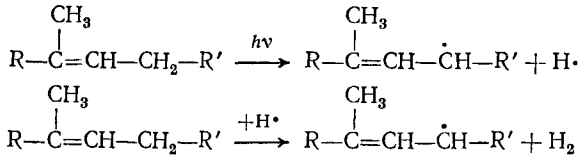
6.3. ДЕЙСТВИЕ СВЕТОВОЙ ЭНЕРГИИ

Натуральный каучук на прямом солнечном свету на воздухе быстро размягчается и становится липким. При этом повышается количество растворимой в ацетоне фракции. В атмосфере инертного газа изменения совершаются медленнее. Это дало основание считать, что наблюдаемые на свету изменения ненасыщенных эластомеров являются результатом совместного действия света и кислорода.

Однако тщательные исследования показали, что структурные изменения каучука происходят и в результате только воздействия световой энергии. При облучении очищенного натурального каучука, помещенного в кварцевую ампулу, эвакуированную до остаточного давления 0,133 мПа, при комнатной температуре выделяются летучие соединения, основную массу которых (более 80%) составляет водород. Интенсивность выделения летучих веществ зависит от длины волн света, резко падая в интервале от 250 до 400 нм. В результате облучения пластичность каучука падает (по Муни от 93 до 125 за 170 ч).

При действии ультрафиолетовых лучей на толуольные растворы натурального каучука падает вязкость и изменяется молекулярная масса. При этом в разбавленных растворах (до 0,35%) наблюдается монотонное падение молекулярной массы по мере облучения; в более концентрированных растворах молекулярная масса каучука вначале падает, а затем растет. При длительном облучении концентрированных растворов образуется нерастворимая фракция (гель). Характер изменений растворов каучука в сильной степени зависит от природы растворителя. Если в качестве растворителя применяют галогензамещенные углеводороды, например хлороформ, гель образуется быстрее, и после удаления растворителя в каучуке содержится много (до 12%) связанного хлора, не удаляемого обработкой спиртовой щелочью.

Как показали исследования, основным процессом при действии ультрафиолетового излучения на каучук является отрыв водорода с образованием свободных радикалов:



Отщепление водорода наблюдается в α-метиленовых или метильных группах, в которых эффект сопряжения с двойной связью уменьшает энергию связи С—Н приблизительно на 42 кДж/моль. Образующийся свободный радикал является аллильным и способен к изомеризации и взаимодействию с другим свободным радикалом или с макромолекулой каучука. В последнем случае происходит сшивание каучука, сопровождающееся ростом молекулярной массы, уменьшением пластичности и образованием геля.

Одновременно происходит обрыв молекулярных цепей по диаллильной связи, энергия которой уменьшена на 75 кДж/моль. Стабилизация возникающих радикалов за счет присоединения водорода приводит к уменьшению молекулярной массы. Этот процесс сильнее выражен в разбавленных растворах, что и проявляется в монотонном падении их вязкости. В концентрированных растворах, а также в твердом каучуке преобладают процессы сшивания в результате взаимодействия полимерных радикалов друг с другом и с неизмененными молекулами полимера. Вследствие одновременного протекания процессов деструкции и сшивания изменяется не только средняя молекулярная масса, но и расширяется молекулярно-массовое распределение как в сторону меньших, так и в сторону более высоких молекулярных масс.

Воздействие ультрафиолетового излучения зависит от состава и строения эластомера. Наличие подвижного водорода в α-метиленовых группах и у третичного атома углерода повышает фотохимическую активность полимера.

Процессы фотохимической деструкции имеют большое практическое значение, так как при эксплуатации эластомеры всегда подвергаются действию света. Реакции, протекающие при облучении, играют большую роль в процессах старения и утомления эластомеров и часто определяют срок службы изделий.

6.4. ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

К излучениям высокой энергии, которые способны вызывать химические превращения эластомеров, относятся: электромагнитные излучения — рентгеновские, а также γ-лучи, образующиеся при распаде ядер радиоактивных элементов; потоки нейтральных частиц — быстрые и медленные нейтроны; потоки заряженных частиц — быстрые электроны, α-частицы, протоны и другие продукты ядерных реакций.

Химические эффекты, вызываемые действием различных видов ионизирующих излучений, в основном однотипны, выбор источника определяется проникающей способностью излучения, его интенсивностью, а также стоимостью и доступностью источника. Наибольшее число исследований проведено с применением радиоактивных изотопов, обладающих γ-излучением ^{60}Co, ^{137}Cs и с ускорителями электронов, способными давать электронные пучки

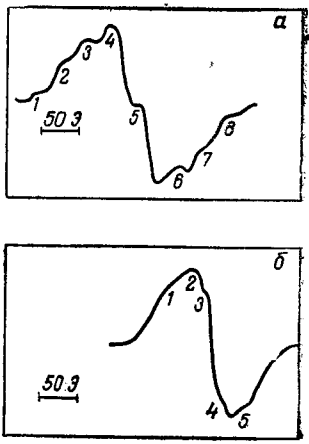


Рис. 6.5. Спектры ЭПР этиленпропиленового *(а)* и натурального *(б)* каучуков, облученных при температуре жидкого азота.

энергией порядка 10^6 эВ. Применяются также ядерные реакторы, дающие смешанные излучения.

Энергия ионизирующих излучений значительно превосходит энергию химических связей атомов в молекуле, поэтому при облучении различных веществ независимо от их строения протекают глубокие химические превращения [9, 10, 11, 13, 27, 33].

При поглощении энергии излучения полимерами (R) в первичном акте происходит выбивание электрона и возникновение иона:

$$R \xrightarrow{h\nu} R^+ + \bar{e}$$

Вследствие «эффекта клетки» образовавшийся ион может захватить электрон, в результате молекула переходит в возбужденное состояние:

$$R^+ + \bar{e} \longrightarrow R^*$$

Переход молекулы в возбужденное состояние происходит также при непосредственном воздействии излучений высокой энергии:

$$R \xrightarrow{h\nu} R^*$$

Возбужденные молекулы во вторичных актах распадаются с образованием свободных радикалов (и ион-радикалов):

$$R^* \begin{cases} \longrightarrow R\cdot + H\cdot \\ \longrightarrow R'\cdot + R''\cdot \end{cases}$$

Присутствие свободных радикалов определяется методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), если эластомер облучать при температурах ниже его температуры стеклования [12]. При таких температурах свободные радикалы обладают достаточной продолжительностью жизни, что позволяет их обнаружить. Так, спектр натурального каучука представляет собой слабо разрешенный синглет с расщеплением между точками максимального наклона около 45 Э (рис. 6.5) и приписывается структуре

$$\sim\!\!\sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-\dot{C}H\sim\!\!\sim$$

Спектр ЭПР этиленпропиленового каучука состоит из восьми компонент с перепадом в центре, что характерно для взаимодействия

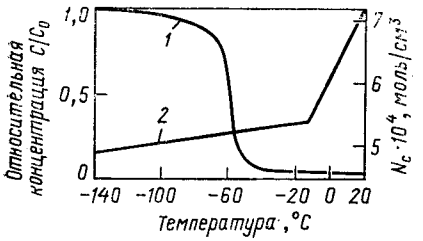
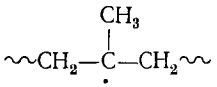


Рис. 6.6. Изменение концентрации свободных радикалов (*1*) в зависимости от температуры нагревания облученного в стеклообразном состоянии натурального каучука и числа поперечных связей (*2*) от температуры облучения.

неспаренного спина с нечетным числом протонов. Свободному радикалу этого полимера приписывается структура:



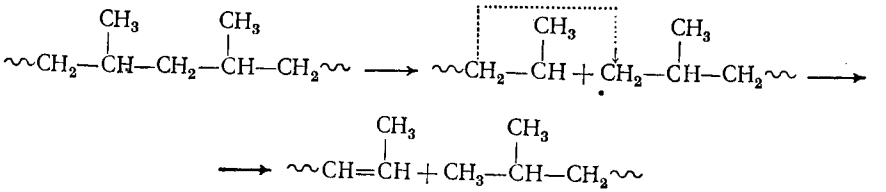
Концентрация свободных радикалов зависит от дозы облучения. При нагревании облученного застеклованного эластомера радикалы быстро исчезают в результате последующих реакций (рис. 6.6).

Возникшие свободные радикалы затем вступают в разнообразные реакции, описанные выше. К ним относятся: образование химических связей между макромолекулами (сшивание эластомеров), разрыв связей в главных цепях с образованием молекул меньшей длины (деструкция полимеров), изменение числа и положения двойных связей, окисление и другие реакции с содержащимися в системе низкомолекулярными соединениями. В большинстве случаев реакции протекают одновременно и независимо друг от друга. С точки зрения изменения физических свойств эластомера основное значение имеют реакции сшивания и деструкции [2, 4, 9, 11, 13].

Характер процессов, протекающих под действием ионизирующих излучений, сильно зависит от типа эластомера. Соотношение скоростей протекания деструкции и образования пространственных структур настолько меняется в зависимости от химического строения полимера, что одни полностью деструктурируются под влиянием ионизирующих излучений, а в других преобладают процессы сшивания макромолекул. Если в главной цепи каждый атом углерода связан хотя бы с одним водородом, то эластомер является сшивающимся. К ним относятся: изопреновый, бутадиеновый, бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный, силоксановый, уретановый каучуки. Эластомеры, которые содержат четвертичные атомы углерода, подвергаются преимущественно деструкции. Этот эффект объясняется поляризирующим действием заместителей, в результате которого ослабляется связь между атомами углерода главной цепи. К деструктирующимся эластомерам принадлежит полиизобутилен и бутилкаучук. Этиленпропиленовый каучук занимает промежуточное положение. Его склонность к деструкции воз-

растает при увеличении числа пропиленовых группировок в составе эластомера.

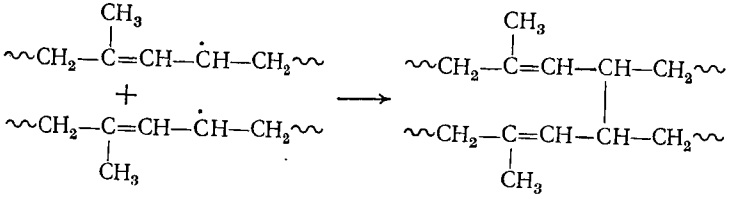
Процесс деструкции осуществляется прежде всего при распаде главной цепи эластомера на два радикала. Эти радикалы стабилизуются присоединением низкомолекулярных веществ или путем диспропорционирования. В последнем случае наряду с уменьшением молекулярной массы в молекулах образуются двойные связи:



Радиационно-химический выход* процессов деструкции зависит от условий облучения (величина дозы) и при облучении различных эластомеров при 25 °С в вакууме колеблется в пределе от 0,2 до 0,4. Так, радиационно-химический выход процессов сшивания $G_с$ и деструкции $G_д$ каучуков при 25 °С в вакууме составляет:

Каучук	$G_с$	$G_д$
цис-1,4-Бутадиеновый (СКД) . . .	2,80	0,29
Карбоксилсодержащий (СКС-30-1) . .	2,34	—
Натуральный	1,70	0,221
Изопреновый (СКИ-3)	1,70	0,237
Этиленпропиленовый (СКЭП, 1 : 1) . .	1,18	0,354
Бутадиен-стирольный (СКС-30) . . .	1,22	0,244

При сшивании макрорадикалы полимера рекомбинируют с образованием пространственной структуры:



Сшивание полимерных молекул облегчается тем, что возникший при отрыве водорода свободный радикал может передавать неспаренный электрон вдоль цепи и, следовательно, оказаться по соседству со свободным радикалом другой молекулы. Для сшивающихся эластомеров радиационно-химический выход реакции сшивания намного выше выхода реакции деструкции (см. выше). Вследствие этого на определенной стадии радиационного воздействия молекулы эластомера оказываются сшитыми в единую пространственную сетку. Эластомер превращается в гель, нераствори-

* Радиационно-химический выход — это число химических актов при поглощении 100 эВ энергии радиации.

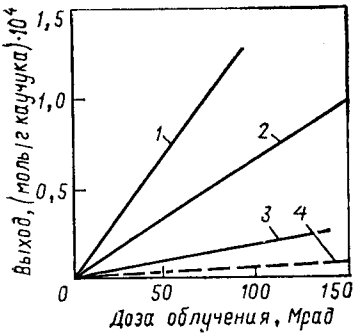


Рис. 6.7. Химические и структурные превращения полиизопрена в процессе радиационного облучения:

1 — химические поперечные связи; *2* — водород; *3* — акты деструкции; *4* — сопряженные двойные связи.

мый в обычных для него растворителях. Минимальная доза облучения, при которой образуется пространственная сетка, называется дозой гелеобразования ($D_г$). Она определяется выражением:

$$D_г = \frac{1}{\alpha M (2 - \beta/\alpha)}$$

где α — константа скорости сшивания; M — молекулярная масса исходного эластомера; β — константа скорости деструкции.

Связь между химическими превращениями и дозой облучения показана на рис. 6.7.

Изменение числа двойных связей и их положения в макромолекуле под влиянием ионизирующих излучений может быть следствием различных реакций. Уже отмечалось, что двойные связи возникают при стабилизации свободных радикалов в результате диспропорционирования. Возможны также следующие реакции:

$$R{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R' \xrightarrow{+H^\bullet} R{-}CH{=}CH{-}R' + H_2$$

$$R{-}CH_2{-}R'{-}CH_2{-}CH_2{-}R'' \xrightarrow{h\nu} R{-}\dot{C}H{-}R'{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R'' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R{-}CH_2{-}R'{-}CH{=}CH{-}R''$$

$$R{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}R' \xrightarrow{+H^\bullet} R{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2R' \xrightarrow[-H^\bullet]{} R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}R'$$

В последнем случае миграция двойной связи может сопровождаться изомеризацией молекулярной структуры эластомера.

При действии ионизирующих излучений выделяются низкомолекулярные летучие соединения, основную часть которых составляет водород (рис. 6.7). Например, при радиолизе углеводородных каучуков водород составляет около 90% общей массы летучих соединений. Наличие других, кроме водорода, низкомолекулярных веществ определяется типом полимера: при распаде тетрафторэтилена образуется CF_4, при радиолизе бутадиен-нитрильного каучука выделяется HCN и т. п.

Структурные и химические изменения эластомеров, вызываемые действием ионизирующих излучений, приводят к изменению их физических и механических свойств. Иногда при сильной степени деструкции и возникновении нерегулярных структур эластомер утрачивает способность к кристаллизации. При образовании ред-

ких сеток, напротив, способность к кристаллизации при растяжении возрастает, как, например, у *цис*-1,4-бутадиенового каучука. Особое значение имеют процессы радиационного сшивания, в результате которых получаются нерастворимые эластичные материалы, т. е. процессы радиационной вулканизации.

Глава 7

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Как указывалось в гл. 5, химическая активность диеновых эластомеров легче всего проявляется в реакциях присоединения по двойным связям или замещения у подвижного водорода в α-положении к двойной связи. С помощью таких реакций осуществляют химическую модификацию ряда промышленных многотоннажных эластомеров с целью повышения их технических свойств: прочности, эластичности, лучшей адгезии к металлам и волокнам и др.

В связи с тем, что ассортимент выпускаемых промышленностью синтетических эластомеров в последние 15—20 лет стабилизовался, и трудно ожидать в ближайшем будущем синтеза каких-либо принципиально новых эластомеров массового применения, возможности улучшения свойств известных углеводородных эластомеров изменением их молекулярного строения в результате химических превращений приобретают особо важное значение. Изучение таких превращений (процессов химической модификации эластомеров) быстро расширяется, особенно в СССР, где взят курс на полную замену натурального каучука синтетическими в ряде важнейших резиновых изделий шинной, резино-технической, латексной отраслей промышленности.

Среди химических реагентов, позволяющих проводить эффективную модификацию эластомеров как на стадии их получения, так и на стадии изготовления резиновых смесей и композиций, можно назвать некоторые азот- и серосодержащие вещества, двухатомные фенолы, галогенсодержащие соединения и др.

7.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Взаимодействие эластомеров с соединениями, содержащими сульфгидрильную группу (сероводород, тиолы и дитиолы, тиокарбоновые кислоты) [3, 13], представляет большой интерес, так как оно протекает при изомеризации эластомеров, при вулканизации их серой с ускорителями, а также используется для модификации каучуков с целью придания им новых физико-химических свойств. В ряде случаев эти реакции имеют ионный каталитический характер, однако большинство из них идет по радикальному механизму

и вызывается действием радикалов-инициаторов, способных отрывать водород из сульфгидрильной группы и тем самым превращать сульфгидрильное соединение в активный тиильный радикал. Такими инициаторами являются, например пероксиды, дисульфиды, диазосоединения и др.

По характеру структурных превращений эластомеров реакции могут быть разделены на реакции присоединения, сшивания молекулярных цепей и деструкции молекул эластомера. Кроме того, соединения с сульфгидрильными группами в качестве ускорителей принимают участие в различных реакциях, например при окислении и пластикации каучука.

Реакции присоединения схематически могут быть представлены такой последовательностью элементарных актов:

$$In \longrightarrow In\cdot$$

$$In\cdot + RSH \longrightarrow InH + RS\cdot$$

$$RS\cdot + \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2-\underset{\displaystyle SR}{\underset{|}{CH}}-\dot{C}H-CH_2\sim$$

$$\sim CH_2-\underset{\displaystyle SR}{\underset{|}{CH}}-\dot{C}H-CH_2\sim + RSH \longrightarrow \sim CH_2-\underset{\displaystyle SR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2\sim + RS\cdot$$

$$RS\cdot + \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2-\underset{\displaystyle SR}{\underset{|}{CH}}-\dot{C}H-CH_2\sim \text{ и т. д.}$$

где In — инициатор, а RSH — тиосоединение.

Подобная реакция происходит при взаимодействии ненасыщенных эластомеров с алкил- и арилтиолами. Так, бутадиен-стирольный каучук (в латексе) при 50 °С на воздухе (кислород является инициатором) присоединяет этил- и октадецилтиол, при этом замещается до 25% двойных связей. Скорость и глубина реакции зависят от состава тиола и эластомера. Установлен следующий ряд активности тиолов по отношению к полидиенам:

$$C_6H_5SH > HOOCCH_2SH > RCH_2SH > R_2CHSH > R_3CSH$$

Боковые винильные группы структуры-1,2 полибутадиена более активны, чем двойные связи *цис*-1,4-полиизопрена.

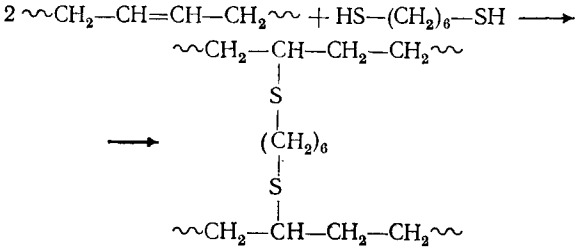
Аналогичным образом реагируют тиокислоты — тиоуксусная и тиобензойная [13]. Тиоуксусная кислота количественно присоединяется к полиизопрену в бензоле при ультрафиолетовом облучении. Без облучения реакция не идет даже при нагревании до 100—130 °С. Это служит убедительным доказательством радикального характера взаимодействия тиокислот по месту двойных связей.

Тиобензойная кислота C_6H_5COSH в присутствии гидропероксида кумола в качестве инициатора замещает до 70% двойных связей в натуральном каучуке. При этом тиокислота присоединяется к молекулярным цепям неравномерно: часть молекул полиме-

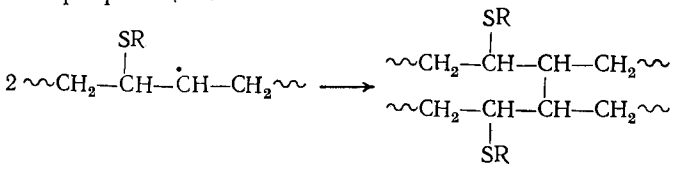
ра не реагирует вовсе, другие оказываются полностью замещенными. Этот факт рассматривается [3] как указание на преимущественное развитие процесса вдоль молекулярных цепей каучука.

При присоединении тиильных радикалов к каучуку изменяются его физико-химические свойства. Так, присоединение тиобензойной кислоты к полихлоропрену снижает его температуру стеклования. Введение в молекулярную цепь диеновых каучуков тиогликолевой кислоты $HSCH_2COOH$ обеспечивает возможность их вулканизации оксидами металлов (MgO, CaO) по карбоксильным группам. Таким образом, взаимодействие с тиолами и тиокислотами является одним из способов модификации эластомеров [13].

Реакции с тиолами и тиокарбоновыми кислотами могут привести к сшиванию эластомера. Сшивание молекул наблюдается при взаимодействии с дитиолами, например с гексаметилендитиолом, когда сульфгидрильные группы присоединяются по месту двойных связей различных молекул каучука:

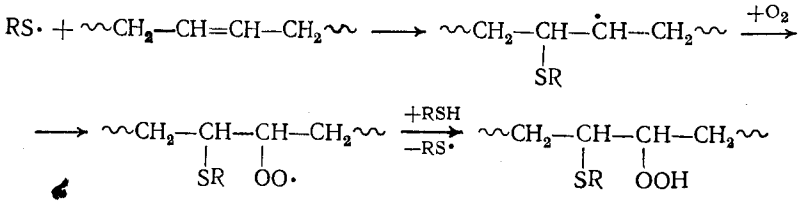


Соединение отдельных молекул происходит также при взаимодействии двух полимерных радикалов, образующихся в реакционной системе в качестве промежуточного продукта вследствие радикального характера реакций:



Подобные процессы наблюдаются при обычной серной вулканизации, если в качестве ускорителя применяются меркаптаны (меркаптобензтиазол и дисульфиды).

Реакции с тиолами могут вызвать также деструкцию эластомера. Эти процессы развиваются в присутствии кислорода в такой последовательности:

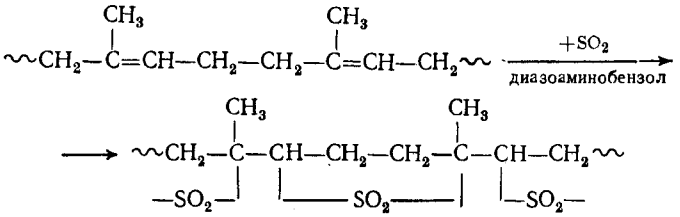


Образующиеся гидропероксиды далее распадаются с разрывом цепи, как описано в разделе, посвященном окислению. Деструкция молекул эластомера, вызываемая действием меркаптанов и тиолов, играет существенную роль при пластикации, старении и утомлении эластомеров.

Взаимодействие ненасыщенных эластомеров с некоторыми тиолами и тиокислотами приводит в основном к их изомеризации. Так, β-тионафтол превращает *цис*-1,4-полибутадиен в равновесную смесь *цис*- и *транс*-форм.

Реакции присоединения к каучуку, активируемые, в частности, свободными радикалами, не исчерпываются взаимодействием эластомеров с веществами, содержащими сульфгидрильные группы. Представляют интерес и реакции с диоксидом серы.

Взаимодействие с диоксидом серы протекает при температурах не выше 40 °С в присутствии инициаторов радикального характера, например диазоаминобензола [13]. Обычно каучук вводят в жидкий диоксид серы в виде тонких пластинок. Другой прием сводится к насыщению диоксидом серы раствора или латекса. При избытке диоксида серы для натурального каучука может быть получен продукт с содержанием 22% SO_2, что соответствует 1 моль диоксида серы на 1 моль изопентеновых групп:



При содержании SO_2 не более 5% продукт эластичен, при большем содержании связанного SO_2 получается роговидное вещество, нерастворимое в обычных растворителях, но несколько размягчающееся при нагревании. При хранении таких продуктов наблюдается деструкция его с выделением SO_2.

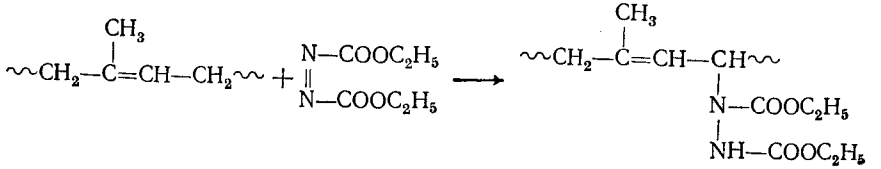
При взаимодействии каучука с диоксидом серы при температуре выше 40 °С наблюдается *цис-транс*-изомеризация эластомера.

7.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

7.2.1. Реакции с эфирами азодикарбоновой кислоты и нитрилами

В присутствии пероксидов или азобисизобутиронитрила в качестве инициатора диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты легко (при 50 °С в растворе) присоединяется к каучуку. Получаемые продукты в отличие от исходного каучука растворимы в спирте. Ана-

лиз инфракрасных спектров, а также наличие и число двойных связей в продукте присоединения указывают, что азоэфир присоединяется к α-метиленовой группе, подвижный водород которой мигрирует с образованием замещенного гидразина:

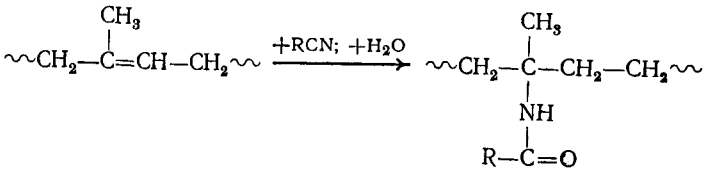


Бисазоэфиры взаимодействуют таким же образом с двумя различными молекулами каучука, давая поперечную связь; реакция протекает количественно. Она была использована Флори для проверки зависимости между равновесным модулем и числом поперечных химических связей в соответствии с теорией эластичности пространственно-сшитых эластомеров. Некоторые исследователи полагают, что реакции присоединения азоэфиров протекают и в отсутствие радикальных инициаторов.

Возможность присоединения азосоединений к олефинам впервые описана Альдером как пример реакции «енового» присоединения. Первичный водород реагирует активнее, чем вторичный, и значительно активнее третичного. Такие реакции используют для модификации диеновых каучуков [30—32]. Обработанный этил-N-фенилкарбамилформиатом [$C_6H_5NH—OC—N=N—N—COOC_2H_5$] натуральный каучук может быть затем подвергнут вулканизации уретанами и диизоцианатами. Модифицированный каучук становится более твердым, температура стеклования его выше, что связывается с ростом внутренней вязкости из-за присоединения молекул реагента к макромолекулам каучука. Одновременно растет стойкость к углеводородным растворителям и снижается воздухопроницаемость [30].

Применение комплексных реагентов, содержащих производные азодикарбоновых кислот и силанольные группы, позволяет резко повысить прочность связи молекул каучука с кремнеземными наполнителями и каолином, что крайне важно для производства белых и цветных резин, а также при употреблении смеси наполнителей из диоксида кремния и технического углерода [31].

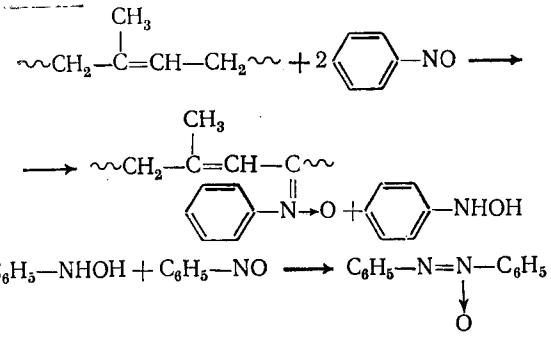
Нитрилы (например, акрилонитрил) вступают в реакции электрофильного присоединения по двойным связям каучука под действием серной кислоты в присутствии воды по схеме



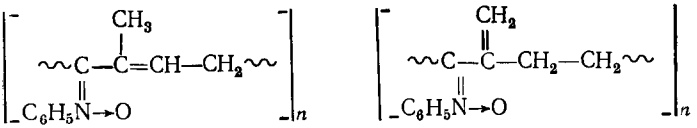
Получаемый продукт присоединения растворим и вулканизуется обычным путем. Вулканизаты отличаются повышенным значением модуля. Продукт пригоден в качестве адгезива для приклеивания резины к металлу.

7.2.2. Реакции с нитрозосоединениями

Нитрозобензол активно реагирует с каучуком. В отсутствие пероксидных инициаторов наряду с присоединением по α-метиленовой группе происходит восстановление нитрозобензола до фенилгидроксиламина; последний, взаимодействуя с исходным нитрозобензолом, дает в качестве конечного продукта реакции азоксибензол:

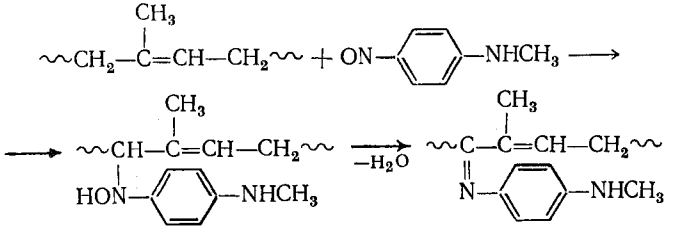


Продукт присоединения нитрозобензола к каучуку может существовать в двух изомерных формах:



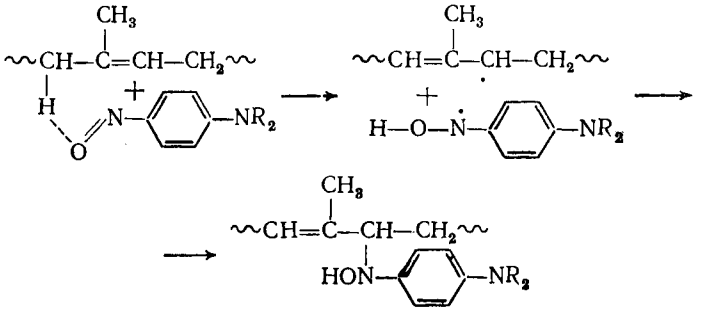
Он растворим в бензоле, нитробензоле и хлороформе, нерастворим в эфире и лигроине, разлагается при температуре 135—140 °С. Рентгеновский анализ не обнаруживает кристаллической структуры.

В присутствии радикальных инициаторов или других окислителей, например дибензтиазолилдисульфида либо диоксида свинца, предлагается несколько иная схема реакции. При взаимодействии с 4-нитрозо-N-метиланилином (нитрозан К) протекают следующие реакции:



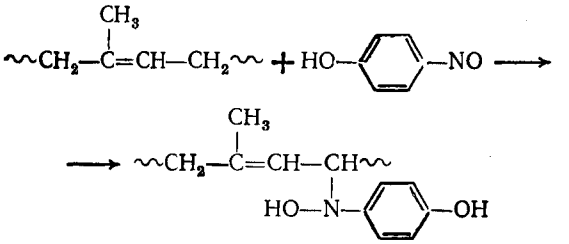
Справедливость такого механизма для реакции полиизопрена с N-4-динитрозо-N′-метиланилином подтверждена [37] исследованиями продуктов реакции этого вещества с модельными углеводородами (2-метилпентеном, 1-метилциклогексеном и т. д.). Нитрозан К и эластопар (N-нитрозо-N-метил-*п*-нитроанилин) применяют в качестве промоторов реакции каучука с техническим углеродом. Обработанные при 120—130 °С в присутствии нитрозосоединений наполненные смеси бутилкаучука, полиизопрена и других эластомеров приобретают улучшенные технологические свойства.

Реакции с нитрозосоединениями представляют практический интерес с точки зрения улучшения защиты каучука от кислородного старения (см. гл. 9). Они позволяют синтезировать так называемые «привитые» антиоксиданты, которые не вымываются в дальнейшем из резин растворителями, водой, щелочами, кислотами и другими реагентами. Так, при взаимодействии каучука с нитрозодиалкиланилином на молекуле каучука образуется привитой антиоксидант типа *п*-фенилендиамина:



Динитрозосоединения, например динитрозобензол и его производные (*п*-хинондиоксим, *п*-дибензоилхинондиоксим) являются эффективными вулканизующими агентами для этиленпропиленового и бутилкаучука и других эластомеров.

Реакция с *п*-нитрозофенолом использована для модификации молекул каучука с целью последующего их сшивания диизоцианатами [32]:



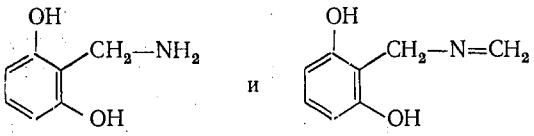
Последующее взаимодействие фенольных гидроксилов с диизоцианатом приводит к образованию поперечных связей между макро-

молекулами. Вулканизаты такого типа при тепловом старении более стабильны, чем серные, и обладают высокими динамическими характеристиками [32].

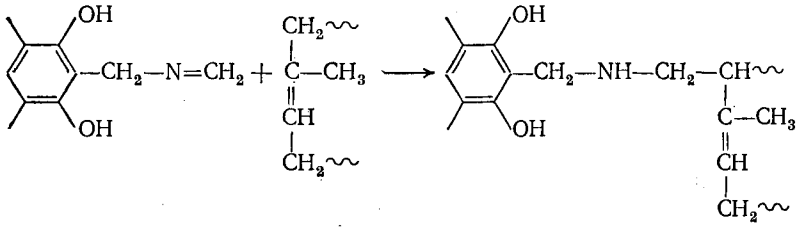
7.2.3. Реакции с аминосоединениями в присутствии двухатомных фенолов

Возможность присоединения к каучуку азотсодержащих соединений (описанных выше) получила свое развитие в разработке промышленных методов модификации каучуков и резин, в частности, с применением комплексов двухатомных фенолов и аминометилированных соединений [8, 44]. Эти реакции, как правило, протекают по молекулярному механизму и, в отличие от радикальных и ионных реакций, не сопровождаются нежелательными побочными процессами циклизации, деструкции, приводящими к потере высокой эластичности исходного каучука.

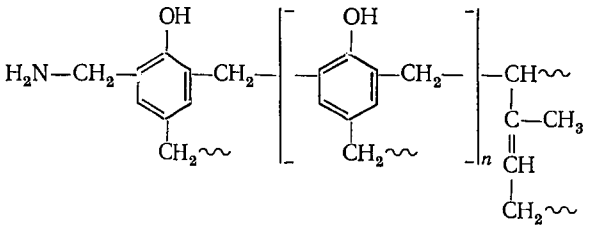
Для модификации макромолекул каучука используют комплексы резорцина и технического орсина с уротропином (резотропин, модификаторы РУ-1, АРУ, алрафор, ангидроформальдегиданилин и др.). Модификация осуществляется при прогреве резиновой смеси, содержащей модификаторы, в условиях вулканизации, т. е. без какой-либо дополнительной обработки каучука. При прогреве фенолов с уротропином (гексаметилентетрамином), как и с ангидроформальдегиданилином или гексаметилмеламином, протекают реакции феноламиноформальдегидной конденсации. В случае гексаметилентетрамина между фенольными ядрами возникают ди- и триметиленаминные связи. Образующиеся при этих реакциях активные промежуточные соединения типа



взаимодействуя с резорцином, дают более крупные олигомерные продукты, которые присоединяются к макромолекулам диеновых эластомеров с образованием реакционноспособных фрагментов (так называемых «подвесков») на макромолекулах:



Эти подвески могут содержать на концах активные аминогруппы



которые взаимодействуют друг с другом или с макромолекулами эластомера. В результате сшивания макромолекул и образования продуктов поликонденсации в среде эластомера повышается прочность сырых резиновых смесей, улучшаются прочностные, эластические и динамические свойства их вулканизатов, а также увеличивается прочность связи эластомера с волокнами. Последнее особенно важно для многослойных резинотканевых конструкций (шины, транспортерные ленты, рукава и др.). По синтезу и промышленному использованию указанных продуктов СССР идет впереди развитых капиталистических стран, что позволило широко заменить натуральный каучук в ряде ответственных изделий на различные виды синтетического каучука при одновременном улучшении качества готовых изделий [23, 44].

7.3. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ И ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

7.3.1. Галогенирование эластомеров

Взаимодействие галогенов с каучуками, содержащими двойные связи, является одним из наиболее изученных типов химических превращений эластомеров. Простейший вид такого взаимодействия — реакция присоединения — наблюдается редко и только при соблюдении особых условий. Обычно наряду с присоединением галогена по месту двойных связей происходит замещение водорода в молекулярной цепочке каучука с выделением соответствующего галогенводорода. Реакция часто осложняется внутримолекулярной циклизацией и поперечным сшиванием.

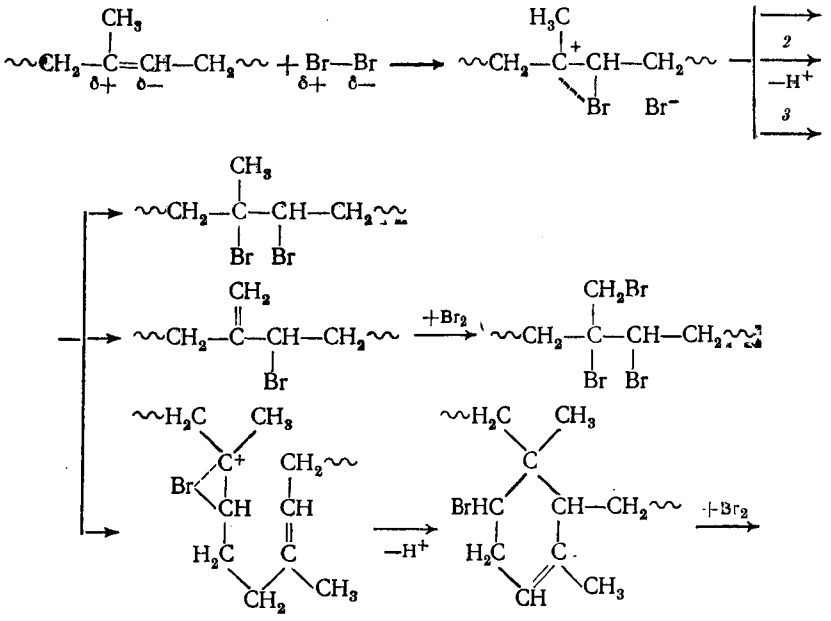
Действие брома. Реакцию с бромом применяют для определения количества двойных связей в натуральном каучуке. Для получения бромированного продукта к раствору каучука, например в хлороформе, добавляют бром. После осаждения спиртом и отмывки избытка брома выделяют белый с желтоватым оттенком порошок состава $(C_5H_8Br_2)_n$ — дибромид каучука [13].

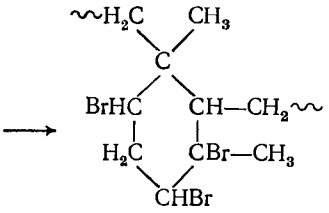
Дибромид натурального каучука нерастворим в углеводородах и сероуглероде; в анилине и пиридине растворяется с заметным разложением. Легче всего дибромид каучука растворяется в хлороформе и четыреххлористом углероде. При нагревании выше 60 °С дибромид каучука начинает разлагаться.

Взаимодействие полиизопрена с бромом представляет собой сложную реакцию, протекающую в начальной стадии по механизму электрофильного присоединения по двойной связи. Положительный индукционный эффект метильной группы вызывает поляризацию молекулы брома и двойной связи и последующее сближение положительно заряженного атома брома и отрицательно заряженного атома углерода при двойной связи. Возникший комплекс перегруппировывается в несимметричный бромоний-ион. Присоединение к последнему отрицательно заряженного атома брома приводит к образованию *транс*-дибромида, и это — основное направление реакции.

Бромоний-ион может отщеплять протон метильной группы, в результате чего появляются экзометиленовые группы, способные к дальнейшему присоединению брома. Наконец, бромоний-ион может перегруппировываться в псевдоциклический ион, который стабилизуется в виде шестичленного цикла в результате депротонизации. Последние реакции — циклизация и замещение — являются побочными процессами, которые подавляются добавлением полярных растворителей.

Описанный механизм бромирования полиизопрена можно представить следующей схемой:

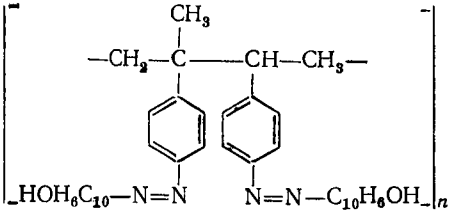




При комнатной температуре реакция замещения протекает в незначительной степени. Охлаждая реакционную смесь льдом, можно полностью избежать эту нежелательную реакцию и получить дибромид каучука (реакция *1*) с количественным выходом.

Бромирование каучука может также идти по радикальному механизму. При этом получают его монобромид, в котором атомы брома находятся в α-положении к двойной связи. Такой продукт является результатом взаимодействия, например, каучука с бромсукцинимидом.

Дибромид каучука может служить исходным продуктом для получения более сложных производных каучука за счет замещения брома фенолом и последующими превращениями с катализаторами Фриделя — Крафтса (диазотирование с солями арилдиазония). В результате диазотирования и последующего азосочетания с фенолами или аминами из диаминодифенилкаучука был получен «каучук-β-нафтилоранж» — высокомолекулярное вещество красивого кирпичного цвета следующей формулы:



Предположения, что с помощью подобных реакций можно получить технически ценные красители, пока не оправдались.

Бромирование каучуков используется для технических целей, в частности, для поверхностной модификации готовых изделий. Например, бромирование бутилкаучука обеспечивает возможность вулканизации оксидами металлов, повышает его адгезию к металлическим поверхностям, увеличивает совмести-

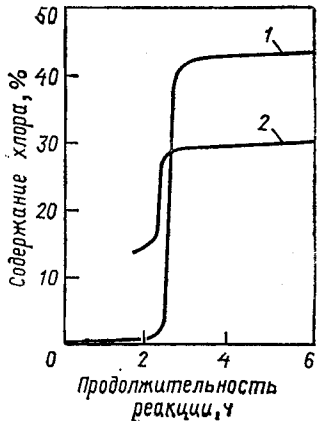


Рис. 7.1. Присоединение хлора (*1*) и выделение HCl (в пересчете на хлор) (*2*) при хлорировании натурального каучука.

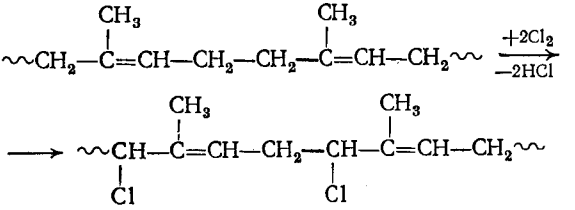
мость и совулканизуемость с другими эластомерами. Процесс протекает весьма интенсивно, сопровождается выделением бромистого водорода и присоединением брома по α-метиленовым группам. Содержание связанного брома в бромированном бутилкаучуке составляет 1,0—3,5%.

Действие хлора. В отличие от реакции с бромом при взаимодействии эластомеров с хлором наряду с реакцией присоединения всегда протекает и реакция замещения с выделением хлорида водорода (рис. 7.1). Кроме того, при хлорировании диеновых каучуков происходят изомерные и другие структурные превращения. Направление процесса зависит от условий реакции: состава растворителя, температуры, наличия посторонних веществ и т. д.

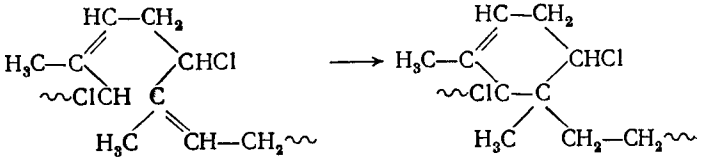
Механизм хлорирования натурального каучука установлен для процесса, в котором газообразный хлор (обычно разбавленный азотом) пропускается через раствор каучука в четыреххлористом углероде при комнатной или повышенной (не более 80 °С) температуре [13].

Состав хлорированного каучука соответствует формуле $(C_{10}H_{11}Cl_7)_n$, т. е. в нем содержится хлора меньше, чем можно ожидать при преобладании присоединения хлора по двойным связям, так как такой продукт отвечал бы формуле $(C_{10}H_{12}Cl_8)_n$. С другой стороны, данные спектрального анализа указывают на отсутствие в конечном продукте незамещенных двойных связей и на сходство его спектра со спектром хлорциклогексана. На основании этого принимается, что при хлорировании происходит циклизация.

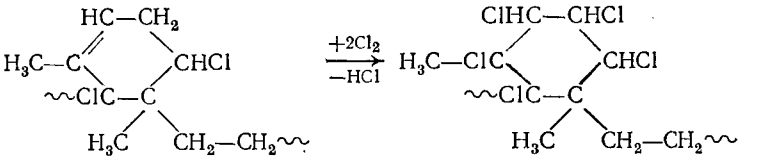
Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить схему хлорирования натурального каучука. Начальной стадией является реакция замещения:



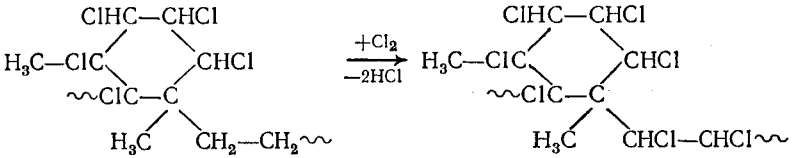
Циклизация реализуется уже в первой стадии хлорирования, когда связывается 34—35% хлора. В этот момент наблюдается резкое падение вязкости, объясняемое изменением структуры и формы макромолекул каучука:



Во второй стадии наблюдается замещение у оставшейся после циклизации α-метиленовой группы и присоединение по двойной связи:



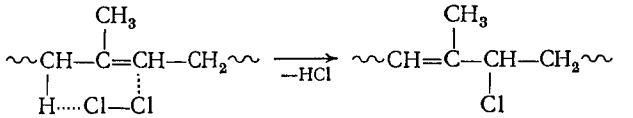
Наконец, на последней стадии хлор взаимодействует с метиленовыми группами:



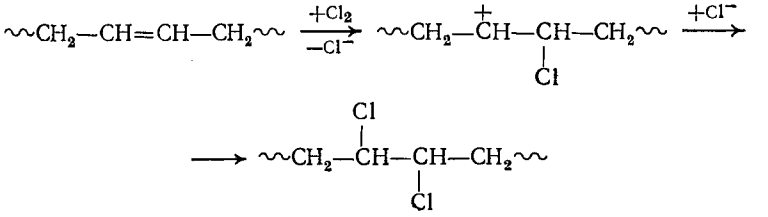
Хлорирование в других растворителях изучено менее полно. Однако известно, например, что в растворе бензола хлорирование натурального каучука не сопровождается циклизацией, тогда как в растворе, содержащем смесь метилциклогексана и бензола, хлорирование сопровождается сшиванием.

При хлорировании бутадиенового или бутадиен-стирольного каучука в растворе четыреххлористого углерода циклизация почти не наблюдается, но заметно выражено сшивание, проявляющееся, в частности, в образовании геля; значительно уменьшается относительное количество выделяющегося хлорида водорода, и хлорирование вплоть до насыщения всех двойных связей протекает в основном по реакции присоединения.

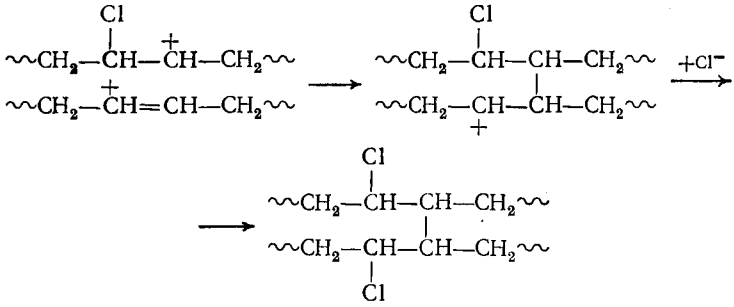
Хлорирование не активируется инициаторами радиальных реакций, поэтому считается, что оно имеет ионный характер или осуществляется через стадию активного переходного комплекса:



Элементарные акты хлорирования полибутадиена, по-видимому, осуществляются как *транс*-присоединение по месту двойной связи:



В реакцию с карбокатионом может вступать и другая макромолекула по двойной связи, при этом происходит поперечное сшивание по схеме:



Сшивание полибутадиенов уменьшается при добавлении нуклеофильных реагентов, например пятихлористого фосфора.

Существуют различные приемы для получения хлорированного каучука. Для натурального каучука используется метод, состоящий в пропускании хлора в раствор пластицированного каучука в среде инертного растворителя. Температура реакции около 80 °С. По другому методу измельченный или листованный каучук обрабатывают жидким и газообразным хлором под давлением. При этом содержание хлора в конечном продукте может достигнуть 70%.

При проведении хлорирования каучука в виде латекса к латексу добавляют катионоактивные мыла или неионогенные стабилизаторы. Таким образом хлор вводят в подкисленный латекс, а в кислой среде процесс идет быстрее, и через 20 ч хлорирования при 20—30 °С содержание связанного хлора достигает предельного количества (65%). Хлоркаучук, полученный в латексе, нерастворим и имеет высокую молекулярную массу.

Физико-химические свойства хлоркаучука формулы $(C_{10}H_{11}Cl_7)_n$, содержащего около 65% хлора, зависят от качества исходного эластомера и условий хлорирования. В отличие от других галогенпроизводных хлорированный натуральный каучук растворим во всех растворителях каучука, за исключением бензина. Он растворим и в таких полярных растворителях, как диоксан, нитробензол, в некоторых эфирах и кетонах.

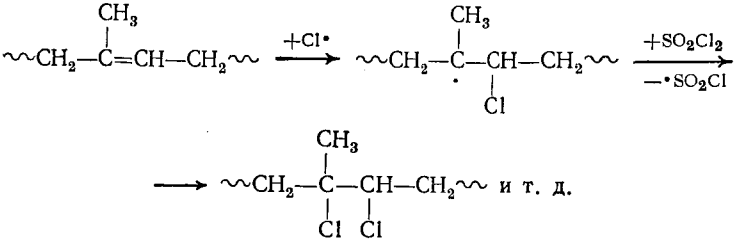
Молекулярная масса товарных образцов хлорированного каучука достигает $1 \cdot 10^5$. Чистый продукт представляет собой белый порошок и может быть получен в виде прозрачных пленок прочностью до 450 кгс/см², плотностью 1,63—1,66 г/см³ и показателем преломления 1,596. Температура размягчения его около 70 °С; выше этой температуры хлоркаучук мягок и достаточно эластичен. При более низких температурах он становится твердым и малоэластичным. При температуре 180—200 °С наступает его разложение и отщепление хлорида водорода. После растяжения образцы хлоркаучука обнаруживают типичное двойное лучепреломление. Хлоркаучук является весьма стойким веществом по отношению к кислотам, щелочам и солям, чрезвычайно медленно реагирует с аминами. Эти свойства делают его ценным техническим материалом для изготовления лаков, красок, антикоррозионных покрытий, огнеупорных пропиток и клеев.

Предельное содержание связанного хлора в хлорированном бутадиен-стирольном каучуке составляет 53%, а в хлорированном полибутадиене достигает 65—71%. Эти продукты имеют более высокие сопротивление разрыву и относительное удлинение, чем хлорированный натуральный каучук, и аналогичную последнему химическую стойкость. Продукты частичного хлорирования, содержащие до 35% хлора, являются каучукоподобными веществами. При вулканизации их серой и оксидами металлов получают ненаполненные вулканизаты с сопротивлением разрыву 13 МПа.

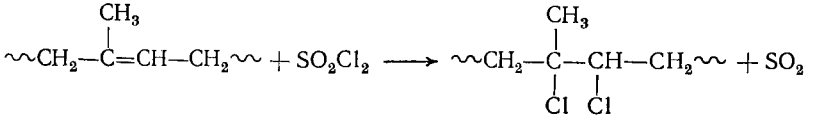
Представляет интерес хлорированный хлоропреновый каучук (хлорнаирит) [17]. Последний хлорируют в дихлорэтане или хлороформе при 45 °С и дневном освещении. По завершении реакции получается продукт, содержащий 68% хлора, что отвечает содержанию хлора в продукте присоединения, имеющего формулу $(C_4H_5Cl_3)_n$. На основе хлорнаирита разработан ряд клеев для крепления резины к металлам в процессе вулканизации.

Хлорирование можно также осуществить действием соединений, образующих радикалы хлора. В этом случае хлор только присоединяется по месту двойных связей с образованием дихлорида каучука формулы $(C_5H_8Cl_2)_n$. Примером такой реакции является взаимодействие натурального каучука с хлористым сульфурилом SO_2Cl_2 в присутствии органических пероксидов, инициирующих радикальный распад SO_2Cl_2. При термическом распаде пероксида образуется свободный радикал R·, который инициирует цепной процесс по схеме:

$$R\cdot + SO_2Cl_2 \longrightarrow RCl + \cdot SO_2Cl \longrightarrow RCl + SO_2 + Cl\cdot$$



В целом реакцию можно записать так:



Аналогично протекает реакция с фенилиоддихлоридом.

Дихлорид натурального каучука, содержащий 51% хлора и представляющий собой белый порошок, можно получить в виде малоэластичных пленок. В отличие от хлоркаучука, образующегося в результате реакции с газообразным хлором, он стабилен и не выделяет хлора даже при действии анилина и нитрата серебра. Ди-

хлорид каучука растворим в хлорированных и ароматических углеводородах.

Хлорирование широко применяется для получения модифицированных эластомеров из малоненасыщенных каучуков (бутил-, СКЭПТ) или насыщенных (СКЭП, полиэтилен). Образующиеся при такой модификации эластомерные продукты характеризуются комплексом улучшенных свойств: повышенная химическая стойкость, стойкость к тепловым и окислительным воздействиям, к действию агрессивных сред и т. д. [17]. В результате хлорирования и сульфохлорирования полиэтилена, являющегося типичным пластиком, получаются эластомеры, проявляющие эластические свойства в широком диапазоне температур. Хлорирование бутилкаучука и СКЭПТ позволяет проводить совулканизацию этих малоненасыщенных эластомеров с высоконенасыщенными (полиизопрен, полибутадиен и другие каучуки массового применения).

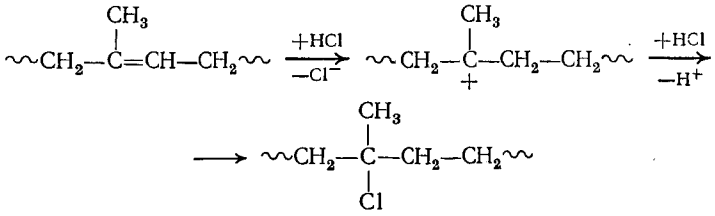
Действие иода и фтора. Взаимодействие иода с каучуком обычно осложняется одновременно идущим процессом окисления. Более гладко протекает взаимодействие с хлоридом иода ICl. При соблюдении известных предосторожностей можно добиться в этой реакции стехиометрического соотношения между каучуком и хлоридом иода; реакция часто применяется для количественного определения непредельности каучука.

Взаимодействие фтора с изопреновым каучуком при тщательном удалении кислорода из реакционной среды приводит к образованию продукта состава $(C_5H_8F_2)_n$.

7.3.2. Взаимодействие с галогенводородами

Взаимодействие с хлоридом водорода. Гидрохлорид натурального каучука получается в результате взаимодействия полимера с газообразным HCl [13]. Реакция осуществляется при пропускании сухого хлорида водорода через раствор каучука в толуоле, ксилоле, в хлорированных углеводородах и в их смесях с диоксаном. Можно осуществить взаимодействие хлорида водорода с эластомером в латексе.

Реакцию в растворе проводят при температурах от —20 до +40 °С, ее температурный коэффициент равен 2, а энергия активации составляет 52,5 кДж/моль [16]. В отсутствие пероксидов и других инициаторов радикальных процессов реакция имеет ионный характер, подчиняется правилу Марковникова и протекает как *транс*-присоединение по схеме



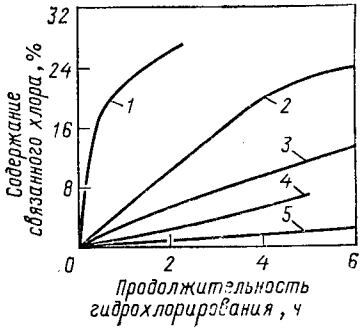


Рис. 7.2. Кинетика гидрохлорирования натурального каучука в различных растворителях: *1* — дихлорэтан — диоксан; *2* — хлороформ — диоксан; *3* — хлорбензол — диоксан; *4* — бензол — диоксан; *5* — циклогексан — диоксан.

Подобный механизм реакции, включающий стадию образования карбокатиона, не исключает возможности возникновения циклических структур. Однако экспериментальные данные показывают, что степень циклизации при гидрохлорировании невелика. В частности, наблюдается постепенное повышение вязкости по мере присоединения HCl, связанное с увеличением полярности молекул в результате введения атомов хлора. При циклизации же вязкость резко падает уже на ранних стадиях реакции. Исследование структуры гидрохлорида натурального каучука указывает на линейную связь между присоединением хлорида водорода и числом прореагировавших двойных связей. Содержание циклизованных структур, по данным ЯМР, на всех стадиях реакции невелико (табл. 7.1).

Степень циклизации зависит от условий реакции: чем выше температура, тем в большей степени проявляется процесс циклизации.

Кинетика присоединения хлорида водорода в различных растворителях представлена на рис. 7.2. Как видно, скорость реакции выше в тех растворителях, которые способствуют поляризации HCl. При увеличении степени гидрохлорирования свойства получаемых продуктов меняются монотонно вплоть до 29% связанного хлора (степень гидрохлорирования примерно 85%). В этой области продукт является аморфным и смолообразным. При содержании связанного хлора более 30% в гидрохлориде появляется кристаллическая фаза (рис. 7.3, *а*). Одновременно резко возрастает прочность, падает относительное удлинение и увеличивается хрупкость. Наилучшими свойствами обладает гидрохлорид *цис*-полиизопрена, содержащий 29,0—30,5% связанного хлора.

Таблица 7.1. Состав гидрохлорида натурального каучука (в % на исходное содержание двойных связей)

Хлор	Гидрохлорированные двойные связи	Незамещенные двойные связи	Циклизованные структуры
0,49	1	97	1
8,21	17	82	2
8,82	19	76	4
15,49	36	56	11
26,30	69	23	8

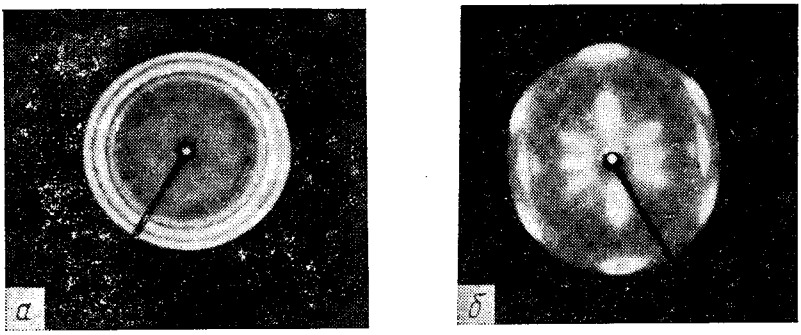


Рис. 7.3. Рентгенограмма нерастянутого (*а*) и растянутого и закаленного (*б*) гидрохлорида натурального каучука.

При нагревании гидрохлорированного эластомера до 105—110 °С рентгенограмма указывает на аморфизацию полученного каучука. Если гидрохлорид каучука растянуть при температуре около 90 °С, а затем охладить, то такой «закаленный» продукт дает характерную волокнистую рентгенограмму (рис. 7.3, *б*). Ориентированный гидрохлорид каучука обладает высокой прочностью — до 40 МПа. В качестве структурного модификатора и консерванта в гидрохлорид каучука добавляют 0,1% сорбиновой кислоты, которая способствует образованию мелкокристаллических структур.

Гидрохлорид натурального каучука представляет собой белую хлопьевидную массу плотностью 1160 кг/м^3; он растворяется в хлорированных растворителях (хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан и др.). Совмещается с хлорированным каучуком, поливинилхлоридом, полихлоропреном и не совмещается с эластомерами, не содержащими хлора. Он весьма стоек по отношению к кислотам и щелочам, разлагается под действием тепла и органических оснований. При температуре около 100 °С размягчается и приобретает высокую растяжимость. Благодаря высокой прочности, стойкости и газонепроницаемости гидрохлорид каучука употребляется при изготовлении упаковочных материалов, в частности, для пищевых продуктов и сложной аппаратуры. В промышленности получают гидрохлорид каучука, пропуская сухой хлорид водорода в растворы каучука (смесь дихлорэтана с диоксаном). Гидрохлорирование в латексе проводят после введения неионогенных эмульгаторов; в противном случае латекс коагулирует.

цис-1,4-Бутадиеновый каучук присоединяет хлорид водорода медленнее и до меньшей степени насыщенности по сравнению с *цис*-1,4-изопреновым. Если полибутадиен содержит звенья 1,2, то хлор присоединяется к третичному атому углерода. Бутадиен-стирольный и бутадиен-нитрильный каучуки практически не присоединяют хлорида водорода.

Взаимодействие с фторидом водорода. Натуральный каучук наиболее легко гидрофторируется в растворе диоксана при температуре от —25 до 40 °С. Однако и в этом диапазоне температур каучук циклизуется. При температуре выше 40 °С присоединение

фторида водорода не идет вовсе, а наблюдается лишь циклизация с сохранением значительного числа двойных связей. Гидрофторид каучука аморфен. Реакция с иод- и бромводородами изучены мало.

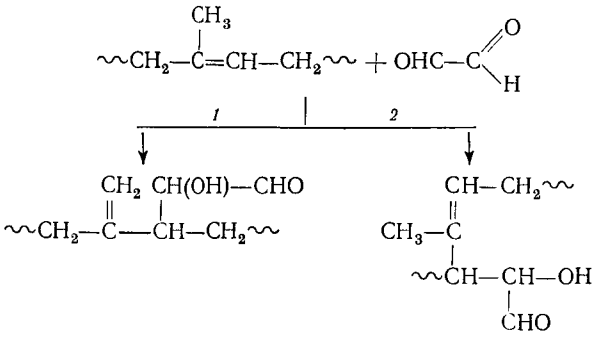
7.4. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ У НЕНАСЫЩЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

7.4.1. Взаимодействие с глиоксалем и формальдегидом

Карбонильная (или альдегидная) группа C=O является электрофильной. Вследствие различной электроотрицательности атомов углерода и кислорода и подвижности π-электронов она сильно поляризована — ее дипольный момент равен 2,7—2,9 D. Это обусловливает возможность взаимодействия с эластомерами таких соединений, как глиоксаль, формальдегид, хлораль и др.

Введение в эластомеры гидроксильных и карбонильных групп представляет практический интерес, так как увеличивается сопротивление старению, изменяются растворимость и физико-механические свойства каучука. Эти группы обеспечивают возможность вулканизации оксидами металлов и другими полярными соединениями.

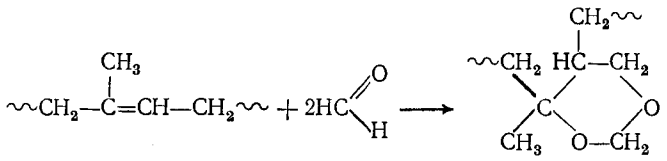
Реакция натурального каучука с глиоксалем наиболее изучена. Она осуществляется при температурах 25—180 °С в растворе ксилола в условиях тщательного удаления кислорода. При низких температурах взаимодействие сопровождается гелеобразованием, а при 180 °С можно получить полностью растворимый продукт, содержащий до 40% (мол.) связанного глиоксаля. По данным ИК-спектроскопии считается, что присоединение идет как по двойным связям *(1)*, так и по α-метиленовым группам *(2)*:



Для *цис*-1,4-полибутадиена и бутадиен-стирольного каучука более вероятной является реакция *2*.

Реакция с глиоксалем проходит также в твердой фазе при нагревании смеси в автоклаве или при обработке на вальцах. Катализатором являются $AlCl_3$ или BF_3 (в количестве 1—3%).

Реакция формальдегида с каучуком в присутствии кислых катализаторов (таких, как H_2SO_4, BF_3, $ZnCl_2$ и т. п.) происходит в растворе и особенно интенсивно в латексе. Присоединение идет по реакции Принса с образованием циклического формаля:



После окончания реакции продукт выделяется в виде крошки, которая на вальцах собирается в шкурку. Физические свойства вещества зависят от количества присоединенного формальдегида. При малом содержании связанного формальдегида готовый продукт эластичен и вулканизуется обычным образом, при большом — продукт становится жестким и его относительное удлинение не превышает 100—200%. Вулканизаты весьма стойки к действию растворителей и минеральных масел.

7.4.2. Взаимодействие с малеиновым ангидридом

Взаимодействие эластомеров с ненасыщенными соединениями привлекает внимание как способ модификации каучука и как способ введения в молекулярные цепи функциональных групп, которые дают возможность проводить вулканизацию каучука без серы [13, 32].

Реакции присоединения являются преобладающими и у ненасыщенных соединений, способность которых к привитой полимеризации выражена слабо. К таким соединениям относятся вещества с замещенными водородами у обоих атомов углерода, связанных двойной связью. Заместители, проявляющие электроотрицательный индукционный эффект, благоприятствуют протеканию реакций такого типа. Наиболее изученным является взаимодействие каучука с производными малеиновой кислоты — малеиновым ангидридом и малеимидом.

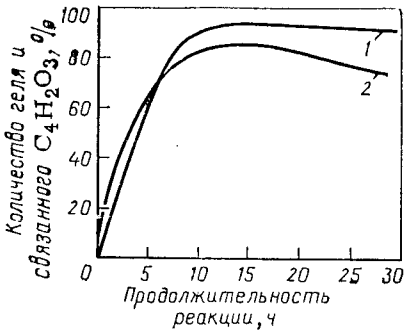
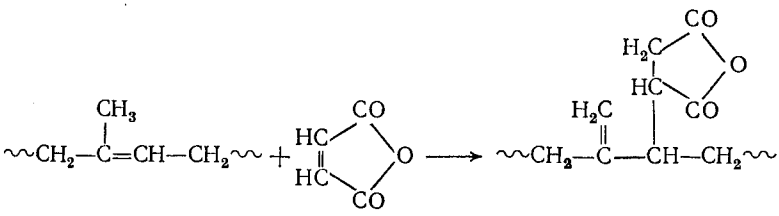


Рис. 7.4. Кинетика присоединения малеинового ангидрида $C_4H_2O_3$ (*1*) к натуральному каучуку и образования геля (*2*).

Реакция малеинового ангидрида с натуральным каучуком впервые изучена Бэконом и Фармером в 1939 г. Более поздние исследования Ле Бра [13] показали, что эта реакция протекает

при нагревании без активаторов, под действием инициаторов радикальных процессов или при механическом воздействии. Термический процесс протекает при температуре выше 180 °С, но достаточно высокий выход наблюдается только при 240 °С. Количество присоединяющегося малеинового ангидрида и образующегося геля помимо температуры процесса зависит от растворителя и общего содержания малеинового ангидрида в смеси. На рис. 7.4 представлены данные для реакции натурального каучука с малеиновым ангидридом ($C_4H_2O_3$) в ароматическом растворителе. ИК-спектр продукта реакции свидетельствует об уменьшении числа двойных связей в звеньях 1,4 и о появлении винилиденовых групп. На основании этого считается, что присоединение малеинового ангидрида идет по схеме

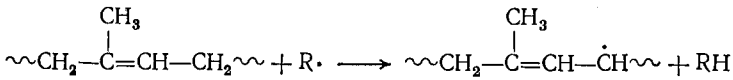


Такой механизм предполагает синхронный перенос электронов, когда возникновение и разрыв связей происходят в один элементарный акт. Смещение двойных связей подтверждается данными ядерного магнитного резонанса.

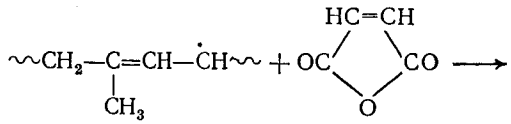
Реакция под действием радикальных инициаторов (пероксид бензоила, азобисизобутиронитрил) протекает при более низкой температуре; смещения двойных связей не наблюдается. В этом случае процесс идет с участием α-метиленовых групп. Начальной стадией процесса является распад инициатора на радикалы:

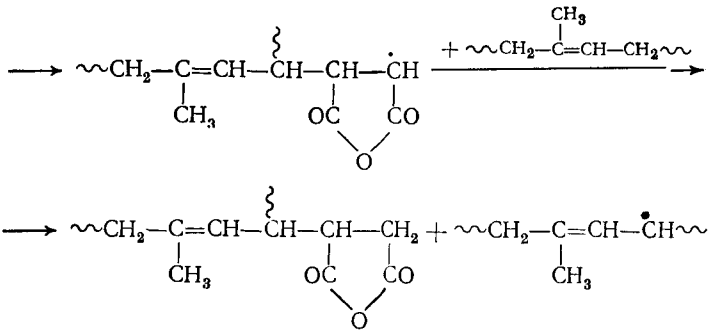
$$R{-}R \rightleftarrows 2R\cdot$$

Радикал инициатора отрывает водород от α-метиленовой группы полимера:



Полимерный радикал взаимодействует с малеиновым ангидридом по двойной связи, а вновь образующийся макрорадикал отрывает водород у α-метиленовой группы другой молекулы, и процесс продолжается:





Реакция под влиянием механических воздействий имеет также радикальный характер и является типичной для описанных ранее механохимических процессов. Эластомер смешивают с малеиновым ангидридом на вальцах с малым зазором или в специальных смесителях, обеспечивающих значительные сдвиговые усилия. При пониженной температуре и отсутствии кислорода происходит разрыв молекул и возникают полимерные радикалы. Эти радикалы реагируют с малеиновым ангидридом по схеме, описанной выше. Образующийся радикал рекомбинирует с другим полимерным радикалом или взаимодействует с неизмененной макромолекулой полимера (по месту двойной связи или по α-метиленовой группе). В результате образуются пространственные структуры и появляется нерастворимая в эластомере фракция.

Реакции присоединения малеинового ангидрида и сшивания при вальцевании протекают параллельно. Между количеством присоединенного малеинового ангидрида и возникшей нерастворимой фракцией наблюдается линейная зависимость. Введение в смесь ингибиторов радикальных процессов, например тиофенола, замедляет взаимодействие каучука с малеиновым ангидридом.

Эффект взаимодействия малеинового ангидрида с каучуком зависит от строения эластомера. Судя по числу молекул малеинового ангидрида, присоединившихся к эластомеру в расчете на 100 звеньев изопрена, более высокой реакционной способностью обладают *цис*-1,4-полиизопрен и *цис*-1,4-полибутадиен, что подтверждается следующими данными:

Полимер	Радикальный процесс	Термический процесс
Натуральный *цис*-1,4-полиизопрен . . .	14	9
Натуральный *транс*-1,4-полиизопрен . . .	7	8
цис-1,4-Полибутадиен	12	5

Подобно малеиновому ангидриду с ненасыщенными эластомерами взаимодействуют другие соединения, содержащие связь C=C, например N-метилмалеимид, хлормалеиновый ангидрид, фумаровая кислота, акрилонитрил и т. д. Активность этих соединений тем выше, чем меньше электронная плотность двойных свя-

зей мономера. Мономеры с повышенной электронной плотностью (стирол, аллиловый спирт) при термическом воздействии не реагируют с каучуком.

Продукты взаимодействия натурального каучука с малеиновым ангидридом нетермопластичны, плохо растворяются в обычных растворителях, но сохраняют способность к вальцеванию, каландрованию и шприцеванию. Они вулканизуются серой, а получаемые вулканизаты отличаются эластичностью, высоким сопротивлением старению и многократным деформациям. Ненаполненные резины из немодифицированного натурального каучука и каучука, присоединившего 8% малеинового ангидрида, имеют такие свойства:

	Каучук немодифицированный	Каучук с 8% малеинового ангидрида
Напряжение при удлинении 300%, МПа	2,0	12,0
Прочность при растяжении, МПа	25,0	22,5
Относительное удлинение, %	750	630
Твердость по ТМ-2	38	57
Сопротивление утомлению, циклы	$27 \cdot 10^2$	$32 \cdot 10^6$
Падение прочности после старения по Гиру при 70 °С, %	50	2

Продукты взаимодействия с малеиновым ангидридом вулканизуются также оксидами металлов, дитиолами и диаминами. В этом случае результатом сшивания является взаимодействие указанных соединений с функциональными группами присоединенного к каучуку малеинового ангидрида.

7.4.3. Реакция с хлорноватистой кислотой и надкислотами

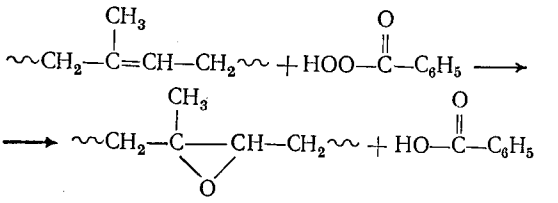
Хлорноватистая кислота присоединяется к олефинам по двойной связи с образованием хлоргидратов гликолей по схеме:

$$RCH{=}CH{-}R + HOCl \longrightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{RCH}}{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}R$$

Для каучука эта реакция является более сложной. Наряду с присоединением по двойной связи хлора и гидроксильных групп наблюдается замещение водорода на хлор и окислительная деструкция полимера. Направление реакции зависит от среды: при $pH > 10$ преобладает деструкция полимера; при $pH < 5$ доминирует реакция присоединения; в нейтральной среде протекают оба процесса. В результате реакции образуются продукты с переменным содержанием хлора общей формулы $(C_5H_xOCl_y)_n$. При содержании хлора около 66% вещество является смолоподобным и растворимым в хлорированных углеводородах. Наиболее удобным приемом получения гипохлорида каучука является смешение водного раствора хлорноватистой кислоты с латексом или с раство-

ром каучука в хлороформе на холоду. Реакцию можно использовать для модификации поверхности изделий из эластомеров, так как продукт ее является хорошим адгезивом для крепления резины к металлу.

Взаимодействие полиизопрена с надбензойной кислотой приводит к образованию эпоксидных групп в макромолекулах [28]:



Двойные связи реагируют постепенно с уменьшающейся во времени скоростью, так как эпоксидные группы снижают реакционную способность соседних двойных связей (так называемый «эффект соседа», часто наблюдаемый в реакциях высокомолекулярных соединений с низкомолекулярными реагентами). На это указывает структура получающегося эпоксиполиизопрена (33% эпоксидирования), в котором, по данным ЯМР, эпоксидные группы расположены главным образом между непрореагировавшими двойными связями.

Продукты эпоксидирования обладают повышенной адгезионной способностью к металлам и другим полярным поверхностям.

7.5. ГИДРИРОВАНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

Впервые гидрирование каучука было осуществлено независимо друг от друга Пуммерером и Штаудингером в 1922 г. В обоих экспериментах катализатором служила платиновая чернь и получался насыщенный продукт. Гидрирование протекает с высокой скоростью и при использовании в качестве катализатора металлического никеля при 260—270 °С и 3,0 МПа. В таких условиях, однако, наблюдается частичная циклизация: несмотря на то что в результате реакции образуется насыщенный продукт, количество поглощенного водорода меньше теоретического.

В зависимости от условий процесса изменяются число гидрированных двойных связей и вероятность циклизации, поэтому получающиеся гидрированные каучуки (или гидрокаучуки) обладают различными физическими свойствами. Как правило, процесс циклизации тем заметнее, чем выше температура гидрирования. При низких температурах (не более 100 °С) и высоких давлениях водорода (до 10 МПа) циклизации не наблюдается, и получаются высокомолекулярные гидрированные эластомеры, которые по вязкости растворов не отличаются от исходного каучука. Высокомолекулярные гидрокаучуки проявляют эластические свойства при более высоких температурах, чем исходный натуральный каучук.

По своей структуре они представляют собой чередующийся (альтернантный) сополимер этилена и пропилена с равным содержанием звеньев обоих мономеров. В настоящее время получают синтетические каучуки такого типа (например, альтернантный сополимер бутадиена и пропилена), обладающие целым рядом ценных свойств и в отличие от гидрированного полиизопрена способные вулканизоваться обычными методами серной вулканизации.

В продуктах гидрирования исчезают различия в свойствах натурального каучука и гуттаперчи. Так, гидрокаучук имеет плотность 858,5 кг/м^3 и показатель преломления $n^{16}_D = 1{,}4768$, а для гидрогуттаперчи эти характеристики равны 859,5 кг/м^3 и $n^{16}_D = 1{,}4770$. Этот факт был использован для доказательства того, что натуральный каучук и гуттаперча являются пространственными изомерами. Действительно, насыщение двойной связи устраняет различия между *цис-* и *транс*-изомерами звеньев 1,4 вследствие свободы вращения вокруг ординарной связи.

Гидрирование синтетических полидиенов исследовали Якубчик с сотрудниками [27, 40]. Гидрирование *цис*-1,4-полиизопрена (каучука СКИ-3) подчиняется тем же закономерностям, что и гидрирование натурального каучука. Близки получаемые гидрокаучуки и по свойствам. При гидрировании полибутадиена насыщение двойных связей в боковых винильных группах происходит быстрее, чем двойных связей главных цепей (1,4-звеньев). При гидрировании *цис*-1,4-полибутадиена (примерно 95 *цис*-1,4-звеньев) на платиновом катализаторе скорость присоединения водорода по мере течения реакции падает, что объясняется увеличением жесткости молекулярной цепи по мере насыщения двойных связей и превращения полибутадиена в полиэтилен.

Неоднородность гидрированных продуктов можно объяснить гетерогенным характером реакции. Поскольку катализатор не растворяется в реакционной среде, скорость реакции определяется среди прочих факторов также скоростями сорбции двойных связей на катализаторе и десорбции гидрированных мономерных звеньев. Увеличение жесткости гидрированных участков молекулярных цепей полибутадиена затрудняет десорбцию макромолекул. При этом те из них, которые оказались вблизи катализатора, быстро гидрируются полностью, а молекулы в растворе гидрируются очень слабо.

Другой причиной неоднородности гидрокаучуков может быть ассоциация молекул эластомера в растворе, вследствие чего молекулы, находящиеся внутри ассоциата, гидрируются медленнее наружных. Есть основания предполагать, что в присутствии растворимого катализатора (например, растворимых катализаторов Циглера) гидрокаучук будет более однородным.

С увеличением степени насыщения гидрированного натурального каучука и синтетического *цис*-1,4-полиизопрена повышается температура стеклования. При насыщении 40% двойных связей температура стеклования возрастает от —72 до —65 °С. Гидрокаучуки

обладают большей способностью к кристаллизации. Наиболее заметно увеличение кристаллизуемости при гидрировании 1,4-полибутадиенов, структура которых после гидрирования не отличается от структуры полиэтилена. Последний является частично кристаллическим материалом с температурой размягчения 100—130 °С.

Техническое применение гидрированных каучуков сравнительно ограничено вследствие трудностей их получения. Гидрополиизопрен, например, используется в качестве добавки, повышающей вязкость смазочных масел; гидрополибутадиен — для получения клеевых композиций, обеспечивающих высокую прочность связи (до 10 МПа) при склеивании полиэтилена с латунью и резиной. Бутадиен-стирольный каучук, гидрированный на никелевом катализаторе до остаточной непредельности 81%, идет на изготовление пленок, труб и различных формовых изделий, обладающих высокими электроизоляционными свойствами и низкой температурой стеклования.

7.6. ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ ЧЕРЕЗ РЕАКЦИИ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Основные закономерности процессов привитой сополимеризации описаны в ч. I. Среди реакций модификации эластомеров этим путем следует указать нашедший практическое применение процесс получения привитых сополимеров натурального каучука и производных метакриловой кислоты. Сополимеризация может протекать в растворе и в массе каучука, набухшего в мономере. Наиболее удобной является сополимеризация в латексе. Наряду с привитым полимером в небольшом количестве получается гомополимер метилметакрилата. Молекулярная масса привитых цепей сравнима с молекулярной массой обычного гомополимера метилметакрилата и равна $(1—5) \cdot 10^5$. Сополимер выделяют обычными приемами коагуляции латекса.

В настоящее время выпускается несколько типов привитого натурального каучука (марки «гевеяплас») с различным содержанием метилметакрилата.

Увеличение количества привитого полиметилметакрилата повышает жесткость и твердость натурального каучука без существенного снижения прочности его вулканизатов, что видно из приводимых данных:

Содержание метилметакрилата, %	0	5	10	15
Напряжение при удлинении 300%, МПА	1,2	1,5	2,0	4,2
Твердость по ТМ-2	31	35	48	55
Прочность при растяжении, МПа	31	28	28	24

Основное отличие этих каучуков состоит в том, что они хорошо обрабатываются на вальцах и формуются, а вулканизаты обладают повышенными динамическими свойствами и сопротивлением

истиранию. Наличие в молекуле «гевеяплас» жестких линейных участков полиметилметакрилата обеспечивает эффект усиления вулканизата.

Материалы на основе таких привитых каучуков являются хорошими адгезивами для крепления пластиков друг к другу или резине. Они также улучшают сопротивление эластомера световому и тепловому старению, не говоря уже о большей стойкости к действию углеводородных растворителей. Материалы типа «гевеяплас» применяют также для изготовления различных трубок с уменьшенной толщиной стенок, импрегнирования материалов в обувной промышленности, при изготовлении ковров и др.

Аналогичным образом получается модифицированный латекс, содержащий в полимере около 5% стирола. Он применяется для изготовления губчатой резины с меньшей плотностью по сравнению с резиной из натурального латекса.

В СССР разработан способ получения сополимеров [46] путем прививки стирола к отработанной резине. Он состоит в нагревании отработанной протекторной резины, набухшей в стироле (регенерата). Процесс активируется предварительной обработкой резиновой крошки озоном, вследствие чего в резине образуются активные пероксидные группировки, инициирующие полимеризацию стирола.

Глава 8

РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ЦИКЛИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ

При действии некоторых физических и химических агентов можно изменять свойства эластомеров при сохранении элементного состава. Такие изменения относятся к категории изомерных превращений. Они могут быть вызваны направленным химическим воздействием с целью получения продуктов с желаемыми свойствами. Изомерные превращения проявляются и как побочные реакции в процессах переработки эластомеров, например при вулканизации, а также при эксплуатации изделий, и играют важную роль при их старении и утомлении [13].

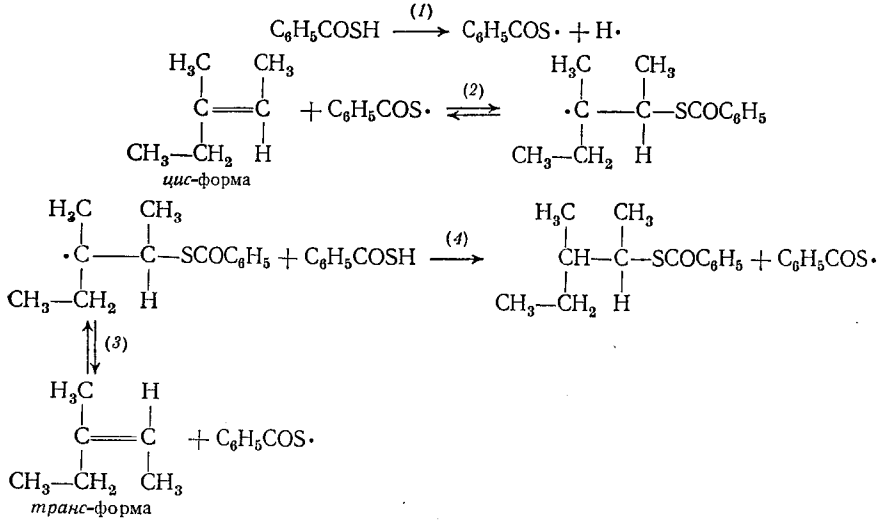
Изомерные превращения характерны для ненасыщенных эластомеров и могут быть следствием *цис-транс*-изомерии эластомеров, содержащих мономерные звенья в положении 1,4, перемещения двойных связей в структуре эластомеров и циклизации эластомеров.

8.1. *ЦИС-ТРАНС*-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЗА СЧЕТ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

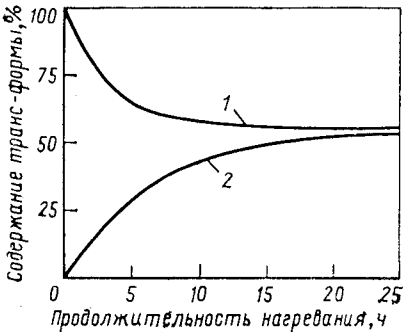
Двойные связи в звеньях 1,4 молекул полимера могут находиться в *цис-* или *транс*-форме, что и проявляется в различиях физических и некоторых химических свойств эластомеров. Так,

кристаллиты *цис*-1,4-полиизопрена плавятся при температуре около 28 °С, а плотность этого каучука при 20 °С равна 920 кг/м³. У *транс*-1,4-полиизопрена гуттаперчи температура плавления β- и α-модификаций равна соответственно 65 и 56 °С, а плотность составляет 945—955 кг/м³. У синтетических изопренового и бутадиенового каучуков, содержащих разные количества *цис*- и *транс*-структуры, наблюдается подобное различие.

Возможность *цис-транс*-изомеризации у двойных связей установлена для ряда низкомолекулярных соединений. Для выявления особенностей изомеризации каучука изучалась изомеризация 3-метилпентена-2, моделирующего мономерное звено в полиизопрене, в присутствии тиобензойной кислоты. Реакция имеет радикальный характер и протекает по следующей схеме:



Тиоацильный радикал $C_6H_5COS\cdot$ присоединяется в результате разрыва двойной связи (реакция *2*), а вследствие свободы вращения вокруг ординарной связи возможно изменение положения заместителей друг относительно друга. Связь тиобензойного радикала с олефином непрочная и легко разрывается. При этом регенерируется 3-метилпентен-2 как *цис*-(реакция *2*), так и в *транс*-форме (реакция *3*). Кроме того, возможна стабилизация присоединенной кислоты в результате реакции свободного радикала с другой молекулой тиокислоты (реакция *4*). Если скорость реакции *3* больше скорости реакции *4*, то будет осуществляться преимущественно реакция изомеризации. Степень изомеризации зависит от термодинамических условий процесса. Так как реакции *2* и *3* обратимы, то при некоторой температуре достигается равновесное соотношение между *цис*- и *транс*-формами независимо от строения исходного вещества.



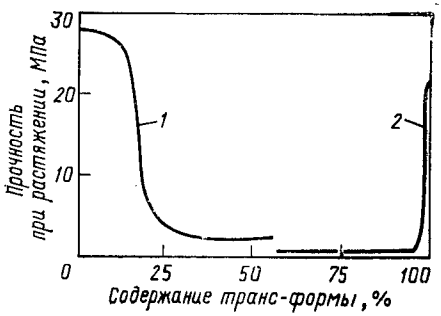


Рис. 8.1. Изомеризация гуттаперчи (*1*) и натурального каучука (*2*) при 140 °С под действием SO_2.

Рис. 8.2. Зависимость прочности при растяжении ненаполненных вулканизатов изомеризованного натурального каучука (*1*) и гуттаперчи (*2*) от соединения *транс*-формы.

Аналогичное явление наблюдается при нагревании полиизопрена в атмосфере диоксида серы. При 140 °С через 20—30 мин получается продукт с равновесным соотношением *цис*- и *транс*-структуры, равным 43 : 57 (рис. 8.1). Изменение структуры определялось по изменению интенсивности полос 1145 и 1125 $см^{-1}$ в ИК-спектре полимера.

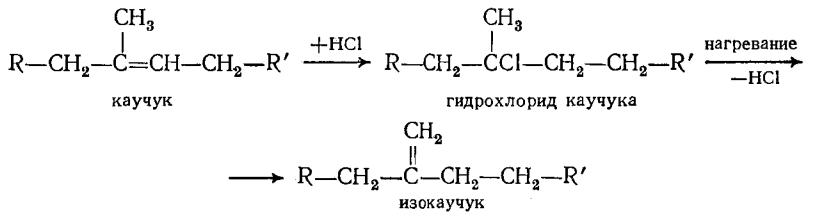
Для изомеризации полиизопрена и полибутадиена сухой каучук обрабатывают на вальцах в присутствии тиокислот и дисульфидов, например дибензтиазилдисульфида, или облучают растворы каучука ультрафиолетовыми лучами в присутствии SO_2.

Изомеризация сильно влияет на такое свойство эластомера, как кристаллизация. Если натуральный каучук, содержащий 98% *цис*-формы, при —26 °С кристаллизуется в течение 2 ч, то после изомеризации при содержании 6% *транс*-формы он кристаллизуется в сотни раз медленнее. Вулканизат такого частично изомеризованного каучука сохраняет эластичность при низких температурах в десятки раз дольше, чем вулканизат того же состава из исходного каучука. В связи с этим изомеризация используется при получении специального сорта натурального каучука, устойчивого против нежелательной кристаллизации. Для этого каучук обрабатывают в двухвалковом смесителе в течение нескольких минут при 170 °С с бутадиенсульфоном. Другой производственный способ получения некристаллизующегося каучука состоит в нагревании натурального латекса с тиобензойной кислотой.

Так как прочность эластомера связана с его способностью к кристаллизации, то изомеризация влияет и на прочность каучука и его вулканизатов. Изомеризация, затрудняя кристаллизацию, тем самым понижает прочность эластомера (рис. 8.2). Эластомеры, содержащие только *цис*-1,4- или *транс*-1,4-структуры, обладают наибольшей прочностью.

Изомеризация имеет место при серной вулканизации бутадиенового каучука и является одной из причин падения прочности вулканизата, наблюдающейся за оптимумом вулканизации (см. часть III). Есть основание считать, что структура изопренового и бутадиенового каучуков, получаемых на комплексных катализаторах, в некоторой степени зависит от вторичных процессов изомеризации полимерных цепей.

Примером изомеризации, объясняемой перемещением двойных связей, может служить получение изомерного каучука нагреванием гидрохлорида каучука в вакууме или с органическими основаниями. При этом от гидрохлорида каучука отщепляется хлорид водорода и получается продукт того же состава и непредельности, что и исходный каучук. Однако характер ИК-спектров, а также данные по озонированию указывают на то, что двойная связь перемещается с образованием винилиденовой группировки:



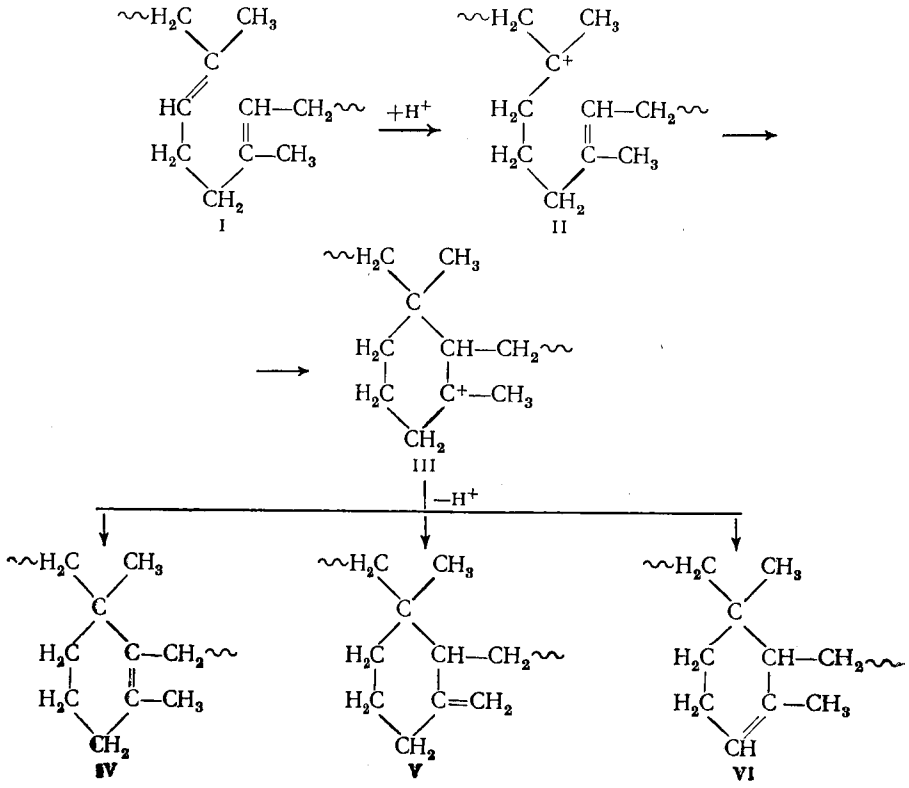
Процесс изомеризации захватывает только часть мономерных группировок.

Изомеризация за счет перемещения двойных связей наблюдается также в радикальных реакциях отщепления от водорода α-метиленовой группы, происходящих при окислении, вулканизации и т. д. [13].

8.2. ЦИКЛИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Циклизация диеновых эластомеров протекает под действием протонных и апротонных кислот: H_2SO_4, HCl, H_3PO_4 $SnCl_4$, $TiCl_4$ и др. [13]. В процессе циклизации в цепи образуются шестичленные кольца, содержащие двойную связь в новом положении. В результате циклизации жесткость цепи значительно увеличивается, и при известной глубине реакции циклокаучуки утрачивают эластичность и становятся твердыми порошкообразными, а в расплавленном состоянии — смолообразными продуктами. Строение циклокаучуков зависит от структуры исходного эластомера, а также от катализатора и условий циклизации. Циклизация часто сопутствует другим химическим превращениям эластомеров, таким, как хлорирование, гидрохлорирование и т. д. Процесс циклизации имеет большое техническое значение, поскольку позволяет получать производные эластомеров с ценным комплексом свойств.

Циклизация является ионной реакцией и протекает через стадию образования карбониевого иона, возникающего вследствие присоединения к двойной связи протона катализатора:

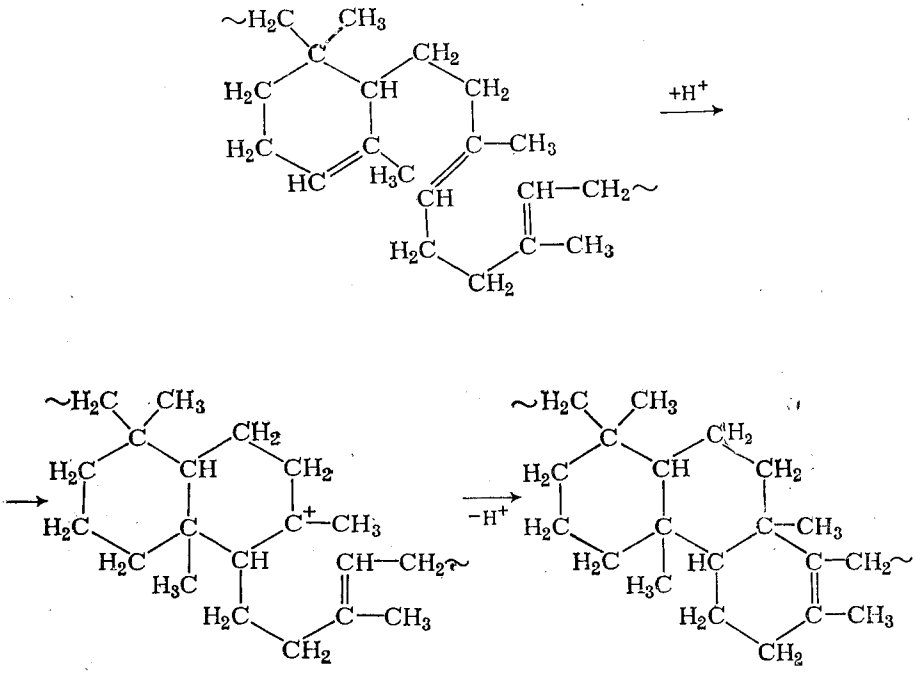


Карбониевый ион поляризует соседнюю двойную связь с образованием псевдоциклоструктуры (II), затем возникает циклический карбониевый ион (III). Стабилизация цикла осуществляется путем депротонизации и возникновения двойной связи в цикле в трех возможных положениях — IV, V и VI.

Стадия присоединения протона является необратимой, так как скорость образования цикла из карбониевого иона больше скорости депротонизации. Вследствие этого процессы *цис-транс*-изомеризации под действием большинства катализаторов циклизации не имеют места.

Образующиеся на первых стадиях циклизации моноциклические структуры мало влияют на подвижность соседних линейных участков макромолекулы. Поэтому циклокаучуки малой глубины циклизации, т. е. с большим числом сохранившихся двойных связей, сохраняют эластичность. Высокая подвижность сегментов циклокаучука на ранней стадии циклизации показана методом

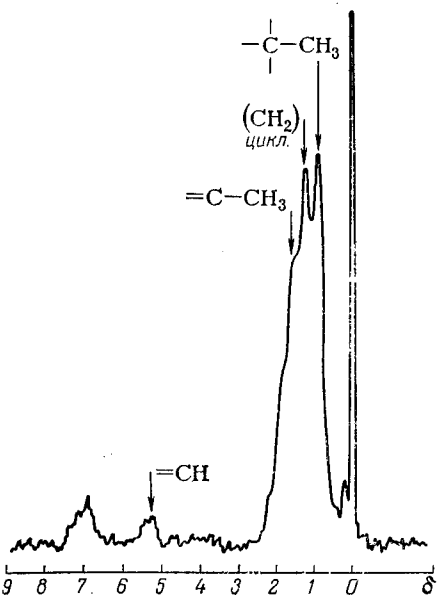
ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Пример спектра ЯМР приведен на рис. 8.3. Линия ЯМР на первой стадии узкая и по форме близка к линии исходного натурального каучука [14]. При большой глубине циклизации линия ЯМР усложняется и состоит из широкой и узкой компонент. Такая форма характерна для систем, в которых имеются два типа протонов, различающихся по степени подвижности. Широкая линия соответствует протонам с меньшей подвижностью, т. е. протонам циклических участков, узкая — протонам с большей подвижностью, т. е. протонам линейных участков цепи. Ширина линии быстро возрастает с увеличением степени циклизации. Это указывает на переход от моноциклических структур к полициклическим, который протекает по механизму активации двойной связи в цикле и последующей реакцией карбониевого иона с соседним линейным участком макромолекулы, принявшим благоприятную для циклизации конфигурацию:



Циклизация сопровождается уменьшением общей ненасыщенности. Кинетика циклизации натурального каучука по расходу двойных связей представлена на рис. 8.4.

Таким образом, молекулы циклокаучука состоят из отдельных шестичленных циклов или полициклических блоков, разделенных линейными участками цепи.

Рис. 8.3. Спектр ЯМР циклокаучука.



Важнейшими структурными характеристиками циклокаучуков являются непредельность и степень цикличности, т. е. число шестичленных циклов в полициклическом блоке. Естественно, что степень цикличности — величина усредненная, поскольку реакция циклизации протекает статистически. Число циклов в блоке можно определять экспериментально — по сегментной молекулярной массе. Анализ показывает, что число циклов в блоке циклокаучука, полученного в присутствии $TiCl_4$, равно 2, а полученного под действием фосфорного ангидрида в растворе фенола, составляет в среднем 2—3. Причем это число возрастает со временем циклизации.

Процесс циклизации наиболее интенсивно протекает у полиизопрена, поскольку метилированная двойная связь легче присоединяет протон. Синтетический *цис*-1,4-полиизопрен циклизуется подобно натуральному каучуку и дает продукты аналогичного строения. *Транс*-1,4-полиизопрен циклизуется с большей скоростью, чем натуральный каучук. Полибутадиен и бутадиен-стирольный каучук образуют циклокаучук в более жестких условиях, чем полиизопрен. Из метилкаучука (поли-2,3-диметилбутадиена) получаются исключительно моноциклические структуры, так как две метильные группы создают стерические затруднения для образования полициклов.

Свойства циклокаучуков изменяются в широких диапазонах в зависимости от типа эластомера, каталитической системы и условий циклизации. Очищенные циклокаучуки, полученные из натурального каучука, представляют собой белые порошки, а в расплавленном состоянии — смолы янтарного цвета. Они растворимы в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, сероуглероде, бензине и скипидаре, причем при большой концентрации (до 25%) образуют маловязкие растворы. Температура плавления и размягчения циклокаучуков меняется в широких пределах от комнатной до 140 °С; плотность и показатель преломления циклокаучуков значительно выше, чем у исходного эластомера ($d^{16}_4 = 992$ и $n^{17}_D = 1{,}5387$).

Циклополимеры лестничного строения, получаемые циклополимеризацией сопряженных диенов, в отдельных случаях являются

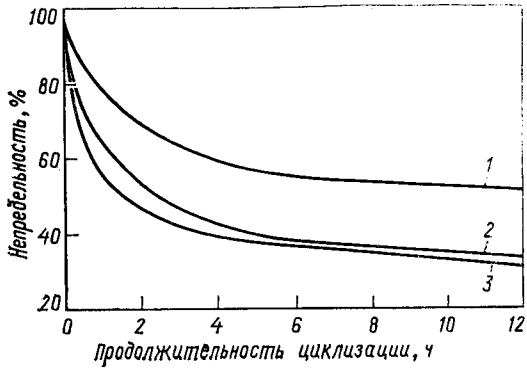


Рис. 8.4. Кинетика циклизации натурального каучука в смеси ксилол — фенол под действием P_2O_5 при различных температурах (непредельность определялась реакцией с надбензойной кислотой):
1 — 80 °С; *2* — 100 °С; *3* — 140 °С.

нерастворимыми вследствие реакции поперечного сшивания. Они обладают высокой термоокислительной стойкостью. Циклизованный 3,4-полиизопрен представляет собой белый плавкий порошок, растворимый в различных растворителях, включая углеводороды, тетрагидрофуран и сероуглерод. Его среднечисловая молекулярная масса $4 \cdot 10^4$, плотность 960—970 кг/м^3 и температура размягчения 140 °С. Прессованием или отливкой из раствора из него можно приготовить прозрачные и гибкие пленки, прочность которых достигает 21 МПа.

Циклизация каучуков используется при производстве ряда продуктов из эластомеров с новым комплексом свойств. Синтез технических циклокаучуков осуществляется циклизацией в массе, растворе или латексе. Циклокаучуки типа «термопрен» получают действием сульфокислот; применяют их для крепления резины к металлу [13].

С помощью галогенидов металлов (например, $TiCl_4$) производят циклокаучуки, известные под названием «плиоформ», — растворимые в бензоле вещества, пластичные при температуре около 100 °С.

Циклизацией полиизопренов в среде фенола действием P_2O_5 при высокой температуре (180 °С) синтезируют отечественный циклокаучук, а также циклокаучуки типа «альпекс» и «синтекс». Вследствие процесса деструкции такой циклокаучук имеет низкую молекулярную массу (3000—4000) и непредельность 25—30% [13]. Эта разновидность циклокаучука употребляется для изготовления быстросохнущих типографских красок для цветной печати и химически стойких покрытий.

При циклизации в латексе под действием серной кислоты получается циклокаучук, представляющий собой порошок кремового цвета; он обладает термопластическими свойствами и используется в качестве наполнителя для светлых подошвенных резин, сообщая последним высокую износостойкость, твердость и повышенные модули.

Почти все виды циклокаучуков вследствие высокой химической стойкости применяются в качестве связующих для лакокрасочных, антикоррозионных и электроизоляционных покрытий.

Глава 9

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Химические реакции, рассмотренные выше, позволяют широко изменять и модифицировать свойства эластомеров. Однако в результате ряда химических реакций, связанных в основном с распадом молекулярных цепей, резко ухудшаются свойства эластомеров. Это такие реакции, как, например, деструкция эластомеров, которая протекает под воздействием тепла, света, излучений высоких энергий, механических напряжений, кислорода, озона и других окислительных агентов. У некоторых эластомеров при действии окислительных агентов возможно излишне глубокое сшивание их макромолекул, приводящее к появлению хрупкости, повышенной жесткости, что также снижает работоспособность готовых изделий. Все подобные нежелательные изменения структуры эластомеров, в результате которых ухудшаются эксплуатационные характеристики изделий, обычно объединяют общим термином старение эластомеров.

Кислород, контакт с которым имеется практически у всех изделий из эластомеров, является одним из основных химических агентов, вызывающих старение полимеров. Взаимодействие эластомеров с кислородом называется реакциями окисления. Окисление может активироваться разными факторами: тепловым воздействием (термоокислительное старение), солнечным светом или излучениями различной природы (световое, радиационное старение), солями металлов переменной валентности (отравление эластомеров этими солями), механическими воздействиями (утомление). Распад макромолекул эластомеров может протекать также под действием озона (озонное и атмосферное старение).

В реальных условиях работы изделий из полимеров (особенно эластомеров) перечисленные выше, а также многие другие факторы, действуют одновременно и сильно усложняют изучение этих явлений и разработку эффективных мер защиты эластомеров от комплекса вредных воздействий на них.

Химические реакции окисления эластомеров во многом схожи с соответствующими реакциями окисления низкомолекулярных углеводородов. На основе теории цепных реакций в химии, развитой академиком Н. Н. Семеновым, разработаны теории окисления полимеров, в том числе и эластомеров. Большой вклад в развитие представлений о механизме окисления полимеров и разработку мер защиты их от вредных окислительных воздействий внесли работы советских ученых — Н. М. Эмануэля, А. Н. Баха, М. Б. Неймана, А. С. Кузьминского и др. В настоящее время установлено, что окисление полимеров и, в частности, эластомеров протекает по механизму цепных свободнорадикальных реакций с вырожденным разветвлением [2, 4, 13, 18, 19, 20, 26, 27, 33, 36].

Наряду с присоединением кислорода происходит отщепление летучих продуктов окисления: диоксида углерода, формальдегида,

муравьиной кислоты, воды и пероксида водорода. В нелетучих продуктах окисления натурального каучука содержатся пероксидные, гидропероксидные, эпоксидные, гидроксильные, карбонильные и эфирные группы. Аналогичные по составу летучие и нелетучие соединения были найдены при окислении других эластомеров. Состав продуктов взаимодействия с кислородом зависит от вида эластомера, условий процесса и глубины превращения.

9.1. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Кинетика присоединения кислорода к каучуку обычно описывается S-образной кривой, характерной для автокаталитических процессов, пример которой приведен на рис. 9.1 [2]. Изучение кинетики и анализ продуктов реакции на различных стадиях окисления позволяют рассматривать взаимодействие эластомеров с молекулярным кислородом как радикальный цепной процесс с «вырожденным разветвлением» в соответствии с теорией Н. Н. Семенова [18, 19, 20]. Согласно этой теории процессы, протекающие при окислении эластомеров, в общем виде можно представить следующей схемой:

инициирование, состоящее в образовании радикалов

$$\begin{gathered} RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + HOO\cdot \\ 2RH + O_2 \longrightarrow 2R\cdot + H_2O_2 \end{gathered} \qquad (1)$$

развитие реакционной цепи

$$R\cdot + O_2 \xrightarrow{k_1} ROO\cdot \qquad (2)$$

$$ROO\cdot + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R\cdot \qquad (3)$$

вырожденное разветвление цепи

$$ROOH \xrightarrow{k_3} RO\cdot + HO\cdot \qquad (4)$$

$$ROOH + RH \longrightarrow RO\cdot + R\cdot + H_2O \qquad (5)$$

$$2ROOH \longrightarrow ROO\cdot + RO\cdot + H_2O \qquad (6)$$

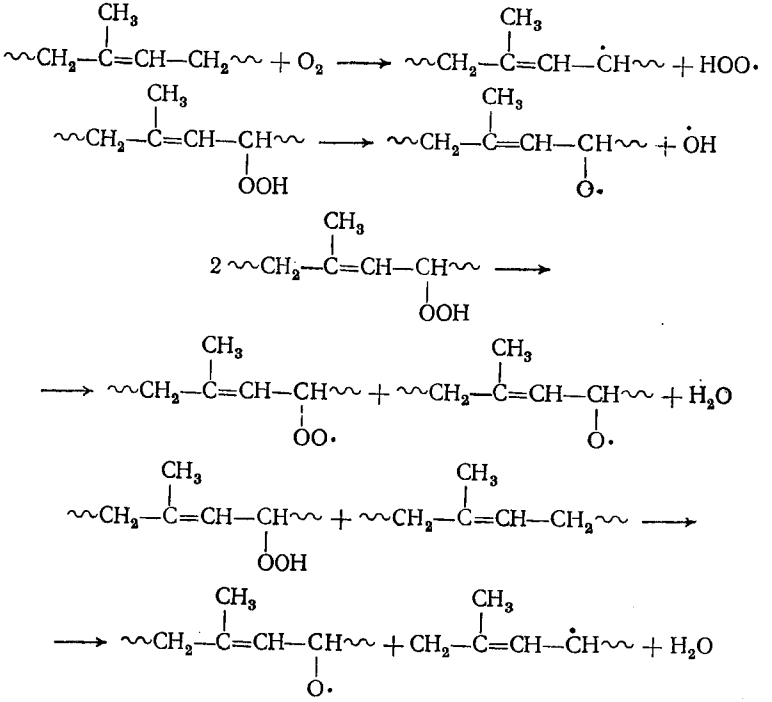
обрыв цепи

$$2R\cdot \xrightarrow{k_4} R{-}R \qquad (7)$$

$$2ROO\cdot \xrightarrow{k_5} ROOR + O_2 \qquad (8)$$

$$R\cdot + ROO\cdot \xrightarrow{k_6} ROOR \qquad (9)$$

При окислении, например, полиизопрена образуются следующие свободные радикалы и продукты их распада:



Инициирование сводится к образованию радикалов R· в результате распада молекулярных цепей эластомера при воздействии различных видов энергии (тепловой, световой, механической и др.). Распад пероксидов и гидропероксидов, накапливающихся в эластомере в процессе получения и предварительной обработки, сопровождается также образованием радикалов RO· и ROO·.

Развитие реакционной цепи происходит в результате взаимодействия пероксидного радикала ROO· (реакция *2*) с молекулой эластомера (реакция *3*). Пероксидный радикал стабилизуется, отрывая подвижный водород от другой молекулы эластомера. При этом вновь появляется радикал полимера, способный взаимодейство-

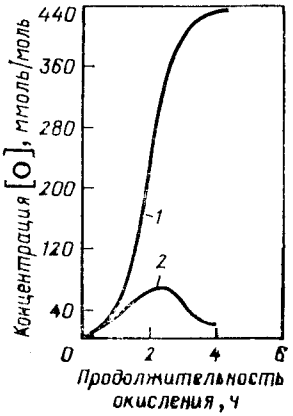


Рис. 9.1. Кинетика поглощения кислорода $[O]_{св}$ (*1*) и образования пероксидов $[O]_{п}$ (*2*) при окислении натрийбутадиенового каучука при 100 °С.

вать с молекулой кислорода. В макромолекулах диеновых полимеров подвижным является водород α-метиленовой группы звеньев 1,4 или водород при третичном атоме углерода звеньев 1,2. В случае насыщенных эластомеров подвижность водорода уменьшается в следующем ряду: $CH > CH_2 > CH_3$.

Вырожденно-разветвленный характер окисления объясняется тем, что образующийся по реакции *3* гидропероксид ROOH нестабилен и распадается с образованием новых свободных радикалов RO•, HO•, R•, ROO• (реакции *4—6*). Они также способны отрывать водород от молекул эластомера и возбуждать дополнительные вторичные цепи окисления, например:

$$RO\cdot + RH \longrightarrow ROH + R\cdot$$
$$HO\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + H_2O$$

В результате скорость процесса резко возрастает (явление автокатализа).

Скорость распада гидропероксидов определяется их структурой и условиями окисления. При малых концентрациях гидропероксидов и относительно высокой температуре окисления распад идет как мономолекулярная реакция (реакция *4*). Если их концентрация велика, то протекает бимолекулярный распад (реакция *6*). В конденсированной фазе в полимерах распад гидропероксида протекает в соответствии с реакцией *5*.

Обрыв реакционной цепи приводит к взаимодействию радикалов друг с другом (в результате рекомбинации или диспропорционирования) и образованию неактивных веществ (реакции *7—9*).

Наблюдаются также и другие процессы, осложняющие механизм окисления. Так, возможна изомеризация пероксидного радикала с образованием альдегидов как первичных продуктов окисления [36, 38], особенно заметная при повышенных температурах.

Приведенная схема удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Промежуточное возникновение гидропероксида подтверждается данными ИК-спектроскопии, а также спектров ЭПР промежуточных продуктов окисления. Согласуется с представленной схемой элементарных реакций и S-образный характер кривой поглощения кислорода и тот факт, что кривая накопления пероксидов проходит через максимум.

Окисление в твердой фазе осложняется условиями диффузии кислорода в эластомер, а также различной реакционной способностью микрообластей эластомеров разной молекулярной упорядоченности.

9.2. КАТАЛИЗАТОРЫ И ИНГИБИТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ

Для цепных реакций характерно сильное влияние веществ, способных как ускорять (ускорители или катализаторы), так и замедлять их (ингибиторы).

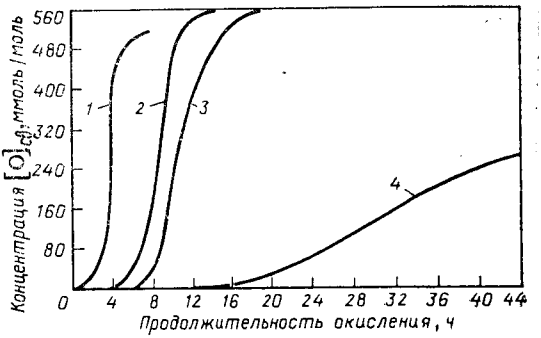


Рис. 9.2. Кинетика окисления натурального каучука при 120 °С в присутствии 1,5 *(1)*, 1,0 *(2)*, 0,5% *(3)* стеарата железа и без него *(4)*.

Катализаторы окисления. В процессе окисления эластомеров наиболее активными ускорителями являются соли металлов переменной валентности (Fe, Co, Mn, Cu и др.). На рис. 9.2 приведены кинетические кривые, показывающие ускоряющее действие стеарата железа на окисление полиизопрена [2].

Активность катализатора зависит от его растворимости в эластомере и от структуры последнего. Соли жирных и смоляных кислот растворимы в углеводородных полимерах и поэтому являются гораздо более активными катализаторами, чем нерастворимые оксиды того же металла. Диеновые эластомеры с двойными связями в главных цепях более подвержены окислительной деструкции в присутствии катализаторов по сравнению с 1,2-полидиенами. Растворимые соли Fe, Co, Mn и Cu являются ядами, их каталитическое влияние на окисление натурального каучука сказывается уже при содержании $1 \cdot (10^{-3}—10^{-4})$ %.

Каталитическое действие соединений металлов связано с их способностью активно разлагать гидропероксиды на радикалы:

$$ROOH + Fe^{3+} \longrightarrow ROO\cdot + Fe^{2+} + H^+$$

$$ROOH + Fe^{2+} \longrightarrow RO\cdot + Fe^{3+} + OH^-$$

Возможны и другие реакции каталитического действия металлов, вплоть до отрыва подвижного водорода молекулы эластомера, например:

$$RH + Co^{3+} \longrightarrow R\cdot + H^+ + Co^{2+}$$

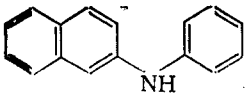
Каталитическое действие металлов переменной валентности можно подавить введением в реакционную смесь веществ, которые образуют с металлами нерастворимые и неактивные соединения, например, типа комплексов: соли дитиокарбаминовой кислоты образуют стабильные недиссоциирующие на ионы комплексы с медью и тем самым подавляют ее действие в качестве катализатора окисления.

Катализаторами окисления являются также органические соединения, способные образовывать радикалы, реагирующие с эластомером, например дисульфиды, меркаптаны и т. д. На практике часто применяют трихлортиофенол, который, как полагают, легко окисляется молекулярным кислородом, ускоряющим окисление эластомера.

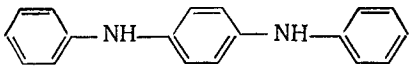
Ингибиторы окисления. В соответствии с рассмотренным выше механизмом взаимодействия кислорода с эластомерами окисление можно ингибировать двумя способами: во-первых, путем обрыва цепного процесса в результате реакции радикалов эластомера с антиоксидантом и, во-вторых, путем предупреждения процессов, ведущих к образованию инициирующих окисление радикалов. Этого достигают, вводя в каучук поглотители света, антирады, дезактиваторы металлов, антиоксиданты, разрушающие гидропероксиды без образования свободных радикалов, и другие добавки. Совместное применение двух антиоксидантов часто обусловливает взаимоусиливающее действие (явление синергизма).

Среди антиоксидантов, обрывающих цепи, наиболее эффективными являются ароматические амины и замещенные фенолы. Ниже приведены антиоксиданты этого типа, широко распространенные в промышленности:

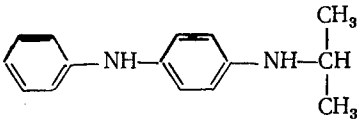
Фенил-β-нафтиламин (неозон Д)



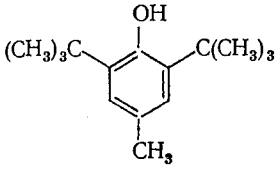
N,N′-Дифенил-*п*-фенилендиамин (нонокс, диафен ФФ)



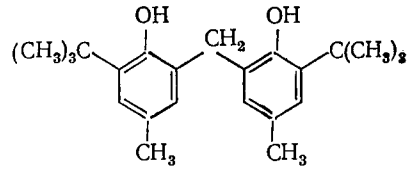
N-Фенил-N′-изопропил-*п*-фенилендиамин (антиоксидант 4010 NA, диафен ФП)



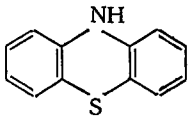
2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол, алкофен БП)



2,2′-Метилен-бис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) (НГ-2246, антиоксидант 2246)



Тиодифениламин (фентиазин)



На рис. 9.3 представлены кинетические кривые окисления натрийбутадиенового каучука в присутствии антиоксидантов [2]. Эффективность действия антиоксидантов различна: она зависит не

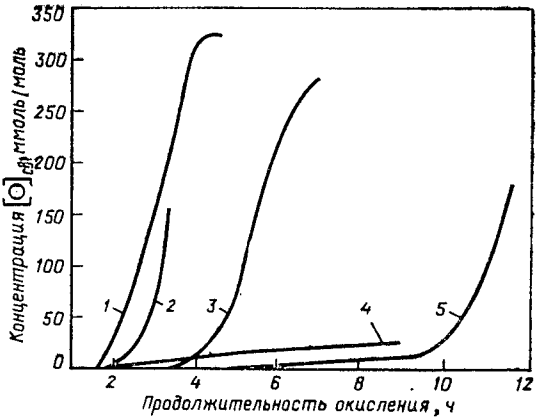


Рис. 9.3. Кинетика окисления при 100 °С натрийбутадиенового каучука, содержащего 0,5% антиоксиданта:

1 — дифенилэтилендиамин; *2* — 4,4′-диаминодифенилметан; *3* — дифенилпиперазин; *4* — 4,4′-диоксидифенил; *5* — гидрохинон.

только от их химического строения, но также от вида эластомера и температуры реакции. Ингибитор расходуется в процессе окисления, причем часть его присоединяется к эластомеру. Реакции, протекающие в присутствии ингибитора InH, можно представить схемой:

$$ROO\cdot + InH \xrightarrow{1} ROOH + In\cdot$$

$$R\cdot + InH \xrightarrow{2} In\cdot + RH$$

$$ROO\cdot + In\cdot \xrightarrow{3} \text{Молекулярные продукты}$$

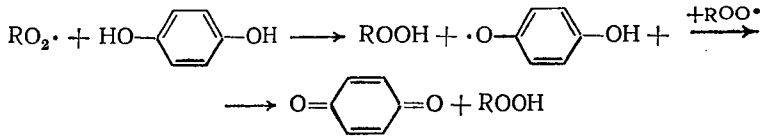
$$R\cdot + In\cdot \xrightarrow{4} RIn$$

$$In\cdot + In\cdot \xrightarrow{5} In{-}In$$

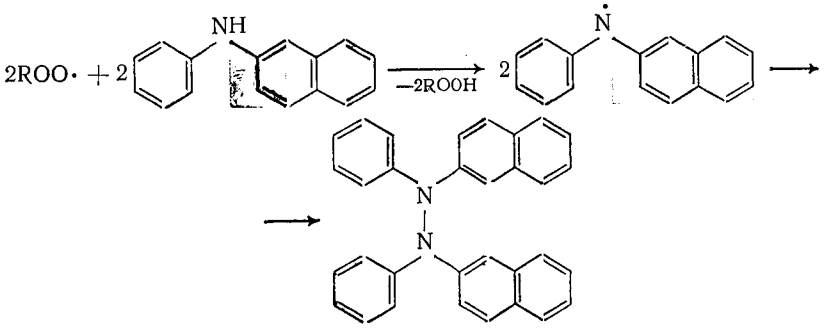
Действие ароматических аминов и замещенных фенолов сводится к обрыву реакционной цепи окисления в результате взаимодействия с пероксирадикалами по реакции *1*, в результате которой снижается концентрация пероксидных радикалов и замедляется окисление. Для того чтобы эта реакция успешно конкурировала с реакцией продолжения цепи

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$$

энергия связи In—H должна быть меньше энергии связи R—H в эластомере. Радикал In• неактивен и не в состоянии реагировать с молекулой эластомера (отрывая водород). Возможны различные способы дезактивации радикала In•, например в результате рекомбинации (реакция *5*). При использовании гидрохинона рекомбинации радикалов антиоксиданта не происходит,, но возникает хинон по схеме:



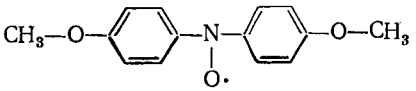
Механизм действия аминных антиоксидантов был изучен на примере стабилизации бутадиен-стирольного каучука фенил-β-нафтиламином. Судя по исчезновению в инфракрасном спектре поглощения неозона Д полос в области, характерной для связи NH, и появлению β,β′-динафтилдифенилгидразина, реакция стабилизации протекает следующим образом:



Наряду с этим нельзя исключить возможность участия радикалов ингибитора в инициировании окислительных цепей. Эффективность действия фенил-β-нафтиламина при увеличении концентрации проходит через максимум. Уменьшение ингибирующего действия антиоксидантов при высокой их концентрации можно объяснить непосредственным окислением ингибитора:

$$InH + O_2 \longrightarrow In\cdot + HOO\cdot$$
$$HOO\cdot + RH \longrightarrow H_2O_2 + R\cdot$$

В последнее время в качестве ингибиторов, не способных возбуждать цепь окисления, предлагаются стабильные азотоксидные радикалы типа [36]:



которые эффективно задерживают окисление. Сюда же относятся соединения с системами сопряжения, где электроны делокализованы и свободно перемещаются по всей молекуле. Азотоксидные радикалы обрывают окислительную цепь реакций, дезактивируя радикалы ROO• или R•. Их применение рационально для полимеров, не содержащих подвижных атомов водорода в макромолекулах (типа полиформальдегида или полиамидов). Для эластомеров с подвижным атомом водорода в макромолекуле азотоксидные радикалы могут отрывать этот водород и инициировать цепной процесс окисления.

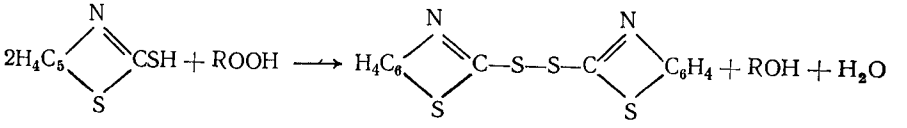
Описанный механизм ингибирования не применим для соединений, не содержащих в молекулах подвижный водород. Например, для третичных аминов (N-диметиланилин и N,N′-тетраметил-*п*-фе-

нилендиамин) характерно образование комплекса ингибитора и пероксирадикала с последующим быстрым взаимодействием этого комплекса со вторым пероксирадикалом.

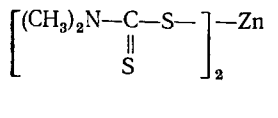
Антиоксиданты, обрывающие цепи, не предотвращают полностью окисления, поскольку при реакции с пероксирадикалами образуются гидропероксиды полимеров. Последние являются основным источником свободных радикалов при окислении полимеров, поэтому для защиты эластомеров от кислорода приобретают большое значение вещества, разлагающие гидропероксиды с образованием стабильных молекулярных соединений, т. е. антиоксиданты превентивного действия. К ним относятся меркаптаны, сульфиды, дитиофосфаты, дитиокарбаматы.

При взаимодействии сульфидов и меркаптанов, например, с гидроксидами образуются стабильные молекулярные соединения по реакции:

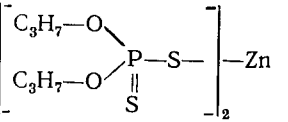
$$RSR + ROOH \longrightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{RSR} + ROH$$



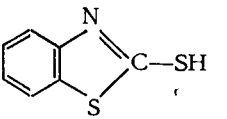
Ниже приведены типичные представители стабилизаторов превентивного действия:



диметилдитиокарбамат цинка



диизопропилдитиофосфат цинка



2-меркаптобензтиазол

Сравнительное защитное действие дитиокарбаматов разных металлов видно из рис. 9.4 [45].

С целью устранения таких недостатков, как летучесть и плохая совместимость антиоксидантов с полимером, в последнее время начинают применять полимерные стабилизаторы или же вводят фрагменты стабилизаторов в цепь полимера при его получении либо в результате модификации.

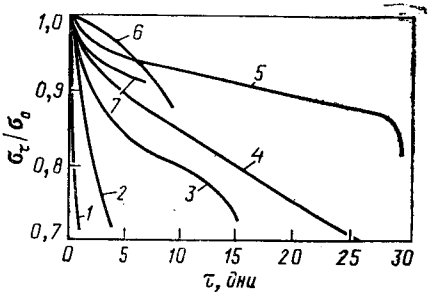


Рис. 9.4. Рост сопротивления старению пероксидных вулканизатов натурального каучука (по падению напряжения при 100 °С) в присутствии дитиокарбаматов металлов (0,01 моль на 1 г вулканизата) [45]:

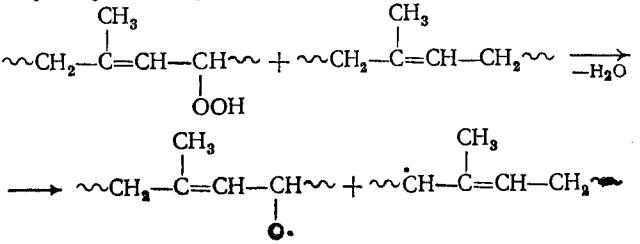
1 — без добавки; *2* — аминный антиоксидант; *3* — *7* — диэтилдитиокарбаматы цинка *(3)*, никеля *(4)*, кадмия *(5)*, меди *(6)*, свинца *(7)*.

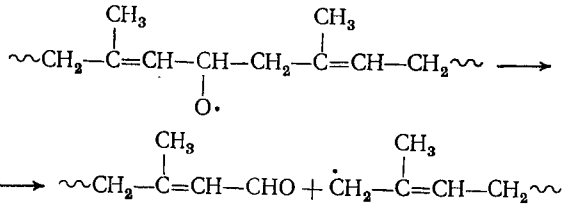
9.3. СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ

Характер окисления эластомеров определяется их структурой. Скорость процесса зависит от наличия в молекулах двойных связей, так как с их числом связано число α-метиленовых, метильных и метиновых групп, содержащих подвижный водород. По мере возрастания скорости и увеличения степени окисления эластомеры располагаются в ряд: полисилоксан<полиэфиры<бутилкаучук< <тиоколы<бутадиен-нитрильный каучук<полихлоропрен < бутадиен-стирольный каучук<полибутадиен<полиизопрен [19].

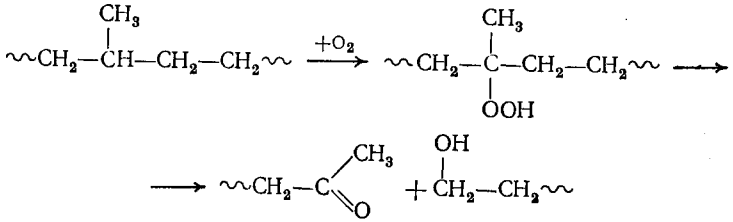
На скорость окисления влияет также положение двойных связей (звенья 1,4 окисляются быстрее, чем звенья 1, 2) и наличие заместителей у двойных связей. Электронодонорные заместители (CH_3, CH_3O) благоприятствуют процессу окисления, электроноакцепторные (Cl, CN) задерживают его. Так, скорость окисления натурального каучука гораздо выше, чем у бутадиен-нитрильного и хлоропренового. Эластомеры, содержащие в цепи электроноакцепторные группы, заметно окисляются только при повышенных температурах (до 300 °С). При этом наряду с поглощением кислорода наблюдается отщепление этих групп в виде низкомолекулярных веществ, например в виде хлорида водорода у хлоропренового каучука. Количество выделяющегося HCl в первом приближении находится в линейной зависимости от количества присоединенного кислорода. Существенный интерес представляет поведение фтор- и силоксановых каучуков при высоких температурах. В последних при температурах свыше 200 °С в присутствии кислорода происходит окисление и отщепление метильных групп с образованием метана и формальдегида, сопровождающееся сшиванием полимера, а также разрушением основных цепей с образованием циклических полидиметилсилоксанов. Эти процессы сильно ускоряются в присутствии кислых и щелочных добавок, в частности, выделяющийся формальдегид является катализатором окисления. При старении фторкаучуков при 250—300 °С на воздухе происходит окисление метиленовых групп цепи и отщепление галогенводородов, сопровождающееся образованием новых двойных связей —CH=CF—, а также сопряженных двойных связей.

Основной причиной структурных изменений эластомеров при окислении являются процессы распада и сшивания молекулярных цепей. Для полиизопрена, построенного из 1,4-*цис*-звеньев предполагают следующую общую схему процесса распада:





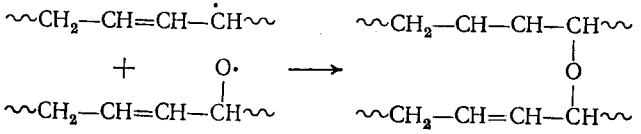
У эластомеров, в мономерных звеньях которых содержится третичный атом углерода, связанный с нуклеофильным заместителем, распад происходит по схеме

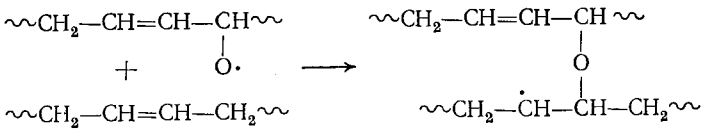


В результате подобных процессов возникают макромолекулы меньшей молекулярной массы с концевыми кислородсодержащими группами. Распад может продолжаться вплоть до соединений, эквивалентных мономерным группам (левулиновый альдегид для натурального каучука или янтарная кислота для полихлоропрена).

Эффективность деструкции, оцениваемая отношением числа разрывов цепи к количеству поглощенного кислорода, находится в прямой зависимости от температуры окисления и не зависит от присутствия в системе инициаторов или ингибиторов окисления. Так, при 100 °С на пять-десять атомов прореагировавшего кислорода приходится один акт распада молекулярной цепи. Когда молекулярная масса эластомера высокая, каждый акт распада приводит к резкому ее изменению, а следовательно, и изменению физических свойств эластомера. Так, прочность при растяжении вулканизатов из натурального каучука снижается вдвое при присоединении к его макромолекулам в процессе окисления всего 0,5% кислорода.

Наряду с распадом макромолекул при окислении наблюдается образование циклических структур, и соединение (сшивание) молекул друг с другом. Последний процесс протекает при взаимодействии полимерного свободного радикала, пероксидных радикалов друг с другом или с двойными связями неизмененных макромолекул в результате реакций:





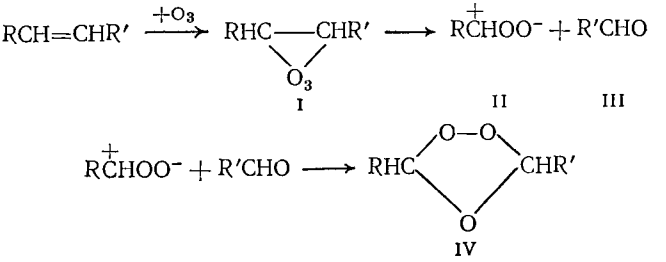
Возникающий при разрыве двойной связи новый свободный радикал может реагировать с кислородом, превращаясь в пероксидный радикал ROO• или образовывать новую поперечную связь, соединяясь со свободным радикалом другой макромолекулы или раскрывая ее двойную связь. Продуктом таких реакций является нерастворимая фракция эластомера.

Соотношение между актами распада и сшивания зависит от структуры эластомера и температуры реакции. В случае эластомеров, построенных из звеньев 1,4 с нуклеофильными заместителями, преобладают акты распада; для полибутадиенов и его сополимеров — сшивание вследствие указанной выше реакции передачи цепи. Для эластомеров, содержащих звенья 1,2, процесс сшивания выражен в еще большей степени. Для последних характерно то, что из-за наличия двойных связей в боковых группах деструкция не затрагивает главной цепи эластомера.

9.4. ДЕЙСТВИЕ ОЗОНА И ПЕРОКСИДОВ

Озон обладает повышенной активностью по сравнению с молекулярным кислородом, так как он легко диссоциирует с выделением атомарного кислорода. При взаимодействии с соединениями, содержащими двойные связи, уже при отрицательных температурах происходит энергичное присоединение его с образованием озонидов.

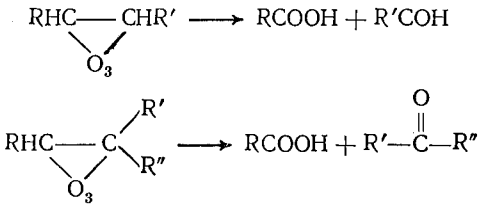
Согласно механизму, предложенному Криге, первичным промежуточным продуктом взаимодействия озона с непредельными соединениями является озонид [13], в котором сохраняется одна углерод-углеродная связь:



Первичный озонид (I) расщепляется с образованием биполярного иона (II) и карбонилсодержащего фрагмента (III). В массе полимера при отсутствии других соединений альдегидные группы карбонилсодержащего соединения взаимодействуют с биполярными ионами, образуя изоозониды (IV), которые являются довольно

стойкими соединениями. Структура изоозонида подтверждается наличием пероксидного кислорода, характером ультрафиолетового спектра и величиной парахора.

Первичный озонид разлагается при нагревании, при действии воды, спирта, пероксида водорода и других химических агентов с образованием кислот, альдегидов или кетонов в зависимости от структуры исходного эластомера:



По продуктам разложения можно судить о строении исходного эластомера. Метод озонирования был разработан Гарриесом еще в 20-е годы и успешно применен для анализа натурального и ряда синтетических каучуков.

Обработку озоном можно применять с целью введения в эластомеры пероксидных группировок, которые затем действуют как инициирующие центры при получении привитых полимеров. Так, к обработанному озоном натуральному каучуку можно привить стирол, метилметакрилат и другие мономеры [46].

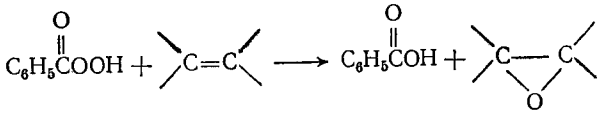
Взаимодействие эластомеров с озоном (содержание озона в атмосфере около 10^{-6}% об.) существенно ускоряет атмосферное старение резин, особенно тех, которые эксплуатируются в напряженном состоянии. Поверхность резиновых изделий быстро растрескивается, а прочность снижается.

Пероксиды активно действуют на эластомеры. Они вызывают процессы деструкции или сшивания эластомера (см. гл. 10). Эффективность реакций возрастает в присутствии таких катализаторов, как соли металлов переменной валентности, а также восстановителей, способных к образованию с пероксидами окислительно-восстановительной системы. Окислительное действие H_2O_2 проявляется, например, при введении его в натуральный латекс. Присутствующая в латексе сернистая кислота ускоряет распад пероксида водорода, вызывая окисление и деструкцию латекса, после коагуляции которого получается пластичный каучук, не требующий заводской пластикации.

Возникновение эпоксидных групп является основной реакцией начальной стадии взаимодействия ненасыщенных эластомеров с H_2O_2. Затем происходит раскрытие эпоксидного кольца с появлением гидроксильных групп, изомеризация с образованием карбонильных групп, распад и сшивание молекулярных цепей. Интенсивность этих процессов зависит от температуры реакции, кислотности среды, наличия катализаторов и характера растворителя.

В присутствии молекулярного кислорода радикалы пероксидов могут являться инициаторами окисления.

Надкислоты, например надбензойная кислота, отщепляют активный кислород и в определенных условиях приводят к количественному превращению двойных связей в каучуке с образованием эпоксидных групп:



На этой реакции основан качественный и количественный анализ каучука для определения двойных связей.

9.5. ОКИСЛЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКСИДОВ АЗОТА И ПРОИЗВОДНЫХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Взаимодействие натурального каучука с оксидами азота известно давно, однако изучено недостаточно и не получило практического применения. При пропускании через растворы каучука оксидов азота NO_2 или N_2O_3 образуется желтый осадок — нестойкий продукт, содержащий приблизительно по одной молекуле оксида на изопентеновую группу. Реакция всегда сопровождается окислением и деструкцией каучука с одновременным восстановлением присоединенных нитрогрупп. Из раствора выделяются вещества разного состава с разнообразными физическими свойствами.

С каучуком активно взаимодействуют различные нитропроизводные — карбамиднитрат, пиридиннитрат, нитрат олова и другие азотсодержащие соединения [29]. Взаимодействие происходит уже при смешении на вальцах. При повышении температуры (более 60 °С) становится заметным распад продуктов нитрования, хотя присоединение азота к каучуку идет с большей скоростью.

Нитрование оксидами азота характеризуется отрицательной энергией активации. При взаимодействии с азотной кислотой и другими нитрующими агентами происходит деструкция полидиенов. Нитрованные каучуки содержат нитрогруппы, карбонильные, карбоксильные и гидроксильные группы, а также циклические структуры. Как правило, они являются твердыми порошкообразными веществами. Полифункциональные нитроолигомеры вызывают сшивание каучуков при нагревании, приводя к повышению прочности наполненных резин. Они могут употребляться как добавки в смеси при изготовлении лаковых и грунтовых покрытий для повышения ударопрочности полистирола и поливинилхлорида, дополнительные стабилизаторы латексов, как ингибиторы коррозии металлов.

Следует указать, что окисление эластомеров иногда проводят целенаправленно для получения новых, технически ценных полимерных продуктов. Большой интерес представляет окисление не-

насыщенных эластомеров пероксидами (пероксидом водорода, бензоила и др.), надкислотами (надуксусной, надбензойной и др.). Реакцию направляют так, чтобы преобладающим было превращение двойных связей макромолекулы эластомера в эпоксидные группы. По типу основных образующихся кислородных групп процесс носит название эпоксидирования.

Подобный процесс наблюдается и при действии молекулярного кислорода, если реакцию проводить в среде ароматических растворителей в присутствии органических кислот в качестве катализаторов. При взаимодействии кислорода с растворителем и катализатором вначале образуются пероксид и надкислота, под действием которых и происходит эпоксидирование эластомера.

Жидкие низкомолекулярные каучуки окисляют непосредственным нагреванием смеси каучука и окислительного агента. Высокомолекулярные каучуки эпоксидируются в виде растворов; в последнее время проводятся опыты по окислению каучука в виде латекса. В качестве примера можно привести окисление натрийбутадиенового каучука для получения лаковых покрытий [24], применяемых для резиновой обуви и других деформируемых изделий.

Свойства продуктов окисления изменяются в широких пределах в зависимости от типа исходного каучука и условий реакции.

Наличие в окисленных эпоксидированных каучуках кислородсодержащих функциональных групп (гидроксильной, карбоксильной или карбонильной) и одновременно двойных связей обусловливает возможность их сшивания (вулканизации) с помощью обыкновенных серных вулканизующих систем, а также таких веществ, как полиамины, полимеркаптаны, оксиды металлов, фенолоальдегидные олигомеры и т. д. Такие эластомеры употребляются в качестве пленкообразующих адгезивов, усилителей различных олигомеров, электроизоляционных материалов, модификаторов каучука и т. д.

* * *

В приведенном обзоре освещены далеко не все экспериментально установленные химические реакции эластомеров. Некоторые из них мало изучены, и механизм их неясен.

Одним из главных направлений использования химических превращений полидиеновых эластомеров по-прежнему остается вулканизация, подробное описание которой дано в части III. Однако с расширением областей применения эластомеров возрастает значение описанных выше химических превращений. Это прежде всего химическая модификация макромолекул при взаимодействии с азотсодержащими соединениями и двухатомными фенолами, а также галогенирование, гидрохлорирование, циклизация, присоединение соединений с кратными связями. Особенно остро проблема хи-

мической модификации эластомеров встает в связи с применением синтетического полиизопрена, насыщенных и малоненасыщенных эластомеров (сополимеры этилена, пропилена и диенов, бутилкаучуки и др.), которые чаще всего используются в смесях с высоконенасыщенными эластомерами (полиизопреном, полибутадиеном и их сополимерами). Химическая модификация позволяет улучшить совулканизуемость малоненасыщенных и насыщенных каучуков с полидиенами и повысить таким образом качество изделий из полимерных композиций. Число практически используемых химических превращений эластомеров с увеличением производства как натурального, так и особенно синтетических каучуков будет и дальше расти.

Особое положение, как и прежде, занимает проблема защиты эластомеров от окислительных и других вредных химических воздействий с целью максимально возможного увеличения срока службы изделий на их основе. Большое значение здесь имеет выбор новых эффективных химических добавок, предотвращающих развитие цепного процесса окислительной деструкции.

Изучение химических превращений эластомеров приобретает все более важное значение. Помимо исследования химизма протекающих реакций необходимо обращать внимание на кинетические и топохимические особенности реакций низкомолекулярных веществ в эластомерной матрице, взаимодействия модифицированных макромолекул друг с другом и с неизмененными макромолекулами в массе эластомеров, исследование поверхностных реакций и их отличий от реакций в массе, влияние диффузионных явлений на скорость и характер химических реакций эластомеров и др. Изложенное указывает на высокую динамичность учения о химических превращениях эластомеров, которое открывает широкие возможности улучшения качества резиновых изделий на основе существующих типов синтетических каучуков.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Догадкин Б. А. и др.* — Коллоид. ж., 1957, т. 19, с. 188.
2. *Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С.* Окисление каучуков и резин. М., Госхимиздат, 1957. 319 с.
3. *Туторский И. А., Новиков С. В., Догадкин Б. А.* — Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 1844, 2163.
4. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. А. С. Кузьминского. М., Химия, 1966, с. 39—48.
5. *Донцов А. А., Новицкая С. П., Догадкин Б. А.* — Высокомол. соед., 1969, сер. А, т. 11, с. 2630—2635.
6. *Журков С. Н., Регель В. Р., Сапфирова Т. П.* — Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 1092.
7. *Догадкин Б. А., Кулезнев В. Н., Тарасова З. Н.* — Коллоид. ж., 1958, т. 20, № 5, с. 674—675.
8. *Туторский И. А., Потапов Е. Э., Шварц А. Г.* Модификация резин соединениями двухатомных фенолов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 84 с.
9. *Чарлсби А.* Ядерные излучения и полимеры. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1962. 522 с.

10. *Бовей Ф.* Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. Пер. с англ./Под ред. Ю. С. Лазуркина. М., Издатинлит, 1959. 285.
11. Радиационная химия макромолекул. Пер. с англ./Под ред. Э. Э. Финкеля. М., Атомиздат, 1978. 328 с.
12. *Тарасова З. Н. и др.* — Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 1204.
13. Химические реакции полимеров. Пер. с англ./Под ред. З. А. Роговина. М., Мир, 1967, т. 1, 503 с.; т. 2, 536 с.
14. *Туторский И. А., Слоним И. Я., Урман Я. Г. и др.* — ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 674.
15. *Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н.* Фторкаучуки и резины на их основе. М., Химия, 1966. 235 с.
16. *Беляцкая О. Н., Горбачев Ю. Г., Гуль В. В.* — Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 1645.
17. *Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П.* Хлорированные полимеры. М., Химия, 1979. 232 с.
18. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. М. Б. Неймана. М., Наука, 1964. 332 с.
19. *Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н.* Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М., Химия, 1980. 264 с.
20. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
21. *Бениска И. и др.* — Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 835.
22. *Shelton J. R.* — Rubb. Chem. Technol., 1957, vol. 30, p. 125; *Shelton J. R., McDonel E. M.* — J. Polymer Sci., 1958, vol. 32, p. 75.
23. *Потапов Е. Э. и др.* — Каучук и резина, 1976, № 1, с. 22—23; а. с. 268641, 363711 (СССР).
24. *Догадкин Б. А., Сандомирский Д. М., Расшивалина К. И.* — Хим. пром., 1959, № 5, с. 28.
25. *Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В.* Макромолекулярные реакции. М., Химия, 1977. 256 с.
26. *Хувинк Р., Ставерман А.* Химия и технология полимеров. Пер. с нем. М., Химия, 1966. Т. II, ч. 2, 1123 с.
27. *Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П.* Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., Химия, 1976. 368 с.
28. *Туторский И. А., Ходжаева И. Д., Догадкин Б. А.* — Высокомол. соед., 1974, сер. А, т. 16, с. 157—168.
29. *Младенов И. и др.* — Высокомол. соед., 1970, т. 12, № 4, с. 264; Каучук и резина, 1973, № 9, с. 26; J. Appl. Polymer Sci., 1971, vol. 15, p. 251.
30. *Barnard D., Daves K., Mente P. G.* — In: Paper on International Rubber Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 1975.
31. *Daves K., Rowley R. J.* — In: Paper on International Rubber Conference, Brighton, England, 1977.
32. *Baker C. S. L., Barnard D., Porter M.* — J. Rubb. Chem. Technol., 1970, vol. 43, p. 501; J. Rubb. Res. Inst. Malaysia, 1969, vol. 22, N 3, p. 317—330; *Porter M.* — Plast. a. Rubb. Mater. a. Appl., 1978, vol. 2, p. 32—36.
33. Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, т. 1, 1972, 1224 с.; т. 2, 1974, 1032 с.; т. 3, 1977, 1151 с.
34. *Барамбойм Н. К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1978. 384 с.
35. *Платэ Н. А.* — В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., Наука, 1968, с. 250—275.
36. *Нейман М. Б.* — В кн.: Прогресс полимерной химии/Под ред. В. В. Коршака. М., Наука, 1969, с. 396—442.

37. Успехи химии и физики полимеров. М., Химия, 1970. 448 с.
38. Синтез и модификация полимеров. М., Наука, 1976. 231 с.
39. Труды Международной конференции по каучуку и резине (Москва, ноябрь 1969 г.). М., Химия, 1971. 616 с.
40. Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова. Л., Химия, 1976. 752 с.
41. *Соболев В. М., Бородина И. В.* Промышленные синтетические каучуки. М., Химия, 1977. 392 с.
42. *Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопян Н. С.* Межцепной обмен в полимерах. М., Химия, 1975. 240 с.
43. *Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., Наука, 1979. 248 с.
44. *Туторский И. А.* — В кн.: Новое в технологии резины. М., Мир, 1968, с. 9—32.
45. Natural Rubber Producers Research Association. Annual Report for 1965.
46. *Догадкин Б. А. и др.* — Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 729.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ И СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ

Глава 10

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

10.1. НАЗНАЧЕНИЕ ПРОЦЕССА И ОСНОВНЫЕ АГЕНТЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Вулканизация — технологический процесс превращения пластичных каучука или «сырой» резиновой смеси в эластичную резину — материал, обладающий в достаточно широкой температурной области в основном высокоэластическими свойствами и необходимыми эксплуатационными характеристиками.

Если каучук недостаточно пластичен, то в производственном процессе его прежде всего подвергают пластикации, что облегчает или делает возможным проведение операций смешения (изготовления резиновых смесей), шприцевания, каландрования, экструзии, растворения и др. После того как пластичной резиновой смеси придана необходимая форма, ее подвергают вулканизации. В процессе вулканизации форма фиксируется и изделие приобретает необходимые механические свойства: прочность, эластичность, твердость, сопротивление раздиру и т. д.

С химической точки зрения вулканизация представляет собой образование из цепных макромолекул каучука трехмерной пространственной сетки. Обычно этот процесс — сшивание происходит за счет возникновения редких ковалентных химических связей между макромолекулами под действием специального агента вулканизации. Накопленный к настоящему времени опыт показывает, что создать единый агент вулканизации невозможно. Это связано как с сильным различием молекулярного строения применяемых каучуков, так и с чрезвычайным многообразием условий эксплуатации резиновых изделий (высокие и низкие температуры, агрессивные среды, вакуум и высокое давление, радиационные воздействия и т. д.).

Среди различных методов создания резиновых изделий наилучшим образом отвечающих требованиям эксплуатации [1], важное значение имеет правильный выбор агента вулканизации, так как при переходе от одного метода вулканизации к другому можно в широких пределах менять свойства резин на основе одного и того же каучука. Серноускорительные вулканизующие системы позволяют получать резины с хорошими динамическими свойствами при умеренной теплостойкости; под действием пероксидов по-

лучают резины с повышенными теплостойкостью и сопротивлением к перестройке сетки при сжатии в условиях повышенных температур. Для вулканизатов с алкилфенолоформальдегидными олигомерами характерна высокая стойкость к перегретому пару. Радиационные, пероксидные и тиурамные вулканизаты отличаются улучшенными диэлектрическими характеристиками, что важно при создании резин, например, для изоляции кабелей. Методы вулканизации, разработанные для диеновых каучуков общего назначения, непригодны для тепломасломорозостойких каучуков специального назначения (силоксановые и фторкаучуки, хлоропреновые, акрилатные, эпихлоргидриновые и др.).

При выборе агента вулканизации необходимо учитывать также приемлемый способ ее проведения. Ряд изделий вулканизуется при комнатной, а другие при высоких (140—200 °С) температурах; при вулканизации резиновые заготовки контактируют с металлом, паром, горячей водой и расплавами неорганических солей.

Вулканизующую систему часто корректируют в зависимости от условий приготовления и обработки резиновой смеси. Например, поскольку при изготовлении резиновой смеси в резиносмесителе развивается температура 120—130 °С, при такой температуре нельзя применять вещества, взаимодействующие с каучуком при комнатной температуре, тогда как для вулканизации в горячей воде непригодны системы, активные при высоких температурах.

Широкое разнообразие каучуков и способов вулканизации привело к разработке и промышленному использованию большого числа агентов вулканизации, относящихся к различным классам органических соединений. Основным агентом вулканизации диеновых каучуков, например, являются серноускорительные системы. Кроме того, для вулканизации применяются органические пероксиды (без добавок или в комбинации с непредельными соединениями), органические полигалогениды и полисульфиды, алкилфенолоформальдегидные и эпоксидные олигомеры, диазосоединения и бисазоэфиры, хиноны и хинондиоксимы, нитрозосоединения и их производные, дитиолы и пр.

Эластомеры, содержащие в молекулярных цепях функциональные группы, вулканизуются с помощью соединений, реагирующих с этими группами (обычно по ионному механизму). Так, карбоксилатные каучуки могут вулканизоваться оксидами металлов и диаминами; винилпиридиновые каучуки — галогенпроизводными (бензилхлорид, бензтрихлорид), а уретановые — диизоцианатами.

Процесс вулканизации может быть осуществлен дейсвием активных излучений (радиационная вулканизация), а также нагревания (термовулканизация).

В последнее время показано, что эффект вулканизации достигается в результате соединения цепей каучука друг с другом не только ковалентными химическими, но также ионными, водородными, адсорбционными или даже обычными ван-дер-ваальсовыми

связями. Такое сшивание обратимо и характерно для термоэластопластов, эластичных иономеров и др.

При взаимодействии указанных выше агентов вулканизации с каучуками протекают разнообразные химические реакции, выяснение механизма которых имеет очевидное практическое значение. Поэтому химия процессов вулканизации разрабатывается интенсивнее и развивается быстрее, чем остальных химических превращений эластомеров. Благодаря этому закономерности химических реакций, протекающих при вулканизации, обычно рассматриваются отдельно, хотя по существу они являются разновидностями реакций модификации эластомеров (см. с. 135, 164).

10.2. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ КАУЧУКА ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

При вулканизации прежде всего изменяются физические и механические свойства, причем в большей степени заметно улучшение эластических свойств. Наиболее точной характеристикой степени эластичности является равновесный модуль эластичности (см. гл. 3). На практике часто измеряют величину напряжения при заданном удлинении вулканизата (например, 100, 200, 300%), определяемого при заданной скорости растяжения (например, 500 мм/мин). Эта величина пропорциональна числу сшивок в широком интервале значений, и ее используют для полуколичественной оценки степени вулканизации.

Возникновение химических связей между молекулярными цепями приводит к уменьшению остаточных деформаций и гистерезисных потерь эластомера. Чем выше эластичность, тем меньше остаточная деформация резины.

Температурная область эластичности в результате вулканизации расширяется благодаря повышению температуры размягчения (текучести) эластомера. Эластичность по отскоку повышается с одновременным снижением температуры минимального значения этой величины.

Вулканизация приводит и к увеличению прочности эластомера. Прочность при растяжении для резиновых смесей не превышает 1 МПа, а для резин достигает 25—35 МПа. Подавление пластических деформаций при вулканизации ограничивает предельную деформируемость материала. Это выражается, в частности, в уменьшении относительного удлинения при разрыве, которое для хороших вулканизатов в зависимости от типа каучука находится обычно в пределах 300—800%.

В значительной степени при вулканизации изменяются и другие механические и физические свойства, такие как твердость, сопротивление раздиру, истиранию и т. д. Многие свойства находятся в сложной зависимости от совокупности тех процессов, которые имеют место при вулканизации [2]. Например, плотность эластомера меняется как вследствие соединения молекулярных цепей химическими связями, так и в результате присоединения агента вулка-

низации, если последний отличается по плотности от эластомера. Как правило, плотность изменяется линейно с количеством вулканизующего агента, связанного с каучуком.

Вследствие соединения молекулярных цепей химическими (вулканизационными) связями каучук теряет способность к самопроизвольному растворению в растворителях, характерных для исходного невулканизованного каучука. После образования пространственной сетки вулканизат способен лишь к ограниченному набуханию. Равновесная степень набухания (Q_∞) уменьшается с увеличением концентрации поперечных химических связей. Для качественной характеристики степени вулканизации обычно принимается величина, обратная равновесной степени набухания, — $1/Q_\infty$.

В результате вулканизации изменяются влаго- и газопроницаемость, диэлектрическая проницаемость и коэффициент диэлектрических потерь, показатель преломления, теплопроводность, температура стеклования и другие свойства эластомера. При получении мягких (ненаполненных) резин, содержащих кроме каучука лишь вулканизующую систему, изменения этих свойств незначительны, поскольку они определяются в основном составом эластомера. Их изменение более заметно при введении ингредиентов резиновых смесей (наполнителей, мягчителей и т. д.), необходимых компонентов технических резин [2].

При вулканизации резко улучшаются динамические свойства материала, определяющие поведение резин при ударных, периодических или других переменных внешних механических воздействиях. Уровень этих свойств определяется динамическим модулем и модулем внутреннего трения. Работоспособность резины в условиях циклических механических деформаций характеризуется усталостной или динамической выносливостью, теплообразованием при многократном сжатии массивного образца, сопротивлением образованию трещин и т. д.

В результате химических реакций при вулканизации происходит не только соединение, но и изменение структуры цепей. Так, в диеновых каучуках при вулканизации наблюдаются процессы циклизации и изомеризации, перемещение двойных связей, внутримолекулярное присоединение вулканизующих агентов, окисление, деструкция и т. д. Конечно, эти процессы имеют подчиненное в сравнении со сшиванием значение, но тем не менее они часто влияют на механические свойства эластомера и их изменение при эксплуатации материала. Поэтому они также учитываются при изучении закономерностей процессов вулканизации.

10.3. СТРУКТУРА ИДЕАЛЬНОЙ СЕТКИ И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Разработка современных представлений о процессах вулканизации стала возможной после того, как было выяснено, что молекулы каучука являются гибкими линейными цепями большой

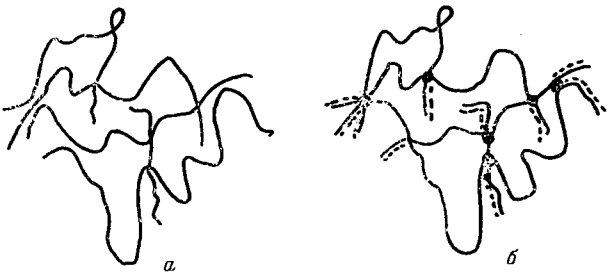


Рис. 10.1. Структура исходного (*а*) и сшитого (*б*) каучуков:
● — узлы сетки, (— — —) — концы цепей, не вошедшие в сетку.

длины. Основываясь на этом факте и в соответствии с теорией высокоэластичности [3], вулканизат рассматривается как совокупность гибких линейных цепей бесконечной длины со слабым межмолекулярным взаимодействием, соединенных редкими химическими связями, а вулканизация — как процесс образования этих связей за счет сшивания линейных макромолекул каучука (рис. 10.1). Поперечные связи (сшивки) расположены так редко, что между ними укладываются большие отрезки гибких цепных молекул, причем их присутствие не влияет на перегруппировки макромолекул под действием внешней нагрузки (т. е. не изменяет высокоэластических свойств эластомера). Сшивки ограничивают только необратимые перемещения цепных молекул, т. е. уменьшают текучесть (пластическую или остаточную деформацию). Если теперь допустить, что отрезки цепи между сшивками, образующие сетку (их называют активные цепи), имеют одинаковую плотную длину (или одинаковую молекулярную массу M_c), и принять, что в недеформированном состоянии расстояние между концами цепей определяется функцией Гаусса, а также сделать некоторые другие допущения, упрощающие расчет, то, суммируя энтропии отдельных цепей в исходном и в деформированном состоянии, по их разности можно найти работу деформации образца, а дифференцируя по удлинению функцию, определяющую работу деформации, найти зависимость между приложенным напряжением и деформацией образца. Такие вычисления, впервые сделанные Уоллом в 1942 г., привели к следующему выражению для простого растяжения редкой трехмерной сетки:

$$\sigma = \lambda f = G(\lambda^2 - 1/\lambda) \qquad (10.1)$$

где f — напряжение в расчете на исходное сечение; σ — то же в пересчете на истинное сечение; G — модуль сдвига; λ — отношение конечной длины образца к исходной.

Модуль сдвига связан с модулем растяжения E простым соотношением $G = {}^1/_3 E$, с другой стороны

$$G = NRT = \rho RT/M_c \qquad (10.2)$$

где N — число отрезков цепи между сшивками; M_c — молекулярная масса отрезка; ρ — плотность эластомера.

После соответствующей подстановки получаем

$$\sigma = \lambda f = RT\rho/M_c \cdot (\lambda^2 - 1/\lambda) \qquad (10.3)$$

Таким образом, в соответствии с этой теорией физические свойства вулканизата не зависят от химического строения цепей и узлов, а определяются только числом отрезков цепей $(1/M_c)$ или числом узлов в сетке. Результаты расчетов не зависят от выбора положения узлов в нерастянутом образце [4, с. 76], т. е. справедливы при любом произвольном положении поперечных связей и, следовательно, не зависят от строения каждой конкретной сетки.

При сопоставлении зависимостей напряжения от деформации, полученных экспериментально и теоретически, для реальных трехмерных сеток показано, что кривые σ—λ более или менее совпадают только на небольшом начальном участке, а затем расходятся. Значительное их расхождение наблюдается как при одноосном растяжении, так и для других видов деформаций. В связи с этим были предприняты попытки уточнить полученные теоретические зависимости.

Известно, что с уменьшением молекулярной массы каучука физико-механические свойства его вулканизатов ухудшаются при одинаковой густоте сетки. Поскольку реальная молекула не бесконечна, то она обязательно имеет концы в виде отрезков, не вошедших в сетку, но присоединенных к ней (так называемые неактивные цепи или свободные концы). Таких отрезков тем больше, чем больше молекул в данном объеме, т. е. чем меньше молекулярная масса макромолекул каучука. Поэтому необходимо выделять и вводить в рассмотрение «активную» часть сетки w_a, т. е. долю фактической сетки без свободных концов. Для линейных макромолекул она составляет

$$w_a = 1 - 2M_c/M_n$$

где M_n — молекулярная масса макромолекул сшиваемого каучука.

Сшивки, соединяющие разные участки одной и той же цепи, являются дефектами пространственной сетки, так как ничего не вносят в общую величину упругого противодействия сетки внешней нагрузке. С другой стороны, захлесты и перепутывание цепей могут тормозить перемещение отрезков цепи под действием внешней нагрузки и выполнять роль добавочного узла вулканизационной структуры. Эти дефекты Флори предложил учесть с помощью дополнительного коэффициента g, величина которого может меняться от 1 до 3.

Вводя эти поправки удается достаточно точно по равновесным свойствам (равновесному модулю и равновесной экстракции) определять параметры M_c и w_a. Схема участка тетрафункциональной сетки вместе с указанными дефектами приведена на рис. 10.2. В ней отражены не только активные и неактивные цепи, петли, захлесты и свободные концы, но и золь-фракция, включающая обычно макромолекулы сравнительно низкой молекулярной массы.

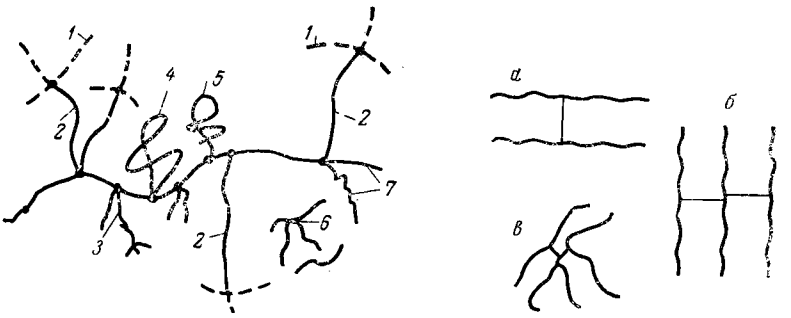


Рис. 10.2. Схема участка реальной тетрафункциональной сетки:
1 — бесконечные цепи; *2* — активные цепи; *3* — небольшие ответвления главной цепи макромолекулы; *4* — петли; *5* — неактивные цепи; *6* — золь-фракция.

Рис. 10.3. Поперечные связи тетрафункциональные (*а*) и гексафункциональные (*б* и *в*).

Число активных цепей, выходящих из узла, определяет его функциональность. Минимальное число таких цепей — 3. Обычно принимают, что сшивки тетрафункциональны, но существуют и полифункциональные сшивки (рис. 10.3). Предложена поправка, учитывающая изменение функциональности узла. Тем не менее, несмотря на все попытки полного согласования теоретической и экспериментальной зависимостей σ—λ до сих пор не получено. Сопоставление данных, полученных разными авторами, приводит к выводу, что для резин из разных каучуков они накладываются на теоретическую зависимость только до относительной деформации, равной 30% [5].

Следует отметить, что интервал кривой $\sigma - \lambda$, для которой справедлива статистическая обработка процесса деформации, расширяется, если условия деформации приближаются к равновесным. Когда деформация ведется в «идеально» равновесных условиях, совпадение теории с экспериментом наблюдается вплоть до $\lambda = 4 \div 5$. Если же условия деформации неравновесны (что обычно и имеет место), а за равновесную принимается длина образца, установившаяся под действием заданного напряжения в течение сравнительно небольшого промежутка времени, то применение классической теории при средних и больших λ себя не оправдывает.

Ограниченный характер выводов из «классической» статистической теории высокоэластичности для описания реальной сетки становится еще более очевидным, если учесть, что при больших растяжениях при описании кривой $\sigma - \lambda$ нельзя пользоваться гауссовой статистикой [3].

Тогда были предприняты попытки найти уравнения деформации трехмерных высокоэластических сеток, которые имеют феноменологический характер. Наибольшее распространение получило эмпирическое уравнение, предложенное Муни в 1940 г. и распространенное на область средних деформаций Ривлиным в 1948 г., которое хорошо описывает экспериментальные данные при $\lambda \leqslant 2$—3. Анализируя взаимосвязь напряжение — деформация для разных

типов деформаций с помощью простых допущений, Муни получил уравнение, имеющее для простого растяжения следующий вид

$$\sigma = 2C_1(\lambda^2 - 1/\lambda) + 2C_2(\lambda - 1/\lambda^2) \qquad (10.4)$$

где C_1 и C_2 — константы, характеризующие эластическое поведение каучука; σ — напряжение, отнесенное к истинному сечению образца.

При $C_2=0$ уравнение (10.4) приобретает вид уравнения (10.1) или (10.3) а $2C_1=G=\rho RT$. Отсюда делают вывод, что константа C_2 характеризует отклонения в поведении деформируемого образца от идеального, а константа C_1 является характеристикой степени сшивания вулканизата [6].

Проделанные многочисленные опыты свидетельствуют о том, что константа C_2 тем меньше, чем выше подвижность сегментов цепей в сетке при данной температуре, и она стремится к нулю при приближении условий деформации к равновесным. Так, в одинаковых условиях деформации для полисилоксановых сеток C_2 значительно меньше, чем для вулканизатов натурального каучука, а при деформации резин, набухших в низкомолекулярных растворителях, она равна нулю (в этих условиях значительно увеличивается подвижность сегментов и ускоряется достижение равновесия в деформируемом полимере).

Очевидная на первый взгляд возможность отождествить константу C_2 с отклонениями деформации реальной сетки от идеальной и получить количественный параметр для оценки этих отклонений (тем более важный, что практически все реальные процессы деформации эластомеров являются неравновесными) привела к интенсивному исследованию природы этой константы, закономерностей, связывающих ее с молекулярными и межмолекулярными параметрами трехмерных эластомерных сеток. Анализ накопленных к настоящему времени данных показывает [6], что константу C_2 нельзя рассматривать только как релаксационную характеристику, т. е. зависящую от условий деформации (скорости или температуры), и что она хотя бы частично отражает связь напряжения и деформации растянутой сетки в условиях эластического равновесия.

Попытки объяснить смысл и оценить величину константы C_2 привлечением как молекулярных параметров сетки, так и межмолекулярных взаимодействий не дают положительных результатов. Наиболее вероятным поэтому является предположение о связи константы C_2 с существованием в реальных аморфных сетках упорядоченных структур каучука, впервые высказанное Джи в 1946 г. В дальнейшем оно было подтверждено при анализе большого экспериментального материала в работе [7]. Отметим, однако, что сделанный вывод имеет пока качественный характер, а зависимость нуждается в количественном описании.

Известно много других феноменологических уравнений [8, с. 197], более или менее удовлетворительно описывающих зависимость σ—λ.

Хотя изложенные теоретические представления и недостаточны для полного описания кривой σ—λ, они тем не менее позволяют достаточно точно описывать поведение реальных сеток в условиях, приближающихся к равновесным, и достаточно надежно определять равновесные молекулярные параметры трехмерных сеток. Для определения параметров сетки используют [7, 9] как уравнения (10.1—10.3) статистической теории высокоэластичности, так

и феноменологические уравнения, чаще уравнение Муни — Ривлина (уравнение 10.4).

Для измерения равновесного модуля E_∞ используют начальный участок кривой $\sigma - \lambda$ в условиях максимального приближения к равновесным. Чтобы ускорить достижение равновесия, испытания проводят при повышенной температуре или используют образцы, предварительно набухшие в растворителе. При набухании модуль системы уменьшается (тем сильнее, чем меньше объемная доля каучука $v_к$ в набухшей системе), а соответствующее уравнение статистической теории высокоэластичности для простого растяжения принимает следующий вид:

$$\sigma = f\lambda = 3RT\rho/M_c \cdot (\lambda^2 - 1/\lambda)\, v_к^{1/3} \qquad (10.5)$$

Простой метод определения равновесного модуля основан на изучении равновесного напряжения набухших образцов при деформации сжатия. При небольшой деформации сжатия концентрация активных цепей определяется на основе следующего уравнения:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{h_0 s}{3A_0 RT}$$

где A_0 и h_0 — площадь поперечного сечения и высота недеформированного набухшего цилиндрического образца; s — тангенс угла наклона кривой $\sigma - \lambda$.

Получаемые значения $1/M_c$ хорошо согласуются с результатами, получаемыми при равновесном растяжении.

Измерения модуля сдвига можно использовать для определения степени сшивания в густых сетках, например, сильно сшитых серных вулканизатах бутадиен-стирольного или натурального каучука.

Широкое распространение получили методы определения константы C_1. В ходе эксперимента измеряют серию значений степени квазиравновесного растяжения λ полоски эластомера при наложении ряда возрастающих по величине грузов (при ряде напряжений f). Полученные результаты подставляют в уравнение (10.4), которое в координатах $[0{,}5f/(\lambda - 1/\lambda^2)] - [\lambda^{-1}]$ является уравнением прямой линии (рис. 10.4). Угол наклона прямой позволяет определить константу C_2, а участок, отсекаемый на ординате, численно равен C_1. Надежные результаты получаются, как уже отмечалось, при растяжении умеренно набухших сеток. В этом случае по ординате откладывают значения $0{,}5fv_к^{1/3}(\lambda - 1/\lambda^2)$. На основании значений C_1 рассчитывают степень сшивания. Полученные значения обычно несколько завышены по сравнению с независимым определением степени сшивания по расходу химического реагента (например, *трет*-бутилпероксида при вулканизации натурального каучука [9]). При сшивании разветвленных макромолекул число активных цепей оказывается также большим, чем ожидается при учете фактической функциональности вулканизационного узла.

Ограниченная подвижность цепей каучука в результате сшивания макромолекул проявляется в том, что сетка не растворяется, а только набухает в обычных растворителях каучука.

Согласно Флори [10], при набухании трехмерной сетки эластомера растворитель проникает в клубок макромолекулы и изменяется свободная энергия вследствие смешения молекул полимера и растворителя. Беспредельному раздви-

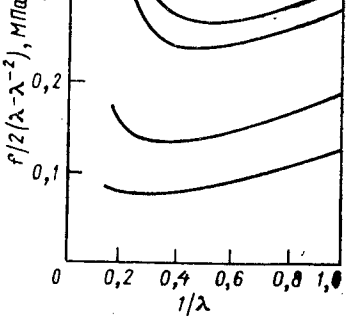


Рис. 10.4. Графическое решение уравнения Муни — Ривлина для серных вулканизатов натурального каучука с разной степенью сшивания.

жению цепей (растворению) препятствуют химические связи, соединяющие макромолекулы друг с другом. Поэтому объем набухающей сетки стабилизуется, когда осмотическое давление, раздвигающее макромолекулы, уравновешивается упругой силой деформации сетки. Условию равновесия (моменту равновесного набухания) соответствует состояние трехмерной сетки, описываемое уравнением Флори — Ренера:

$$-\left[\ln(1-v_к)+v_к+\mu v_к^2\right]=V_1\cdot\nu_c/V_0\cdot\left(v_к^{1/3}-2v_к/f_у\right) \qquad (10.6)$$

где $v_к$ — объемная доля каучука в набухшем до равновесия геле, равная отношению V_0/V; V — объем равновесно набухшего сшитого каучука; V_1 — мольный объем растворителя; $f_у$ — функциональность узла; μ — параметр взаимодействия каучука с растворителем; ν_c — концентрация активных цепей.

Заменяя ν_c/V_0 на ρ/M_c и вводя поправку Флори для учета свободных концов цепи, получим более точное уравнение:

$$-\left[\ln(1-v_к)+v_к+\mu v_к^2\right]=V_1\frac{\rho}{M_c}\left(v_к^{1/3}-\frac{2v_к}{f_у}\right)\left(1-\frac{2M_c}{M_n}\right) \qquad (10.7)$$

Известны как табличные решения этого уравнения для разных значений μ, так и графическое изображение в виде номограмм, облегчающие определение M_c по данным равновесного набухания. Для пользования уравнением необходимо независимое определение параметра μ. На практике для этого вначале M_c находят независимым методом (например, по равновесному модулю или константе эластичности C_1 из уравнения Муни—Ривлина), затем подставляют найденное значение в уравнение (10.6) или (10.7) вместе с данными по равновесной степени набухания сетки в исследуемом растворителе (т. е. вместе с $v_к$) и рассчитывают μ. Желательно провести опыт при разных значениях $v_к$, так как часто вычисленный таким путем параметр μ зависит от густоты сетки. Например, для пероксидных вулканизатов натурального каучука параметр взаимодействия μ в различных растворителях составляет [11]:

Растворитель	μ
Изооктан	$0{,}438+0{,}250\ v_к$
н-Гептан	$0{,}460+0{,}130\ v_к$
Бензол	$0{,}417+0{,}104\ v_к$
Толуол	$0{,}378+0{,}071\ v_к$

Необходимо также иметь в виду, что значение μ должно измениться, если в результате вулканизации возрастает полярность цепей, например, в результате их химической модификации фрагментами вулканизующей системы или при обработке тем или иным реагентом [9].

Объемную равновесную степень набухания определяют обычно дилатометрическим методом или с помощью микроскопа, измеряя изменения линейных размеров образца при набухании. Массовую равновесную степень набухания находят с помощью сорбционных методов, включающих набухание как в жидкости, так и в парах. Все сорбционные методы требуют строгого термостатиро-

вания. При набухании в жидкостях растворитель, избыточный по сравнению с равновесным (капли на поверхности), удаляют с помощью фильтровальной бумаги или смыванием легкокипящим растворителем и т. д. Часто необходимо определить кинетику удаления избыточной жидкости для точного определения равновесного набухания и $v_к$.

Для более детального изучения структуры идеальной сетки в расчет включают каучук, не вошедший в данный момент сшивания в состав сетки (золь). Этот анализ основан на теории сеток [12, с. 135, 169]. При соединении макромолекул химическими связями в результате процесса, имеющего статистический характер, нерастворимая фаза в системе появляется, когда на каждую среднемассовую молекулу приходится одна сшивка (или когда в каждой макромолекуле имеется одно сшитое мономерное звено, т. е. коэффициент сшивания $\delta=1$). При большей степени сшивания, т. е. $\delta>1$ доля каучука, вошедшего в сетку (геля g), увеличивается, тогда как доля каучука в составе золя s, т. е. каучука вне сетки (исходных молекул полимера, а также продуктов их соединения по два, три и т. д., но имеющих еще конечный размер и способных растворяться) уменьшается. Для такого процесса выведены уравнения, связывающие содержание золя в системе и коэффициент сшивания δ. Оказалось, что связь меняется в зависимости от молекулярно-массового распределения сшиваемых молекул. Если система монодисперсная ($M_w/M_n=1$), то

$$s=\exp\left[-\delta\left(1-s\right)\right]$$

Для наиболее вероятного исходного молекулярно-массового распределения уравнение имеет вид:

$$s=1/(1+\gamma-\gamma s)^2 \quad \text{или} \quad s+\sqrt{s}=1/\gamma=2/\delta \qquad (10.9)$$

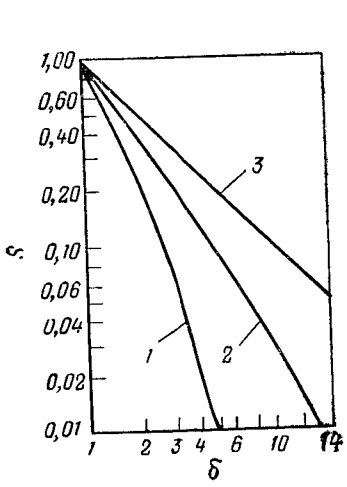
где γ — коэффициент сшивания (число мономерных звеньев, по которым образовались сшивки в пересчете на среднечисловую макромолекулу); δ — то же в пересчете на среднемассовую макромолекулу.

При псевдослучайном молекулярно-массовом распределении формула становится особенно простой, т. е.

$$s=1/\delta \qquad (10.10)$$

На рис. 10.5 представлена зависимость s—δ для трех указанных видов молекулярно-массового распределения (ММР). Для промежуточных ММР получение зависимости s—δ в явной форме встречает определенные математические затруднения.

Хотя поперечные связи образуются по случайному закону в пределах всей системы, распределение их между золь- и гель-фракциями различно. На рис. 10.6 показаны результаты расчета параметров, с которыми оперирует теория сеток, для случая наиболее вероятного ММР. Видно, что в гель-точке молекулярная масса молекул, остающихся в золе, M_{ns} достигает $1{,}33\,M_n$ и затем быстро убывает. Молекулярная масса макромолекул, присоединяющихся к гелю, M_{ng} вначале составляет $2\,M_n$ (преимущественно сшивают-



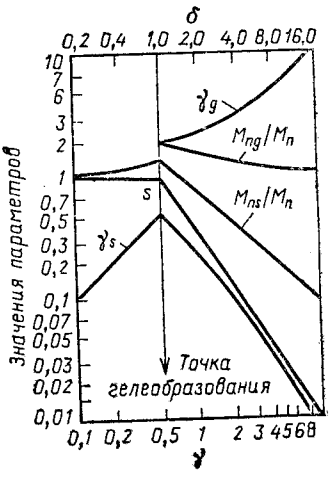


Рис. 10.5. Изменение содержания золь-фракции s в зависимости от степени сшивания δ исходного каучука.

Молекулярно-массовое распределение: *1* — монодисперсное; *2* — наиболее вероятное; *3* — псевдослучайное.

Рис. 10.6. Изменение анализируемых параметров (s, γ_s, γ_g, M_{ns}/M_n, M_{ng}/M_n) в зависимости от коэффициента сшивания (γ, δ) для наиболее вероятного ММР исходного каучука.

ся более длинные молекулы), а затем уменьшается до M_n. Как и следовало ожидать, коэффициент сшивания в геле γ_g возрастает по мере сшивания, но, пройдя через максимум, быстро снижается. При $\delta=4$ (т. е. $\gamma=2$) лишь десятая часть сшитого звена приходится на молекулу золя. Следовательно, в сильно сшитых сетках в составе золь-фракции преобладают неразветвленные молекулы.

Решая уравнения (10.8—10.10) относительно δ (или γ), можно по содержанию золя определить M_c, так как $M_n=\gamma M_c$, а $M_w=\delta M_c$. Точность определения γ можно повысить, если наряду с содержанием золя определять молекулярную массу макромолекул в золе M_{ns}. В этом случае для расчета используют следующие соотношения:

$$M_{ng}=M_n(1+\sqrt{s}) \qquad M_{ns}=M_n\sqrt{s}/(1-0{,}5\gamma s^{3/2}) \qquad (10.11)$$

Если в результате воздействия агента вулканизации происходит не только сшивание, но и разрывы (в меньшей степени, чем сшивание) полимерной цепи, то золь-фракция полностью не исчезает, а по мере увеличения степени сшивания ее содержание стремится к некоторой величине, зависящей от отношения числа образующихся поперечных связей к числу разрывов полимерной цепи. Для учета разрывов при сшивании Чарльзби [12, с. 169] предложил

рассматривать сшивание макромолекул, как бы претерпевших разрывы до начала сшивания. При этом

$$\delta' = \delta \Big/ \left(1 + 2\frac{\beta}{\alpha}\delta\right) \quad \text{и} \quad \gamma' = \gamma \Big/ \left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\gamma\right) \qquad (10.12)$$

где β и α — вероятности разрывов и сшивания мономерного звена в цепи в ходе статистического по характеру процесса; δ и γ — коэффициенты сшивания в отсутствие деструкции ($\beta=0$).

Исходное молекулярно-массовое распределение каучука оказывает заметное влияние на значения β/α только при $\delta' \geqslant 1$. Когда число разрывов на среднюю исходную макромолекулу велико (>3), исходное ММР не играет значительной роли и может быть заменено наиболее вероятным без изменения в значении исходного M_n каучука. Используя далее γ' вместо γ и учитывая поправку на концы цепей введением коэффициента w_a — доли активных цепей сетки, получим:

$$s + \sqrt{s} = \frac{1}{\gamma} + \frac{\beta}{\alpha} \qquad M_c = \frac{M_n}{w_a}\left(s + \sqrt{s} - \frac{\beta}{\alpha}\right) \qquad (10.13)$$

Отношение β/α определяется путем графического решения уравнения (10.13) в координатах $(s+\sqrt{s}) - M_c$ как отрезок прямой, отсекаемый на ординате.

В последнее время с помощью золь-гель анализа определяют отдельно вероятность разрывов при вулканизации по цепям и по узлам сетки [13, с. 214]. При малой вероятности разрывов построение такого графика позволяет оценить ММР сшиваемой системы или изменение ММР каучука при вулканизации. Кривая растворимости в координатах $(s+\sqrt{s}) - M_c$ становится линейной зависимостью только для наиболее вероятного ММР. Для других исходных ММР зависимости описываются несовпадающими с этой прямой кривыми (рис. 10.7).

Можно полагать, что справедливо и обратное утверждение: несовпадение кривых растворимости для сеток из одного каучука,

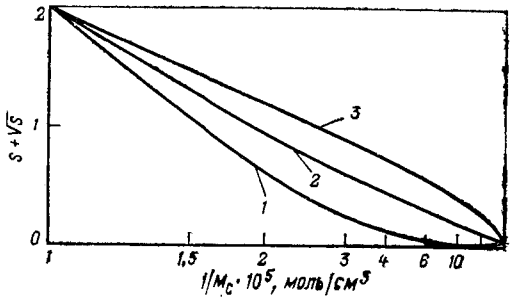


Рис. 10.7. Теоретические зависимости содержания золь-фракции от концентрации активных цепей $1/M_c$ (изменение M_c по абсциссе линейно) для различных случаев исходного ММР:

1 — монодисперсное; *2* — наиболее вероятное; *3* — псевдослучайное.

полученных в разных условиях и с разными вулканизующими агентами (при условии $\beta/\alpha=\text{const}$ и мало по величине), указывает на изменение ММР сшиваемого каучука. Этим путем удалось показать, например, сужение ММР полиизопрена при пластикации на вальцах [14].

Для расчета сетки методом золь-гель анализа необходимо измерить содержание золя для ряда образцов с разной густотой сетки. Вулканизаты диеновых каучуков вначале экстрагируют ацетоном для удаления продуктов превращения вулканизующей группы и антиоксидантов, а затем бензолом в инертной атмосфере и определяют изменение массы образцов до и после экстракции бензолом. Степень сшивания геля определяют по равновесной степени набухания образцов. Для определения молекулярной массы золь-фракции предложены эбулиоскопический метод и метод турбодиметрического титрования, которые, учитывая их сложность, вряд ли можно рекомендовать для широкого использования.

Ограничение метода золь-гель анализа связано с трудностью точного определения содержания золь-фракции: в густых сетках содержание золя очень мало и ошибка определения высока, а в очень редких сетках при экстракции возможно частичное разрушение сетки. Поэтому метод дает хорошие результаты только при анализе сеток умеренной густоты, обычно менее густых, чем у реальных вулканизатов. Другая трудность состоит в необходимости точно определять ММР низкомолекулярной фракции, а не всего образца, так как именно этим показателем характеризуется содержание золь-фракции.

Названные выше методы позволяют достаточно надежно рассчитывать параметры сетки, характеризующие ее поведение в равновесных (идеальных) условиях, поэтому получаемые путем такого анализа количественные характеристики были использованы для описания свойств реальных вулканизатов.

10.4. СТРУКТУРА СЕТКИ РЕАЛЬНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ

Совокупность параметров и количественных зависимостей, описывающих свойства идеальных сеток, была широко использована для изучения зависимостей структура — свойства реальных вулканизатов. К настоящему времени хорошо установлено, что прочность и эластичность вулканизатов возрастают с увеличением доли активной части сетки, т. е. с увеличением молекулярной массы и сужением молекулярно-массового распределения сшиваемого каучука, уменьшением его разветвленности, снижением содержания золь-фракции и других дефектов сетки. Однако количественного описания этих зависимостей до сих пор не найдено и они являются качественными. В полной мере это справедливо для описания свойств вулканизатов в зависимости от густоты сетки. В соответствии с уравнениями (10.1—10.3) следует ожидать монотонного изменения разрывного напряжения в образце с увеличением концентрации активных цепей. Однако такую зависимость наблюдали только при квазиравновесном способе деформации вулканизата [15, с. 180]. При растяжении с конечной скоростью прочность при растяжении с увеличением густоты сетки изменяется по кривой с максимумом (рис. 10.8). Известны многочисленные

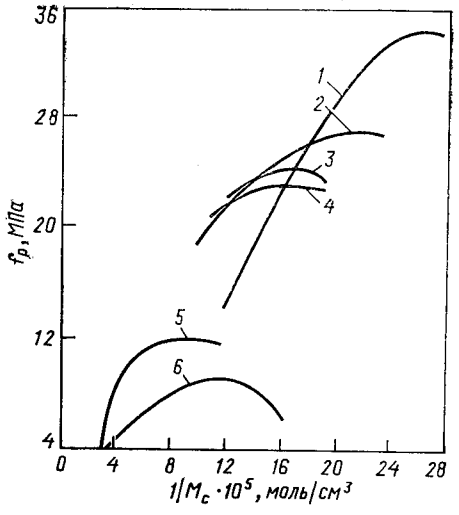


Рис. 10.8. Изменение прочности при растяжении в зависимости от концентрации активных цепей вулканизатов натурального каучука, полученных под действием:

1 — N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамида и серы; *2* — дифенилгуанидина и серы; *3* — тетраметилтиурамдисульфида; *4* — меркаптобензтиазола и серы; *5* — кумилпероксида; *6* — ионизирующего излучения.

попытки количественно описать разрушение образца как процесс, состоящий из ряда элементарных актов разрыва цепей вулканизационной сетки. Хотя в расчетах учитывались дефекты сетки, возможность одновременного разрыва нескольких цепей и другие параметры процесса, установить удовлетворительную количественную связь густоты сетки с прочностью не удалось [15]. Это не означает, конечно, что нужно отказаться от определения густоты сетки реальных вулканизатов. Степень сшивания (как и другие параметры идеальной сетки) очень важна и позволяет качественно предсказывать поведение резин при эксплуатации.

Характерным для реальных вулканизатов является сильная зависимость их физико-механических свойств от использованного агента вулканизации. В результате вулканизации одного и того же каучука разными агентами вулканизации получают материалы с самой различной прочностью при растяжении при одинаковой густоте сетки (концентрации активных цепей). Например, для серных вулканизатов натурального каучука прочность достигает 30 МПа, а для пероксидных составляет лишь 16,5 МПа (см. рис. 10.8). Прочность при растяжении вулканизатов нерегулярных по молекулярной структуре каучуков в зависимости от агента вулканизации колеблется от 2 до 15—20 МПа [16, с. 60].

Для объяснения этих эффектов необходимо принять во внимание особенности молекулярной структуры каучука и поперечных связей, а также интенсивность межмолекулярного взаимодействия в системе. Прочность вулканизатов на основе каучуков регулярного строения зависит от того, в какой мере при растяжении вытягиваемые цепи ориентируются и как велика окажется высокоориентированная (кристаллическая) часть образца к моменту разрыва.

При малой густоте сетки увеличение числа поперечных связей сопровождается повышением прочности вследствие подавления пластического течения и облегчения ориентации цепей при растяжении. Но при большой густоте сетки ориентация и кристаллизация цепных молекул затрудняется и с уменьшением размера активных цепей в этой области снижается прочность вулканизата. Для вулканизатов на основе каучуков нерегулярного строения величина прочности также связана с интенсивностью межмолекулярного взаимодействия и возможностью упорядочения цепей при растяжении.

Различие в прочности резин на основе одного каучука, но с разными агентами вулканизации проще всего было бы связать с неодинаковой степенью протекания побочных реакций, приводящих к модификации цепей каучука и нарушающих их регулярность. Например, в случае серных вулканизатов обнаружено протекание *цис-транс*-изомеризации полидиеновой цепи, внутримолекулярного присоединения серы, фрагментов ускорителей вулканизации и т. д. (см. гл. 11). Однако оказалось, что относительная доля изменений в цепи за счет этих реакций невелика, и был сделан вывод, что модификация цепей в значительно меньшей мере влияет на прочность резин, чем молекулярное строение самих поперечных связей [13, с. 243; 17]. Вместе с тем влияние модификации цепей каучука при вулканизации заметно и его нужно принимать во внимание при изучении влияния структуры сетки на различные характеристики резин. Молекулы каучука могут соединяться химической связью непосредственно (связь —С—С—), или с помощью молекул агента вулканизации или его фрагмента (связь —С—Х—С—). Так, при вулканизации пероксидами образуются поперечные связи С—С, при реакции с серой и ускорителями цепи каучука соединяются мостиками из одного (—С—S—С—) или нескольких атомов серы (—С—S_x—С—); в состав поперечной связи входят молекулы полигалогенидов, алкилфенолоформальдегидных олигомеров и олигоэфиракрилатов; для вулканизации каучуков с функциональными группами характерны связи ионного типа и т. д. Атомные группировки, входящие в состав мостика (поперечной связи), в большинстве случаев можно достаточно надежно определять с помощью современных химических и физико-химических методов анализа [9, 18] и таким образом получать сведения об их химической структуре.

Наиболее детально разработан анализ состава серных поперечных связей [9, 16, с. 88]. Оказалось, что для серных вулканизатов, полученных с разными ускорителями, число атомов серы в мостике может меняться довольно в широких пределах. С учетом этого данные, приведенные на рис. 10.8, долгое время интерпретировали так, что для вулканизатов натурального каучука с одинаковой концентрацией активных цепей прочность при растяжении увеличивается при переходе от вулканизатов с С—С поперечными связями (радиационные и пероксидные вулканизаты) к вулканизатам с преимущественным содержанием моносульфидных, затем дисульфидных и, наконец, полисульфидных связей.

Различие между мостиками атомов серы разной длины, на которое сразу обратили внимание, состоит в неодинаковой энергии их термической диссоциации. Если для диметилдисульфида энергия термической диссоциации равна 290 кДж/моль, то для диметилтетрасульфида — только 155 кДж/моль. Допуская, что при растяжении более слабые связи легче разрываются, можно объяснить [13, с. 243; 17] влияние связей разной энергии на свойства вулканизатов с позиции молекулярной модели вулканизационной

сетки при умеренно высоких температурах (не выше 100 °С) и достаточно высокой скорости растяжения (например, 500 мм/мин). Для вулканизата со статистически распределенными поперечными связями (в соответствии с представлениями об идеальной сетке) характерно широкое распределение активных цепей M_c по размерам. При растяжении напряжения концентрируются на коротких и вытянутых активных цепях и, если поперечные связи прочные, то такие цепи разрываются при небольших деформациях и обусловливают разрушение слабо ориентированного материала. Если же энергия поперечных связей меньше энергии химических связей в главной цепи, то перенапряжения уменьшаются в результате избирательного разрыва и перегруппировки слабых связей, что способствует увеличению степени деформации сетки и ориентации материала к моменту разрушения. Еще более эффективным с анализируемой точки зрения является сочетание поперечных связей разной энергии, поскольку если слабые связи способствуют релаксации локальных перенапряжений и ориентации цепей, то более прочные связи обеспечивают целостность пространственной сетки при больших деформациях [13, с. 243].

В связи с попытками обосновать изложенную концепцию широко изучалась возможность диссоциации полисульфидных связей при испытании вулканизатов с использованием разнообразных, в основном косвенных, методов исследования [9, 16, с. 88]. В настоящее время можно считать установленным, что перегруппировки полисульфидных связей в условиях растяжения при умеренных температурах не происходит [19—21], а степень сульфидности поперечных связей сказывается главным образом на высокотемпературных свойствах; вулканизаты с полисульфидными поперечными связями, как правило, менее теплостойки, а их физико-механические свойства быстрее ухудшаются при старении.

Допущение о распаде полисульфидных связей было выдвинуто на основании исследования химической релаксации напряжения вулканизатов при 100—150 °С, а также обменных реакций вулканизата с радиоактивной серой или ускорителем вулканизации типа дибензтиазолилдисульфида [13, с. 243; 17]. Однако проведенные позднее опыты при комнатной температуре показали, что релаксация напряжения вулканизатов с различными по сульфидности мостиками протекает примерно одинаково [19, 21]. Поэтому было сделано заключение, что распад и перегруппировка полисульфидных связей проявляются только в процессе вулканизации (при 140—160 °С) и приводят к формированию сетки, относительно свободной от внутренних напряжений. С помощью специальной обработки полисульфидные связи были трансформированы в моносульфидные, но ожидаемого снижения прочности вулканизата не произошло [20]. Напротив, при введении полисульфидных связей повторной вулканизацией в пероксидный вулканизат не наблюдалось увеличения прочности [20]. При удалении оксида цинка из вулканизатов хлоруксусной кислотой структура серных поперечных связей не менялась, а предел прочности при этом понизился с 11—13 до 1,5—2,2 МПа [21].

Приведенные ниже данные [22] для двух протекторных резин на основе комбинации натурального каучука и полибутадиена (75 : 25) с близкими физико-механическими свойствами при значительном различии в структуре серных поперечных связей подтверждают сделанный вывод:

Вулканизующая группа	I	II
2-Морфолинотиобензтиазол	0,75	1,9
Дитиодиморфолин	—	0,5
Сера	2,0	1,5
Стеариновая кислота	2,0	2,0
Оксид цинка	5,0	5,0
Продолжительность вулканизации, мин	70	50
Температура вулканизации, °С	140	170
Густота сетки $1/2M_c \cdot 10^5$, моль/см^3	4,0	4,1
Состав серных поперечных связей, %		
моносульфидные	23	63
дисульфидные	8	9
полисульфидные	69	28
Физико-механические свойства до и после старения (10 сут при 85 °С)		
прочность при растяжении, МПа	23,9/12,8	23,3/16,7
относительное удлинение при разрыве, %	520/210	520/320
напряжение при удлинении 300%, МПа	10,8/—	10,8/15,5
твердость	64/70	63/68
динамическая выносливость при растяжении на 100%, тыс. циклов	158/110	120/120
эластичность, %	47/—	45/—
теплообразование при испытании на флексометре Гудрича, °С	20/—	20/—

Имеются данные и о том, что вулканизаты с одинаковым содержанием полисульфидных связей (но полученные с помощью отличающихся вулканизующих систем) характеризуются разными физико-механическими свойствами [22].

В последнее время показано [23], что энергия диссоциации полисульфидных связей зависит от того, как присоединен серный мостик к мономерному звену в цепи (к α-метиленовой группе или к двойной связи и т. д.). Поскольку различать такого рода полисульфидные связи пока не научились, то неизвестны и пути учета влияния этих различий на свойства. Этот факт еще раз подтверждает недостаточность анализа сетки серных вулканизатов с точки зрения энергии диссоциации серных поперечных связей. Для несерных вулканизатов энергия диссоциации химических поперечных (мостичных) связей обычно так же высока, как и энергия диссоциации химических связей в основной цепи каучука, и проблема их преимущественного распада не обсуждается.

Другой характеристикой мостичной связи является ее длина. Если мостик достаточно длинен, то тетрафункциональный узел может рассматриваться как два трифункциональных узла. При этом подвижность участков цепи каучука, примыкающих к узлу, снижается меньше, а эластичность сетки и способность активных цепей к ориентации возрастает. Однако и это объяснение влияния типа агента вулканизации на свойства резин не подтвердилось.

Для обоснования последнего предположения изучали вулканизацию диеновых каучуков этиленгликольбис(метакрилатом), олигоэфиракрилатами, производными силанов, бутадиен-винилпиридинового каучука — дибромалканами и эпоксидными олигомерами. Оказалось, что при использовании непредельных соединений в вулканизатах образуются не мостики из изолированных молекул агента

вулканизации, а полифункциональные узлы — частицы привитого полимера соответствующего агента вулканизации (см. с. 302), которые играют роль активного наполнителя и заметно улучшают механические свойства резин. При изменении молекулярной массы эпоксидного полимера (длины мостика) прочность вулканизатов винилпиридинового каучука заметно не изменялась [24]. Свойства вулканизатов этого каучука с дибромалканами разной молекулярной массы также были объяснены при тщательном изучении процесса не длиной мостика, а эффектами ассоциации ионизированных поперечных связей (см. с. 270). Некоторое улучшение прочности и относительного удлинения при разрыве наблюдали при использовании дигидроорганосилоксанов в качестве агентов вулканизации [25, с. 227] в сравнении с пероксидами. Под действием дигидроорганосилоксанов формируется сетка из гибких поперечных связей, энергия диссоциации которых (судя по константе химической релаксации напряжения) не отличается от энергии связей С—С в пероксидных вулканизатах. Однако поскольку в качестве катализатора сшивания использовали нерастворимую в каучуке платинохлористоводородную кислоту ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$), то улучшение свойств резины объяснено гетерогенным характером реакции и тем, что образование сетки сопровождается изменением ММР активных цепей.

Сравнительно небольшая зависимость статической прочности вулканизатов от энергии диссоциации и длины поперечной связи не означает, что этот анализ в дальнейшем не будет представлять интереса. От химического состава атомных группировок в поперечных связях зависят многие эксплуатационные характеристики резин, такие, как поведение при высоких температурах, термоокислительное старение, скорость накопления остаточных деформаций при сжатии, стойкость к действию агрессивных сред и др. Поэтому сведения о химическом составе поперечных связей важны для оценки работоспособности резин в требуемых условиях эксплуатации.

Для объяснения влияния агента вулканизации на свойства резины находит все большее распространение допущение об изменении ММР сшиваемого каучука и соответственно ММР активных цепей при вулканизации. Действительно, если при вулканизации каучука с любым ММР образуется сетка с более узким ММР активных цепей, то в ней уменьшается доля коротких и вытянутых активных цепей, а возникающие при деформации напряжения более равномерно распределяются по всем цепям. В результате степень деформации сетки и ориентация материала при растяжении увеличиваются, а следовательно, растет и прочность вулканизата. Эффективность агента вулканизации при этом зависит от того, в какой мере он благоприятствует формированию сетки с узким ММР активных цепей.

Возвращаясь к данным рис. 10.8 (см. с. 223), замечаем, что меньшую прочность имеют пероксидные вулканизаты, полученные с растворяющимся в каучуке агентом вулканизации. Если же в состав вулканизующей системы входят малорастворимые (большинство ускорителей серной вулканизации) или совсем нерастворимые (оксид цинка) в каучуке компоненты, то прочностные свойства вулканизатов повышаются. Можно полагать, что локальное концентрирование агента вулканизации в отдельных микрообъемах эластической матрицы способствует избирательному сшиванию

сравнительно удаленных участков макромолекул и препятствует образованию очень коротких цепей [25, 26].

Свойства сеток с ярковыраженным концентрированием поперечных связей в виде полифункциональных узлов (f_y=400—500) изучены на примере вулканизации этиленпропиленового, бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков метакрилатом магния с пероксидным инициатором [25, с. 79]. При переходе от пероксидного к солевому вулканизату прочность вулканизата возрастает от 1,5—2 до 16—20 МПа и достигает максимума при более высокой концентрации активных цепей [$(4—8)\cdot10^{-4}$ моль/см^3 в сравнении с $(1,5—1,8)\cdot10^{-4}$ моль/см^3 для пероксидного вулканизата]. Одновременно относительное удлинение при разрыве увеличивается с 300—400 до 600—800%. Иными словами, происходят изменения, аналогичные изменениям при переходе от пероксидных вулканизатов натурального каучука к серным (см. рис. 10.8). Вместе с тем как у солевых, так и у пероксидных вулканизатов сетка состоит из термостойких прочных связей (константа термической релаксации напряжения при 130 °С равна $(1,53—1,41)\cdot10^{-4}$ мин$^{-1}$ соответственно) и различие в механических свойствах нельзя приписать образованию слабых связей.

Степень модификации цепей и доля деструктивных процессов (β/α= =0,06—0,08) для обоих типов вулканизатов невелики. Однако содержание золя в солевых вулканизатах выше, чем в пероксидных, и различие сохраняется при изменении густоты сетки в широких пределах (рис. 10.9). Это означает, что в солевых вулканизатах вероятность вхождения в сетку высокомолекулярных цепей выше, чем в пероксидных. Если полученные данные перестроить в координатах $(s+\sqrt{s})-M_c$, то кривые для пероксидных вулканизатов спрямляются, подтверждая статистический характер сшивания, а для солевых вулканизатов зависимость остается криволинейной. Представленные данные можно интерпретировать как указание на изменение ММР каучука при сшивании и относительно более регулярное распределение сшивок по цепи каучука. На отсутствие коротких цепей в солевых вулканизатах указывает их значительно большее относительное удлинение при разрыве при равной или даже большей концентрации активных цепей в сравнении с пероксидным вулканизатом. Таким образом, необходима дальнейшая разработка методов анализа распределения длин активных цепей между узлами и функциональности поперечных связей (узлов) [16, с. 88].

Результатом реакции сшивания макромолекул каучука под действием агента вулканизации, локализованного в микрообъемах, могут быть как обычные тетрафункциональные поперечные связи, так и сложные полифункциональные узлы. Последние образуются,

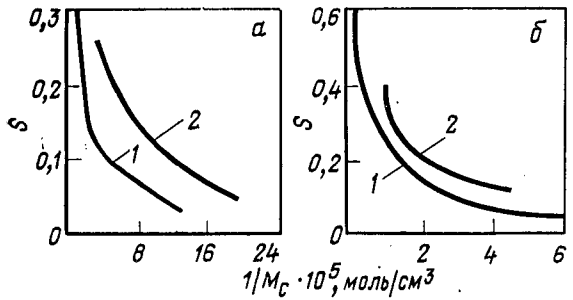


Рис. 10.9. Изменение содержания золь-фракции s в зависимости от концентрации активных цепей $1/M_c$ для вулканизатов этиленпропиленового СКЭПТ (*а*) и бутадиен-стирольного СКМС-30АРК (*б*), полученных в присутствии кумилпероксида (*1*) и комбинацией кумилпероксида и метакрилата магния (*2*).

если молекулы агента вулканизации не только присоединяются к цепям каучука, но и, взаимодействия друг с другом, образуют более или менее жесткие микрочастицы [25]. Тогда формируется сетка с узлами очень высокой функциональности (f_y может достигать 400—500), а на прочностные характеристики резин влияет способность этих микрочастиц проявлять свойства усиливающего наполнителя. Такие сетки образуются при вулканизации каучуков олигоэфиракрилатами, бисмалеимидами и соединениями с ненасыщенными связями (см. с. 302), эпоксидными полимерами [25, с. 157] и, очевидно, при использовании многих других агентов вулканизации.

Итак, изучая закономерности вулканизации, необходимо рассматривать не только химические (механизм реакции), но и коллоидно-химические факторы процессов, описывающих формирование и распределение в эластичной среде каучука дисперсных частиц агента вулканизации. Эти вопросы рассматриваются в разделе, посвященном кинетике вулканизации.

В настоящее время развивается принципиально иной путь формирования сетки с максимально узким ММР активных цепей [27—30]. Вначале синтезируют олигомеры, молекулярная масса которых близка к M_c по величине и которые содержат на концах реакционноспособные функциональные группы. Затем олигомеры соединяют друг с другом в результате реакций по концевым группам. Поперечные связи обычно также вводят с помощью этих мостиков, применяя трифункциональные реагенты. На основе модели ветвящихся процессов рассчитаны количественные параметры и выведены уравнения, связывающие структуру сетки со свойствами [16, с. 38]. Равновесные свойства сеток, полученных взаимодействием олигодиенуретанов с 4,4′,4″-триаминотрифенилметаном, количественно описываются этими уравнениями. Для описания неравновесных свойств получаемых вулканизатов необходимо учитывать дополнительные факторы и прежде всего вклад «слабых» вулканизационных связей, определяющих степень межмолекулярного взаимодействия полярных мостиков в местах соединения олигомерных молекул друг с другом и поведения образующихся ассоциатов как частиц усиливающего наполнителя. В отличие от эластичных полиуретанов для ненаполненных вулканизатов олигодиенов не удается достичь одновременно высоких прочности и относительного удлинения. Предпочтительным является способ снижения густоты сетки в результате уменьшения содержания трифункционального реагента и увеличения прочности вулканизата введением усиливающих наполнителей [31].

Свойства реальных вулканизатов характеризуются не только числом и распределением химических поперечных связей, но и содержанием «слабых» вулканизационных связей. Этим термином объединяют физические связи различной природы (водородные, ионные, адсорбционные) между введенными при вулканизации в полимерную цепь полярными фрагментами (атомными группировками) или между полярными фрагментами и полярными нерастворимыми добавками (оксидами металлов и др.). Такие связи при деформации действительно разрываются быстрее, чем химические связи в поперечном мостике или в главной цепи каучука, что способствует уменьшению локальных перенапряжений и ориентации цепей при деформации. Для реальных сеток, как уже отмечалось, эффективно сочетать в вулканизационной структуре

поперечные связи разной энергии [13, с. 243]: распад «слабых» вулканизационных связей способствует уменьшению локальных перенапряжений и ориентации цепей, а более прочные связи обеспечивают целостность пространственной сетки (отсутствие пластического течения) при больших деформациях.

Образование «слабых» вулканизационных связей и их влияние на прочностные свойства особенно заметно при вулканизации каучуков по функциональным группам [32, с. 75—115]. Наиболее подробно исследованы структура и свойства металлоксидных вулканизатов карбоксилатных каучуков. После того как было показано, что в результате реакции между оксидами металлов и карбоксильными группами в цепи каучука образуются внутримолекулярные соли, Б. А. Долгоплоск в 1957 г., исходя из представления о несовместимости ионных солевых «подвесков» и неполярного каучука, высказал предположение об образовании в вулканизатах частиц «кристаллического осадка» основных и средних солей карбоксильных групп. Для доказательства этого карбоксильные группы в цепях каучука RCOOH были нейтрализованы гидроксидом натрия с образованием солевых групп RCOONa. Полученные продукты хотя и не содержат химических поперечных связей, обладают (при 20 °С) комплексом свойств, характерным для металлоксидных вулканизатов (в частности, повышенная прочность), что свидетельствует об агрегации ионизированных групп и стабильности агрегатов при комнатной температуре. Расчет показал, что равновесию электростатического притяжения солевых групп RCOONa и упругой силы связанных с ними полимерных цепей, стремящейся разделить солевые группы, соответствует объединение в каждом агрегате от 8 до 160 ионных пар в зависимости от формы агрегатов [33]. Такое число мало для создания кристаллической частицы солевых групп, поэтому говорят об образовании микрообласти с повышенным межмолекулярным взаимодействием в неполярной среде каучука, являющейся, по существу, вулканизационным узлом со «слабыми» вулканизационными связями. При вулканизации карбоксилатного каучука оксидом цинка при избытке последнего прочность вулканизатов возрастает, хотя количество связанного с каучуком металла не изменяется. При набухании в хорошем растворителе (например, смеси бензола с 1—2% уксусной кислоты или спирта) металлоксидные вулканизаты полностью растворяются, но сетка восстанавливается после испарения растворителя. Учитывая также образование при вулканизации преимущественно внутримолекулярных средних солей, можно утверждать [25, с. 159], что вулканизационные узлы в исследуемых вулканизатах представляют собой группировки средних солей, адсорбированных на поверхности частиц избыточного оксида металла или же агрегированных друг с другом (когда оксид полностью расходуется в процессе вулканизации).

«Слабые» вулканизационные связи в серных вулканизатах с преобладанием полисульфидных мостиков являются, очевидно,

следствием взаимодействия полисульфидных групп в составе ассоциированных структур под влиянием сил межмолекулярного взаимодействия. Образование подобных структур при серной вулканизации [25, с. 58, 253] подтверждено методами электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния и ядерного магнитного резонанса. Изменение характера распределения сшивок по результатам анализа механических свойств вулканизатов и надмолекулярной организации каучука при серной вулканизации отмечено в работах [34].

Важной в практическом отношении разновидностью реальных сеток являются сетки наполненных вулканизатов [16, с. 130; 35—39], так как в настоящее время практически все резины содержат значительные количества тех или иных наполнителей [1]. В присутствии усиливающих наполнителей (технический углерод, аэросил, другие кремнекислотные наполнители) повышаются прочность, динамическая выносливость, сопротивление истиранию, атмосферостойкость и другие характеристики резин.

Для получаемых вулканизатов наиболее характерно резкое увеличение модуля упругости и уменьшение максимума набухания в «хороших» растворителях. На первых порах такие изменения объясняли только затруднением «течения» каучука при деформации подобно тому, как это имеет место при добавлении мелкодисперсных частиц в низкомолекулярную жидкость. Зависимость вязкости резиновых смесей η и модуля упругости вулканизата E от объемной доли наполнителя $\varphi_н$ предложено описывать уравнением Гута — Смоллвуда:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + A\varphi_н + B\varphi_н^2\right) \qquad (10.14)$$

$$E = E_0 \left(1 + A\varphi_н + B\varphi_н^2\right) \qquad (10.15)$$

где η_0 и E_0 — вязкость и модуль упругости для соответствующих ненаполненных систем.

Уравнения выведены при условии, что частицы наполнителя не взаимодействуют друг с другом и хорошо смачиваются каучуком. Появление в уравнениях члена $B\varphi^2_н$ объясняется образованием на частицах наполнителя прочно связанного слоя каучука, в результате чего объемная доля эффективных дисперсных частиц оказывается больше объемной доли наполнителя.

Расчет показывает, что толщина связанного с наполнителем слоя каучука составляет 20—30% поперечных размеров частиц технического углерода. Чем больше активность наполнителя, тем больше связанный слой, эффективные размеры частиц и постоянные A и B. Для сферических частиц $A=2{,}5$, а $B=14{,}1$. Для несферических частиц их анизометричность учитывается фактором формы $f_ф$, равным отношению продольного размера частицы к поперечному. При этом $A=0{,}67\ f_ф$ и $B=1{,}62\ f_ф$. С помощью фактора формы удается довольно хорошо описывать кривые модуль упругости — объемная доля наполнителя при умеренном наполнении. Так, при $f_ф=6$ удовлетворительное согласие с опытом наблюдается для резин с техническим углеродом типа HAF вплоть до 30% (об.). Следует учитывать, однако, что фактор формы зависит от условий приготовления и переработки смесей, а также от других факторов, способствующих агрегации

либо дезагрегации частиц технического углерода. В этой связи вместо фактора формы рекомендуется учитывать эффективную (а не истинную) объемную концентрацию дисперсной фазы. Так называемый «оклюдированный» (удерживаемый наполнителем) каучук находится по результатам изучения морфологии агрегатов наполнителя электронно-микроскопическим методом и определения пористости наполнителя [38].

В присутствии активных наполнителей и достаточно высокой объемной концентрации их повышение модуля упругости значительно больше, чем следует из уравнения Гута — Смоллвуда. Это объясняется структурными эффектами (прежде всего агрегацией наполнителя в цепочечные структуры, что придает системе тиксотропные свойства) и введением в сетку дополнительных вулканизационных связей.

Установлено, что между каучуком и наполнителем образуются как физические («слабые»), так и химические межфазные связи. Первые обусловлены адсорбцией цепей каучука на поверхности частиц наполнителя в процессе приготовления и хранения смесей. Химические межфазные связи образуются и при переработке, и при вулканизации. Если резиновую смесь, содержащую технический углерод, поместить в хороший растворитель для каучука, то полного растворения каучука не происходит. Часть каучука остается в виде нерастворимого геля с наполнителем даже при равновесной экстракции. Такой саже-каучуковый гель является результатом механохимических реакций каучука в присутствии наполнителя при переработке. Во время вулканизации за счет адсорбции части агента вулканизации на поверхностности частиц наполнителя образуются межфазные химические связи каучук — наполнитель (сцепления). Сцепления определяются как межфазные связи, прочность которых достаточна по крайней мере для того, чтобы противостоять действию растворителя, применяемого при измерении равновесного набухания наполненного вулканизата. Серные межфазные связи обнаружены в серных вулканизатах различных каучуков, наполненных усиливающим техническим углеродом [35]. Образование большого числа поперечных связей у поверхности частиц усиливающего технического углерода при одновременном уменьшении густоты сетки в фазе каучука и изменении ММР активных цепей сетки в пероксидных и серных наполненных вулканизатах натурального и бутадиен-стирольного каучука установлено методом золь-гель анализа [40]. На долю связанного каучука приходится, по-видимому, лишь небольшая часть поверхностных сцеплений, а основное значение имеют межфазные связи, формирующиеся при вулканизации [35].

Вначале влияние дополнительного сшивания каучука в присутствии наполнителя пытались учесть, вводя зависящий от типа и содержания наполнителя коэффициент в уравнение (10.13) статистической теории высокоэластичности (уравнение Бики):

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_{с.н}} (\lambda^2 - 1/\lambda) = \left(\frac{\varphi_к}{M_{с.о}} + k_ф \varphi_н\right) \rho RT (\lambda^2 - 1/\lambda) \qquad (10.16)$$

где $1/M_{с.н}=1/M_{с.о}+1/M_{с.д}$; $1/M_{с.о}$ и $1/M_{с.д}$ — число активных цепей в ненаполненном вулканизате и число активных цепей, дополнительно введенных в сетку через сцепления каучук — наполнитель; $\varphi_к$ и $\varphi_н$ — объемные доли каучука и наполнителя в вулканизате; $\kappa_ф$ — коэффициент пропорциональности, равный отношению общей площади поверхности раздела каучук — наполнитель к средней площади поверхности наполнителя, приходящейся на один активный центр.

Хотя в отдельных случаях последнее уравнение оправдывается (например, для силоксановых резин, наполненных диоксидом кремния), для большинства резин его применение сомнительно. Это связано с рядом допущений, положенных в основу предложенных уравнений: не учитываются возможность существования упорядоченных областей вблизи частицы наполнителя, разная деформируемость активных цепей в образце в целом и вблизи поверхности наполнителя, возможность перемещения узлов сетки и частиц наполнителя при деформации и т. д.

В наполненных вулканизатах каучуковая фаза деформируется сильнее образца в среднем, так как жесткие частицы наполнителя, занимающие часть площади сечения образца, не деформируются. Рекомендуются различные зависимости для описания усиления деформации каучуковой фазы. Удовлетворительные результаты получают с помощью уравнения, предложенного Маллинзом по аналогии с уравнением Гута — Смоллвуда:

$$\lambda' = \lambda\left(1 + A\varphi_н + B\varphi_н^2\right) \qquad (10.17)$$

где λ' — эффективное растяжение каучуковой матрицы.

Подставляя λ' вместо λ в уравнение (10.4) Муни — Ривлина, удается удовлетворительно описать деформации для вулканизатов с малоусиливающими наполнителями (типа термического технического углерода) вплоть до относительно больших степеней растяжения. Однако это уравнение, как и уравнения (10.14) и (10.15), не пригодно для вулканизатов с большими концентрациями наполнителя и с активными усиливающими наполнителями.

Так как в присутствии наполнителя происходит ориентация и ограничение подвижности цепей каучука, необходимы поправки, учитывающие, что деформация наполненных вулканизатов более не является чисто энтропийным процессом.

Энергетическую составляющую деформации учитывают [37, с. 268], включая в уравнение (10.3) фронт-фактор (X/X_0):

$$\sigma = \lambda f = \left(\frac{X}{X_0}\right)\frac{RT\rho}{M_с}(\lambda^2 - 1/\lambda) = \left(T^{f_e/f}\right)\frac{RT\rho}{M_с}(\lambda^2 - 1/\lambda) \qquad (10.18)$$

где f_e — компонента внутренней энергии сокращающей силы представлена в виде отношения f_e/f, потому что последнее удобно определить экспериментально.

Исходя из уравнения (10.18), можно рассчитать изменение модуля упругости при переходе от ненаполненного E_0 к наполненному $E_н$ вулканизату

$$\lg E_н/E_0 = \lg\left[(1/M_{с.н})/(1/M_{с.о})\right] + (f_e/f - f_{e,0}/f_0)\lg T \qquad (10.19)$$

здесь индекс «0» соответствует ненаполненному вулканизату. При анализе экспериментальных данных уравнение недостаточно хорошо описывает изменение степени сшивания вулканизатов при введении наполнителя и поэтому нуждается в дополнительном уточнении.

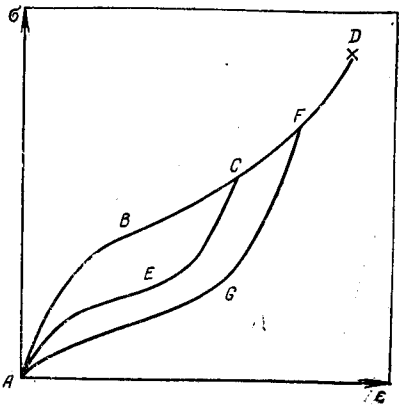


Рис. 10.10. Иллюстрация эффекта Маллинза — Патрикеева, проявляющегося при растяжении эластомеров с усиливающим наполнителем [38, с. 23].

Для наполненных силоксановых вулканизатов найдено, что более половины сокращающей силы приходится на энергетическую компоненту.

Измерение модуля упругости наполненных вулканизатов осложняется тем, что при большом удлинении он заметно уменьшается, если вулканизат перед измерением был растянут до более высокого удлинения, чем при измерении модуля (эффект Маллинза — Патрикеева, или эффект «смягчения»). Это явление характерно для вулканизатов с активными наполнителями и проявляется значительно слабее в вулканизатах с малоусиливающими наполнителями.

Эффект «смягчения» схематически поясняется на рис. 10.10. Зависимость σ—λ наполненного вулканизата описывается кривой *ABCD*, причем в точке *D* образец разрушается. Если прервать растяжение в точке *C*, сократить образец и обеспечить упругое восстановление структуры (умеренным прогреванием и набуханием), то при повторном растяжении эта кривая на начальном участке располагается ниже (участок *AEC*), а затем на участке *CD* совпадает с первичной кривой. Если вторично растягиваемый образец не доводить до разрыва, а прервать растяжение в точке *F*, вновь обеспечить упругое восстановление структуры и растянуть еще раз, то начальный участок кривой σ—λ расположится еще ниже (участок *AGF*), достигая первичную кривую в точке *F*.

Эффект «смягчения» наполненной резины отражает разделение каучука на две составляющие: «мягкую», имеющую характеристики ненаполненного вулканизата, и «жесткую», представляющую измененный каучук, адсорбированный и химически связанный с наполнителем. Основная деформация происходит в «мягкой» составляющей, по мере растяжения часть «жесткой» составляющей переходит в «мягкую» с одновременным разрывом отдельных химических связей. Несмотря на многочисленные попытки связь этой феноменологической картины с реальными молекулярными параметрами эластомерной сетки детально не разработана. Допускается вклад трех процессов: разрушение слабых (адсорбционных) связей, разрушение цепей сетки, соединяющих соседние частицы наполнителя, и разрушение связей полимер — наполнитель.

Роль слабых связей в процессах, развивающихся при деформации наполненных полимеров, можно понять с помощью механизма скольжения цепей (рис. 10.11). Под действием напряжений, возникающих при растяжении, актив-

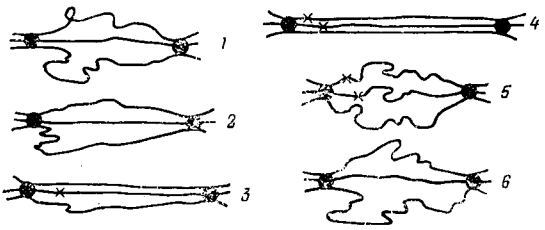


Рис. 10.11. Иллюстрация механизма скольжения цепей при растяжении наполненных эластомеров [42]. (*) — цепи, испытавшие скольжение:

1 — исходное равновесное состояние; *2* — полное выпрямление самой короткой цепи; *3* — скольжение цепи; *4* — расположение цепей, обеспечивающее высокий модуль, выравнивание напряжений и диссипацию силы трения; *5* — состояние цепей сразу после сокращения (активные цепи одинаковой длины обеспечивают «смягчение» — пониженный модуль при заданном удлинении); *6* — упругое восстановление под действием теплового движения, вызывающего «обратное» скольжение цепей.

ные цепи, адсорбированные на поверхности частиц наполнителя, нагружаются по-разному. Самыми напряженными окажутся те цепи, участки которых между соседними частицами наполнителя наиболее вытянуты, и именно на них концентрируется приложенная нагрузка. Однако вследствие физического взаимодействия такой цепи с наполнителем в момент предельного растяжения цепи произойдет не разрыв, а локальное ее «отслоение» от поверхности скольжения цепи в направлении действия приложенной силы. При этом адсорбционные связи образуются в новом месте или восстанавливаются на том же месте поверхности, но с другим участком активной цепи. В результате происходит локальная релаксация и перераспределение части внешних напряжений на соседние цепи, и к моменту разрыва отрезки активных цепей между соседними частицами наполнителя становятся примерно одинаковыми. Это облегчает ориентацию их и обеспечивает высокую прочность вулканизата.

Описанный процесс состоит, во-первых, в поглощении энергии растягиваемыми цепями, а во-вторых, в ее рассеянии (диссипации) в виде тепла трения, и поэтому может быть главной составляющей гистерезисных потерь. После сокращения образца, растянутого меньше, чем необходимо для разрыва, достигнутое выравнивание отрезков активных цепей сохраняется, так как внутренние напряжения вызывают скручивание цепей, а не обратное скольжение. При повторном растяжении напряжения распределяются равномерно по цепям, которые сильнее вытягиваются под действием меньшей нагрузки (уменьшается напряжение при заданном удлинении). Этот эффект усиливается перемещением частиц наполнителя при деформации. В подобных условиях, как полагают, упругое восстановление такого типа, как в ненаполненных вулканизатах, становится недостаточным [38].

Одним из доказательств механизма скольжения цепей является уменьшение (а не увеличение в соответствии с теорией высокоэластичности) псевдоравновесного модуля наполненных вулканизатов при повышении температуры испытания до 80—100 °С [41], а также появление особого максимума в спектре времен релаксации [42]. Описанный механизм помогает не только объяснить повышенный гистерезис, эффекты усиления и другие вязкостные и эластические свойства наполненных вулканизатов, но и дает ясное представление о том, как в присутствии «слабых» вулканизационных связей улучшаются свойства вулканизатов.

Вместе с тем один этот механизм недостаточен. На рис. 10.12 приведены кривые $\sigma - \varepsilon$ для вулканизатов с обычным и графитированным техническим углеродами. Последний специально обрабатывался для удаления с поверхности активных групп (графитации). В наполненных им вулканизатах образование химических межфазных связей менее вероятно, и механизм скольжения цепей может быть преобладающим при описании деформации. Однако для вулканизатов с обычными типами технического углерода увеличение σ с ростом ε зна-

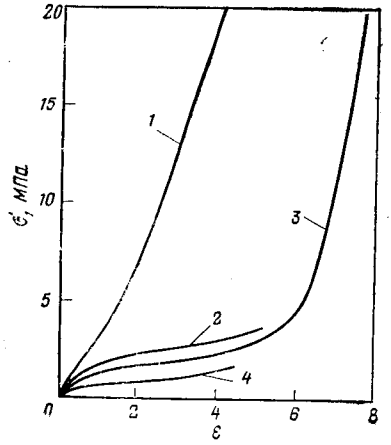


Рис. 10.12. Кривые напряжение σ — деформация ε для вулканизатов, наполненных усиливающим техническим углеродом (*1*), инертным грубодисперсным наполнителем (*2*), графитированным техническим углеродом (*3*) и без наполнителя (*4*) [43].

чительно сильнее, что указывает на участие в происходящих процессах межфазных связей.

Возвращаясь к рис. 10.11, представим, что цепи каучука прочно связаны с наполнителем. Тогда при растяжении вследствие раздвижения частиц наполнителя после достижения предельной длины короткой цепью и поглощения энергии, необходимой для разрыва химической связи, произойдет или отрыв этой активной цепи от наполнителя, или ее разрыв в среде каучука. При разрыве коротких цепей напряжение диссипирует и распределяется на несколько более длинных цепей, что приводит к усилению. Эффект «смягчения» обусловлен частичным разрушением сетки. В реальных наполненных вулканизатах проявляются оба эффекта (проскальзывания и разрыва цепей).

Если ММР активных цепей узкое, то распределение нагрузки по отдельным цепям оказывается относительно равномерным и достижение высокой степени растяжения и прочности вполне возможно и для случая сильного химического межфазного сшивания. При сравнительно большом числе цепей, химически связанных с частицей наполнителя, их общая энергия может оказаться настолько высокой, что прочность будет определяться прочностью частицы наполнителя, а не суммарной энергией межфазных связей каучука с частицей [25, с. 108]. Разрыв коротких цепей приведет лишь к более равномерной нагрузке на остальные цепи.

В наполненных вулканизатах заметно снижается максимум набухания в «хороших» для каучука растворителях. Учитывая, что наполнитель не набухает, можно пересчитать значения максимума набухания на фактическое содержание каучука в образце, а затем определить густоту сетки по уравнению Флори — Ренера. Полученные значения $1/M_{с.н}$ оказываются заметно выше, чем в соответствующих вулканизатах без наполнителя $1/M_{с.о}$.

Для учета влияния «жесткой» составляющей каучуковой фазы предложена специальная поправка [35], предполагающая, что набухание каучука у самой поверхности частицы наполнителя невелико, и лишь на некотором расстоянии от нее сетка набухает так же, как в ненаполненном вулканизате. Она достаточно хорошо выполняется для большого числа вулканизатов, содержащих активные наполнители:

$$v_{к.о}/v_{к.н} = 1 - m\varphi_н/(1 - \varphi_н) \qquad (10.20)$$

где $m = 3c(1 - v_{к.о}^{1/3}) + v_{к.о} - 1$; $v_{к.о}$ и $v_{к.н}$ — объемные доли каучука в равновесно набухших вулканизатах без наполнителя и с наполнителем; $\varphi_н$ — объемная доля наполнителя в наполненном вулканизате; c — константа, характеризующая наполнитель, но не зависящая от полимера, растворителя и степени вулканизации.

Приведенное уравнение достаточно хорошо описывает экспериментальные данные (рис. 10.13).

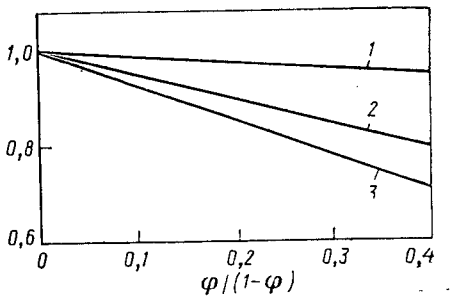


Рис. 10.13. Изменение набухания $v_{к.о}/v_{к.н}$ вулканизатов бутадиен-стирольного каучука в изооктане (*1*), полибутадиена (*2*) и натурального каучука (*3*) в *н*-гептане в зависимости от степени объемного наполнения $\varphi/(1-\varphi)$ техническим углеродом типа (HAF).

Судя по параметрам, входящим в уравнение (10.20), можно полагать, что дополнительное ограничение набухания сеток при введении наполнителя в первом приближении характеризуется образованием прочных межфазных связей, а свойства каучука и растворителя, состав вулканизующей системы и предыстория образца имеют подчиненное значение. При использовании величины $v_{к.н}$ для расчета густоты сетки следует иметь в виду, что обнаруживаемое дополнительное сшивание не обязательно связано с образованием прочных химических межфазных связей. В действительности нет данных, указывающих на то, что при набухании адсорбционные связи каучук — наполнитель полностью разрушаются.

Поэтому дополнительное сшивание в какой-то мере является отражением интенсивности физического взаимодействия каучук — наполнитель. Однако такая характеристика физического межфазного взаимодействия представляет интерес, поскольку физико-механические свойства наполненных вулканизатов определяются суммарной интенсивностью межфазного взаимодействия, включающего и химические и физические связи.

Описанные закономерности выведены при условии, что наполнитель не влияет на вулканизацию, что не совсем верно. Для изучения параметров сетки с учетом возможных реакций агента вулканизации на межфазной границе каучук — наполнитель с успехом привлекаются методы, основанные на анализе содержания золь-фракции и ее молекулярной массы [40]. Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении сшивания каучуковой фазы в сравнении с ненаполненными вулканизатами и интенсивном сшивании на межфазной границе раздела.

Полифункциональные сетки, близкие к сеткам наполненных вулканизатов, характеризуют структуру нового класса эластомеров — термоэластопластов [37, 43]. Широко применяются, в частности, трехблочные сополимеры стирол — бутадиен — стирол и стирол — изопрен — стирол (см. с. 130). Из-за несовместимости полидиеновых и полистирольных блоков для этих эластомеров характерна двухфазная структура. На рис. 10.14 представлена температурная зависимость тангенса угла механических потерь для бутадиен-стирольных термоэластопластов с разным содержанием

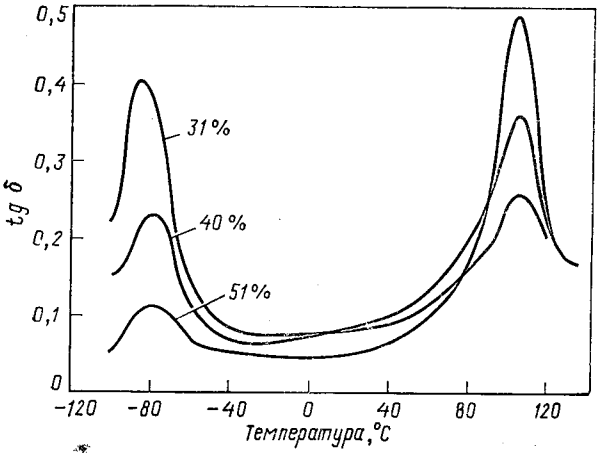


Рис. 10.14. Изменение тангенса угла механических потерь (tg δ) в зависимости от температуры для бутадиен-стирольных термоэластопластов с различным содержанием стирола (средняя молекулярная масса сополимера 150 000).

стирольных звеньев. Известно, что эта величина резко возрастает в момент перехода полимера из одного состояния в другое. На кривых видны два перехода, первый из которых (низкотемпературный) соответствует температуре стеклования $T_{сб}$ гомополимера бутадиена, а второй, высокотемпературный $T_{сст}$ для полистирола. Существование перехода, связанного с «расстекловыванием» полистирольных блоков, свидетельствует о том, что при температурах ниже температуры второго перехода полистирольные участки блок-сополимеров соединяются под действием сил межмолекулярного взаимодействия в микрочастицы застеклованного полистирола.

Сополимер при этом оказывается сшитым вследствие того, что полистирольные блоки одной молекулы попадают в разные застеклованные микрочастицы, которые можно рассматривать как своеобразные полифункциональные поперечные связи (рис. 10.15). Термоэластопласт по структуре подобен наполненному вулканизату с тем отличием, что застеклованные микрочастицы, состоящие из полистирольных блоков, являются одновременно и поперечными связями, и частицами усиливающего наполнителя. Размер этих частиц, определенный с помощью электронно-микроскопических и рентгеновских методов, равен 18—30 нм, т. е. примерно такой же, как и частиц усиливающего технического углерода.

Очевидно, что при температуре выше $T_{сст}$, когда интенсивность межмолекулярного взаимодействия между цепями жесткой фазы ослабляется, термоэластопласт становится однофазным и ведет себя как обычный, невулканизованный каучук.

Равномерность и геометрические параметры двухфазной структуры термоэластопласта (размеры блоков, молекулярно-массовое

распределение молекул и каждого типа блоков и степень ассоциации полистирольных блоков) сильно влияют на его физико-механические свойства.

Характер поперечных связей и параметры сетки наряду с их влиянием на статическую прочность определяют и динамические свойства вулканизата — динамический модуль, модуль внутреннего трения, гистерезисные потери, спектр времен релаксации и т. д. [13, с. 243; 16, с. 88]. Эти показатели в свою очередь отражаются на работоспособности (динамической выносливости) вулканизата, которая зависит как от структуры вулканизата, так и от режима деформации (температура, среда, амплитудная и частотная характеристика и т. д.).

Модификация цепей каучука при вулканизации способствует увеличению, а повышение средней молекулярной массы каучука — снижению потерь на внутреннее трение. Увеличение густоты сетки повышает динамический модуль и мало влияет на модуль внутреннего трения (вплоть до области очень густых сеток, где внутреннее трение, конечно, резко возрастает). Обнаружено заметное влияние на модуль внутреннего трения процессов деструкции цепей каучука при вулканизации. Значения этих характеристик возрастают при переходе от серных к тиурамным и, наконец, пероксидным вулканизатам.

Влияние агента вулканизации на упруго-гистерезисные свойства, а также на статическую прочность, длительное время объясняли как энергией диссоциации, так и длиной и гибкостью поперечных (мостичных) связей. Получавшиеся разными авторами противоречивые результаты долго не позволяли сделать вывод о важности этих параметров сетки. Недавно проведенные исследования [44] показали, что при одинаковой густоте сетки, близких степенях деструкции молекулярных цепей и равном содержании активной части сетки вулканизаты натурального каучука с различным типом поперечных связей не отличаются потерями на внутреннее трение (в режиме заданной энергии цикла и при комнатной температуре).

При повышенных температурах динамическая выносливость (работоспособность) вулканизатов с тиурамом или гексахлорэта-

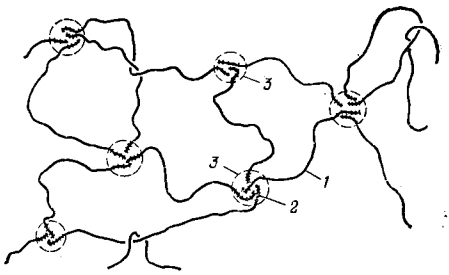


Рис. 10.15. Схема разделения фаз в бутадиен-стирольных и изопрен-стирольных трехблочных термоэластопластах [49, с. 517]:

1 — полибутадиеновые блоки; *2* — полистирольные блоки; *3* — микрочастицы фазы полистирола (домены).

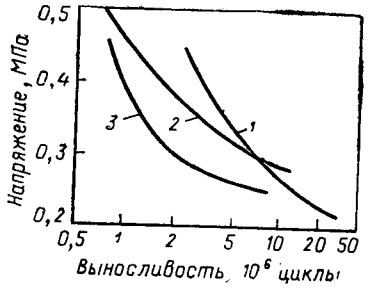


Рис. 10.16. Выносливость вулканизатов бутадиен-стирольного каучука в режиме симметричного знакопеременного кручения при 120 °С.

Вулканизующие системы: *1* — гексахлорэтан; *2* — тиурам; *3* — сера и дифенилгуанидин.

ном, содержащих термостойкие поперечные мостики, выше динамической выносливости серного вулканизата, содержащего значительную долю лабильных при 120 °С полисульфидных связей (рис. 10.16). Еще большей динамической выносливостью в таких же условиях обладают радиационные, солевые и олигоэфиракрилатные вулканизаты.

Термостойкость поперечных связей очень важна при создании резин, работающих при высоких температурах. В таких резинах избегают применять серные вулканизующие системы и широко употребляют пероксидные и тиурамные системы, гексахлор-*п*-ксилол, фенолоформальдегидные олигомеры и др. Следует отметить, что для уплотнительных резин статистическое распределение термостойких поперечных связей является предпочтительным.

Выявление взаимосвязи структуры вулканизатов с их прочностными и динамическими свойствами является важнейшей задачей химии и технологии эластомеров. На основании изложенного можно прийти к заключению, что эта проблема не может быть решена с привлечением какого-либо одного параметра трехмерной сетки. Вместе с тем повышение качества резины наблюдается при получении вулканизатов:

а) с оптимальной для заданного назначения резины концентрацией активных цепей сетки;

б) с минимальной степенью деструкции и модификации молекулярных цепей при максимальном содержании активной части цией активных цепей сетки;

в) с узким молекулярно-массовым распределением активных цепей;

г) с равномерным распределением вулканизационных узлов (в том числе полифункциональных) при отсутствии дефектов вул-вулканизационной сетки;

д) с определенным соотношением вулканизационных узлов различного типа — термостойких и подвижных, легко перегруппировывающихся;

е) с термостойкими поперечными связями;

ж) при учете предыстории формирования сетки из-за коллоидно-химического характера процесса.

10.5. КИНЕТИКА ВУЛКАНИЗАЦИИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ

С практической точки зрения желательно проводить вулканизацию в возможно короткий срок, чтобы обеспечить высокую производительность соответствующего оборудования. В то же время для получения вулканизата (резинового изделия) с наилучшими свойствами необходимо создать условия для формирования в нем оптимальной вулканизационной структуры. Изучение кинетики вулканизации является также основой при разработке механизма протекающих при вулканизации химических процессов [2, 17, 25, 45—49].

Если рассматривать зависимость модуля резиновой смеси от продолжительности вулканизациии (рис. 10.17), можно установить три стадии: индукционный период, формирование вулканизационной сетки, перевулканизация (или реверсия). Индукционный период — это промежуток времени при температуре вулканизации, в течение которого не наблюдается измеримого сшивания. Длительность индукционного периода определяется стойкостью резиновой смеси к преждевременной вулканизации (подвулканизации) во время различных стадий переработки, предшествующих вулканизации. Подвулканизация затрудняет переработку и снижает качество готовых резиновых изделий. Конечно, переработка протекает при более низких температурах, чем вулканизация, но, учитывая температурный коэффициент процесса, по индукционному периоду можно предсказать поведение резиновой смеси. Индукционный период особенно важен при получении многослойных изделий, где с его увеличением совулканизация отдельных слоев резиновой смеси усиливается.

Вслед за индукционным периодом происходит поперечное сшивание, скорость которого зависит от температуры, агента вулканизации и состава резиновой смеси. Результатом этой стадии является формирование вулканизационной структуры резины. Если продолжать нагревание и после того, как агенты вулканизации израсходованы, то наблюдается или дальнейшее повышение жесткости, или наоборот снижение модуля вулканизата. Это — стадия перевулканизации. Изменения свойств вулканизата на стадии перевулканизации связаны с термической перестройкой вулканизационной структуры и процессами окисления.

Завершению формирования вулканизационной структуры соответствует оптимум вулка-

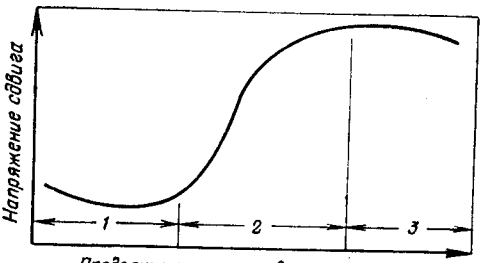


Рис. 10.17. Кривая изменения напряжения сдвига каучука при вулканизации:

1 — индукционный период; *2* — формирование вулканизационной сетки; *3* — перевулканизация (реверсия).

низации. В этом момент обычно получают вулканизат с наилучшими свойствами. Вулканизаты до оптимума называются недовулканизованными, а после — перевулканизованными.

При вулканизации большинства изделий какая-либо степень перевулканизации нежелательна. Изделия большой толщины могут оказаться относительно перевулканизованными с поверхности, соприкасающейся с теплоносителем в течение времени, которое необходимо для достижения оптимума вулканизации внутри изделия. Кроме того, при вулканизации таких изделий, как длинные транспортерные ленты или ремни, которые вулканизуются отдельными отрезками, необходимо некоторое перекрывание соседних отрезков, в результате в местах перекрывания происходит двухкратная вулканизация. Поэтому необходимо знать поведение резиновой смеси и в условиях перевулканизации. Для процесса вулканизации оценивается плато вулканизации — отрезок времени, в течение которого значения измеряемого параметра, близкие к оптимальным, меняются относительно мало. Широкое плато вулканизации характерно для резиновых смесей, скорость изменения свойств которых на стадии перевулканизации невелика.

Для измерения скорости вулканизации на всех стадиях процесса разработаны различные методы, которые разделяют на химические, физические и осуществляемые непрерывно с помощью специальных приборов.

К химическим относятся методы, позволяющие определить расход введенного агента вулканизации или отдельных компонентов вулканизующей системы (например, серы и ускорителей при серной вулканизации, пероксидов и т. д.), присоединение агента вулканизации или его фрагментов к каучуку, химическое строение мостичных поперечных связей, изменение молекулярной структуры цепей каучука при модификации агентами вулканизации и т. д. Применение химического или физико-химического метода определяется химическим строением агента вулканизации и каучука в соответствии с рекомендациями аналитической химии [9, 16, с. 88; 18].

Среди физических методов широко распространено исследование для серии резиновых пластин, изготовленных из одной резиновой смеси и вулканизованных разное время, прочности при растяжении, относительного и остаточного удлинения при разрыве, напряжений при удлинении на 100 и 300% и т. д. Этот метод пригоден при большой разнице в скоростях вулканизации сравниваемых смесей и непригоден при малом различии в скорости из-за большой ошибки опыта. Для образцов, приготовленных из одной смеси, но вулканизованных разное время, хорошие результаты дает измерение максимума набухания, равновесного модуля при растяжении и сжатии, константы эластичности C_1 из уравнения Муни — Ривлина, построенных в виде кинетических зависимостей. Известны и другие методы [2, 49—51].

Необходимость испытания серии образцов делает названные физические методы длительными, а даже небольшие колебания в условиях получения образцов (температуры, времени и т. д.) заметно увеличивают ошибку определения. В связи с этим разрабатываются приборы, позволяющие получить всю кинетическую кривую вулканизации на одном образце (реометры, вулкаметры) [2, 49—51]. Широкое применение в лабораторной практике получили реометры фирмы Monsanto (США). В образец резиновой смеси запрессовывается ротор, который в ходе вулканизации периодически поворачивается на небольшой угол. По мере вулканизации возрастает упругость смеси и увеличивается максимальное крутящее усилие, необходимое для поворота ротора, что позволяет оценить изменение модуля сдвига при вулканизации.

Такие приборы применяют для определения скорости вулканизации вместо определений физико-механических свойств по серии образцов, вулканизованных различное время. Накапливается все больше данных, что непрерывные реометрические кривые и кривые по модулю растягиваемых до разрыва образцов совпадают. Применение реометров позволяет довольно точно выявить изменения скорости вулканизации при небольших изменениях концентрации агента вулканизации или состава вулканизующей системы, определить время достижения оптимума и вид плато вулканизации, изменения вулканизата при перевулканизации.

Полученные с помощью описанных методов кинетические кривые используют для расчета таких параметров, как константы скорости, температурные коэффициенты и энергия активации процесса в соответствии с уравнениями формальной кинетики химических реакций. Долгое время считали, что большинство кинетических кривых описывается уравнением первого порядка. Было найдено, что температурный коэффициент процесса равен в среднем 2, а энергия активации меняется от 80 до 150 кДж/моль в зависимости от агента вулканизации и молекулярного строения каучука. Однако более точное определение кинетических кривых и их формально-кинетический анализ, проведенный В. Шееле [52], показал, что во многих случаях порядок реакции меньше 1 и равен 0,6—0,8, а реакции вулканизации являются сложными и многостадийными.

Наблюдая за различными характеристиками одной и той же смеси в процессе вулканизации, легко обнаружить, что они изменяются с разной скоростью. На рис. 10.18 в качестве примера приведены данные для серной вулканизации натурального каучука. Следовательно, кинетические расчеты, проведенные по данным изменения одного какого-либо свойства, не могут характеризовать совокупность всех явлений, протекающих в процессе вулканизации, а нужны независимые измерения различных характеристик системы, изменяющихся в ходе вулканизации. Например, измеряя при серной вулканизации расход введенной (свободной) или содержание связанной серы в течение процесса трудно предсказать свойства вулканизатов, так как в зависимости от типа ускорителя возможно образование и полисульфидных, и моносульфидных поперечных связей, той или иной степени внутримолекулярного присоединения серы и т. д. Точно также определение степени сшивания по модулю упругости ничего не говорит о теплостойкости или распределении поперечных связей. Разная скорость изменения отдельных параметров системы при вулканизации свидетельству-

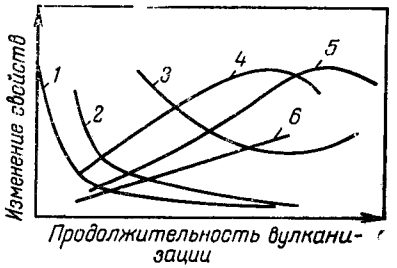


Рис. 10.18. Изменение свойств натурального каучука при вулканизации:

1 — пластичность; *2* — остаточное удлинение; *3* — *3* — содержание золь-фракции (хлороформенный экстракт); *4* — равновесный модуль; *5* — прочность при растяжении; *6* — содержание присоединенной серы.

ет о сложном характере процесса и ограниченной полезности информации, получаемой формальным кинетическим расчетом для объяснения механизма процесса. Обычно для этого сопоставляют друг с другом по времени и скорости изменения отдельных параметров вулканизации.

Общие закономерности химических реакций при вулканизации определяются тем, что они являются разновидностями химических реакций в макромолекулах. К макромолекулярным относятся процессы сшивания и деструкции, к полимераналогичным — реакции по функциональным группам в цепях (карбоксильным, пиридиновым, нитрильным, хлорсульфоновым и т. д.). Указанные реакции протекают при большом избытке каучука и дефиците реагента, так как для достижения оптимальной густоты сетки достаточно, чтобы в реакцию вступило всего 1—2% мономерных звеньев каучука (при этом $M_c = 4000—7000$). Реакции протекают не в разбавленных растворах, когда все функциональные группы полимера в равной мере доступны для низкомолекулярного реагента и суммарная скорость процесса определяется скоростью основной реакции функциональных групп, а в высоковязкой среде каучука, когда равномерное распределение реагента (агента вулканизации) в каучуке затруднительно. Для конденсированных полимерных систем скорость и во многих случаях и направление реакции зависят от скорости диффузии и растворимости реагента в системе, а также от соотношения скоростей химической реакции и диффузии. Если скорость реакции выше, то агент вулканизации вступит в реакцию раньше, чем будет достигнуто его равномерное распределение, и распределение поперечных связей окажется крайне неравномерным. Кроме того, важно, чтобы взаимодействие агента вулканизации и каучука не протекало в процессах переработки резиновой смеси.

Очевидно, увеличивая продолжительность смешения реагентов или несколько повышая температуру, можно достичь равномерного распределения в каучуке тех реагентов, которые хорошо в нем растворяются, например кумилпероксида или других относительно малополярных агентов вулканизации. Однако таких агентов вулканизации сравнительно немного. Чаще применяются вещества, плохо или совсем нерастворимые в каучуках. Растворимость большинства ускорителей серной вулканизации класса тиазолов, сульфенамидов, тиурамов и дитиокарбаматов в каучуке не превышает 0,2—0,3%, а их содержание в резиновых смесях достигает 0,5—3%. Нерастворимы в каучуках оксид цинка — активатор серной вулканизации и агент вулканизации для хлоропреновых и карбоксилсодержащих каучуков, неорганические кислоты и соли — активаторы смоляной вулканизации и агенты вулканизации каучуков по пиридиновым и нитрильным группам, оксиды магния и кальция, часто применяемые в качестве активаторов несерной вулканизации каучуков специального назначения, бифургин и салицилальимин меди — вулканизующие агенты для фторкаучука и т. п.

Олигомерные агенты вулканизации — эпоксидные и алкилфенолоформальдегидные олигомеры, олигоэфиракрилаты, низкомолекулярные полиэфирные и полиуретановые олигомеры в большинстве случаев плохо совместимы с каучуком и в применяемых для вулканизации концентрациях образуют в смеси отдельную фазу (в виде тонкодиспергированных капель). Поэтому на практике стремятся добиться равномерного диспергирования агента вулканизации в среде каучука в виде частиц минимально допустимого размера. В качестве диспергатора чаще применяют жирные кислоты, например стеариновую кислоту или ее аналоги, полученные окислением нефтепродуктов (синтетические жирные кислоты). Стеариновая кислота приобретает свойства высокоэффективного поверхностно-активного вещества после взаимодействия с оксидом цинка с образованием дистеарата цинка [53]. Поверхностно-активными свойствами отличаются и другие компоненты резиновых смесей. В присутствии ПАВ наблюдается агрегация даже в том случае, когда концентрация агента вулканизации ниже его предельной растворимости в каучуке. Так, если смесь полибутадиена с 1,2% серы является однородной, то при введении в нее ПАВ на основе оксиэтилированных спиртов появляются агрегаты серы, обнаруживаемые методом малоуглового рентгеновского рассеяния [54].

Концентрирование растворимого реагента происходит в результате адсорбции, если в состав резиновой смеси входят нерастворимые компоненты, например оксиды цинка или магния и технический углерод.

При использовании бифункциональных реагентов вулканизация протекает как два последовательных процесса: вначале присоединяется агент вулканизации к одной молекуле каучука, а затем уже модифицированная молекула сшивается в результате реакции с соседней неизмененной. При этом возможно локальное концентрирование непрореагировавших молекул реагента возле прореагировавшего звена макромолекулы и в условиях полного его исходного растворения в каучуке, а в системе с начальным гомогенным распределением агента вулканизации могут протекать гетерогенные реакции.

Таким образом, в большинстве случаев агенты вулканизации не растворены, а более или менее равномерно диспергированы в резиновой смеси. Следствием этого является формирование вулканизационной структуры в результате гетерогенных (а не гомогенных) реакций, так как химические процессы развиваются на границе раздела каучук — частица дисперсной фазы агента вулканизации. Если каучук и дисперсные частицы агента вулканизации контактируют друг с другом достаточно долго (что фактически имеет место, учитывая длительность процессов переработки резиновой смеси), то происходит адсорбция каучука, сопровождающаяся упорядочением цепей на межфазной поверхности и, возможно, изменением ММР [25, с. 109]. Поэтому сшивание протека-

ет не статистически, а в результате реакций, локализованных в микрообъемах, и с участием более или менее упорядоченных цепей каучука. Все это способствует формированию сетки с более однородным распределением ММР активных цепей сетки.

В результате гетерогенной реакции возможно образование тетрафункциональной сетки, когда цепи каучука, соединенные (сшитые) на поверхности частицы агента вулканизации, под действием натяжения цепей десорбируются и переходят в каучуковую среду. При этом образуется гомогенная сетка с измененным ММР активных цепей. Если цепи необратимо присоединяются к частице агента вулканизации, то образуются полифункциональные сетки с вулканизационными узлами в виде частиц коллоидного размера. Такие сетки принято называть микрогетерогенными.

Структура и свойства сеток, получаемых в результате гетерогенных реакций, определяются не только химическими, но и коллоидно-химическими факторами процесса, так как формирующаяся вулканизационная структура (и прежде всего ММР активных цепей сетки) зависит от размера дисперсных частиц агента вулканизации, их распределения в каучуке и интенсивности межмолекулярного взаимодействия каучук — поверхность дисперсной частицы агента вулканизации. Влияние этих факторов проявляется в процессах смешения и переработки резиновых смесей, поэтому необходимо учитывать, что структура сетки и свойства вулканизатов заметно зависят от предыстории образца.

Выше (в части II) было показано, что гомогенные реакции в полимерах сопровождаются внутримолекулярными реакциями и циклизацией, что на скорость и эффективность гомогенных реакций влияет присутствие растворимых примесей, включая кислород и антиоксиданты, уменьшение скорости диффузии реагентов при превращении каучука в гель. Для гетерогенных реакций вероятность побочных реакций уменьшается.

Независимо от того, в результате гомогенной или гетерогенной реакции формируется вулканизационная сетка, обязательным условием вулканизации является соединение практически всех молекул каучука в единую трехмерную сетку. При гомогенной реакции такое сшивание представляется очевидным. Эффективное сшивание макромолекул при гетерогенной реакции с учетом современных представлений об адсорбции полимеров объясняется следующим образом [25, с. 109]. При контакте с поверхностью диспергированной частицы агента вулканизации макромолекула распределяется возле нее в виде деформированного клубка или складчатой структуры так, что адсорбированными оказываются только вершины петель, а сами цепи в основном расположены в каучуковой среде. Вследствие малой площади контакта вероятность взаимодействия каждой молекулы с агентом вулканизации на поверхности дисперсной частицы близка к единице. Рядом на поверхности оказываются вершины петель (звенья) разных молекул, поэтому сшивание протекает эффективно. Кроме того, при обычных

концентрациях агентов вулканизации расстояние между их частицами меньше длины средней макромолекулы и возможна также реакция последней с различными частицами вулканизующего агента.

До сих пор исследования гетерогенных реакций вулканизации имеют качественный характер. Даже для случая простых низкомолекулярных веществ количественный анализ гетерогенных реакций не разработан в достаточной мере, тем более трудным является подобный анализ для макромолекулярных реакций. Вместе с тем, и качественный анализ возможного гетерогенного характера протекающих процессов позволяет более правильно оценить результаты исследования и целенаправленно подбирать новые агенты вулканизации, составлять комбинации вулканизующих агентов и подбирать активаторы вулканизации. С учетом коллоидно-химических особенностей процесса можно расширить круг веществ, пригодных в качестве агентов вулканизации; ими могут быть, в частности, нерастворимые в каучуке вещества, монофункциональные в реакциях с каучуком соединения.

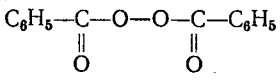
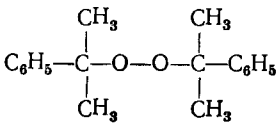
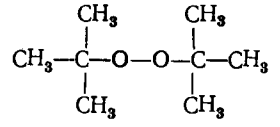
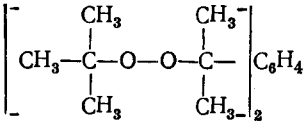
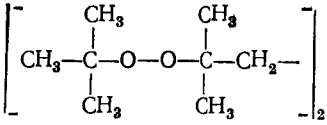
Таким образом, можно выделить две группы химических процессов, приводящих к вулканизации каучука: во-первых, гетерогенные процессы, в результате которых формируется либо гомогенная, либо микрогетерогенная вулканизационная структура; во-вторых, гомогенные процессы с участием растворенных в каучуке агентов вулканизации, приводящие к формированию также гомогенной либо микрогетерогенной сетки.

Сформулированные положения о кинетике и топографии сшивания рассмотрены ниже на примере вулканизации каучуков пероксидами, метакрилатом магния, тиурамом с оксидом цинка и дибромалканами.

10.6. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ

Пероксиды довольно хорошо растворяются как в неполярных, так и в полярных каучуках, поэтому пероксидная вулканизация является наглядным примером вулканизации, протекающей в гомогенной системе с образованием статистической сетки поперечных связей [7, 47, 48, 55].

Вулканизация натурального каучука бензоилпероксидом впервые была описана еще в 1915 г. И. И. Остромысленским. Однако практического использования процесс не нашел, так как по свойствам пероксидные вулканизаты натурального каучука уступают серным (см. рис. 10.8). Пероксидная вулканизация получила распространение в настоящее время для изготовления резин с повышенной теплостойкостью из этиленпропиленового, бутадиен-нитрильного, силоксанового и фторкаучуков. Для вулканизации эластомеров применяются следующие органические пероксиды, температура вулканизации и период полураспада при 160 °С которых приведены ниже:

Название	Формула	Температура вулканизации, °С	Период полураспада при 160 °С, мин
Бензоилпероксид		110	24*
Кумилпероксид		150	4—6
трет-Бутилпероксид		160	22—25
п-Ди(*трет*-бутилперокси-изопропил)бензол		160	5—7
2,5-Бис(*трет*-бутилперокси)-2,5-диметилгексан		160	6—8

* При 100 °С.

При вулканизации пероксида процесс сшивания вызывается действием свободных радикалов. Поэтому важнейшей характеристикой пероксидов как агентов вулканизации является температура эффективного распада и условия реакции, при которых происходит их распад с наибольшим выходом радикалов, способных взаимодействовать с полимером. Необходимо, чтобы температура эффективного распада пероксидов была выше температуры, при которой эластомер смешивается с пероксидом и перерабатывается на других технологических стадиях (каландрование, шприцевание и т. д.). С этой точки зрения бензоилпероксид, распадающийся с заметной скоростью при 70—85 °С, неудобен вследствие преждевременной вулканизации (скорчинга) во время изготовления резиновых смесей.

К основным техническим требованиям, которым должен удовлетворять пероксид, относятся следующие: нетоксичность как самого пероксида, так и продуктов его распада; нелетучесть при приготовлении смесей; хорошая совместимость с каучуком; высокая скорость разложения при температуре вулканизации; высокая эффективность сшивания, определяемая числом поперечных связей, образующихся при распаде одной молекулы пероксида, в том числе в присутствии активных наполнителей, противостарителей и других компонентов резиновых смесей; минимальное влияние

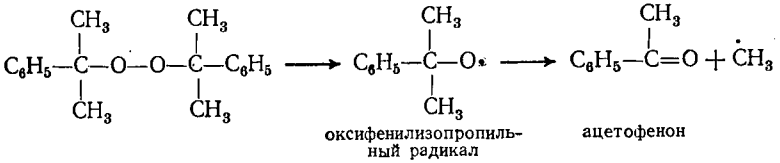
побочных реакций, вызывающих деструкцию вулканизационной сетки и каталитического воздействия продуктов разложения пероксида на окисление эластомера и изделий из него.

Разложение пероксидов может происходить под действием нагревания и индуцирующего воздействия других реакций. Термическое разложение органического пероксида является гомолитическим и протекает по схеме

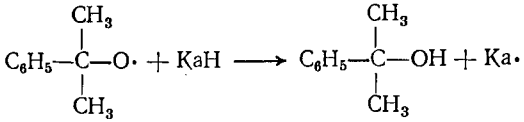
$$ROOR' \rightleftharpoons RO\cdot + R'O\cdot$$

Стабильность пероксидов зависит от заместителя при атоме углерода. Электронодонорные группы (OH, CH_3) понижают термическую стойкость пероксида, а электроноакцепторные группы (Cl, Br, фенил) повышают ее. Например, 2,4-дихлорбензоилпероксид заметно устойчивее бензоилпероксида.

Пероксиды со сложными органическими радикалами могут претерпевать ступенчатый распад. Так, кумилпероксид может распадаться по следующей схеме:



Соотношение между продуктами распада зависит от температуры вулканизации и состава полимера, взаимодействующего с пероксидом. В среде ненасыщенного эластомера, в молекулах которого содержится подвижный водород в составе α-метиленовых групп, оксифенилизопропильный радикал стабилизуется за счет отрыва подвижного водорода от молекулы каучука (КаН), превращаясь в стабильный кумиловый спирт:



Так, степень превращения кумилпероксида в кумиловый спирт в полиизопрене превышает 90%. В среде насыщенного эластомера, для которого реакция отрыва водорода требует большей энергии активации, в значительной степени проявляется вторая стадия распада пероксида, и с каучуком взаимодействует метильный радикал:

$$КаН + \cdot CH_3 \longrightarrow Ка\cdot + CH_4$$

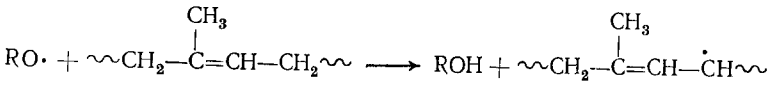
Например, при вулканизации этиленпропиленового каучука около половины введенного пероксида превращается в ацетофенон.

Эффективность распада пероксида на радикалы и использования радикалов в реакциях с каучуком зависит от состава резиновой смеси подобно тому, как всякая радикальная реакция зависит от

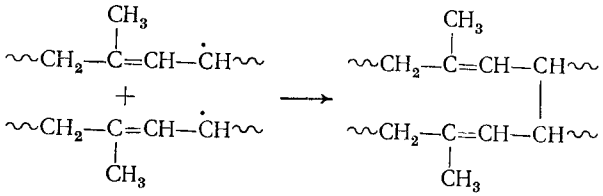
присутствия примесей. Так, введение в смесь ингредиентов кислотного характера уменьшает эффект сшивания при применении диалкильных и диарилалкильных пероксидов (ди-*трет*-бутилпероксид, кумилпероксид) и не влияет на сшивание диацильными пероксидами (бензоилпероксид). Считают, что кислотная среда способствует гетеролитическому распаду пероксидов и, следовательно, уменьшает концентрацию пероксидных радикалов, взаимодействующих с эластомером. Тормозит радикальную вулканизацию, в частности, кислый канальный технический углерод. Отрицательный эффект канального технического углерода уменьшают, добавляя в смесь вещества щелочного характера. Нафтеновые и ароматические масла также тормозят процесс пероксидной вулканизации, так как они относительно легко дегидрируются при взаимодействии с пероксидными радикалами. Установлено, что любые компоненты резиновых смесей, являющиеся акцепторами свободных радикалов (противостарители, ускорители и др.), затрудняют радикальный процесс пероксидной вулканизации, а в некоторых случаях полностью его ингибируют. В связи с этим компоненты резиновой смеси для пероксидной вулканизации подбирают специально.

Образовавшиеся в результате реакции каучука с радикалами пероксида полимерные радикалы либо взаимодействуют с другими радикалами (или молекулами) каучука, вызывая сшивание, либо участвуют в побочных реакциях модификации и деструкции молекул каучука. Степень проявления указанных процессов зависит от строения эластомера и пероксида, состава резиновой смеси и условий реакции.

При вулканизации полиизопрена и других ненасыщенных эластомеров реакция начинается с отрыва водорода α-метиленовой группы пероксидным радикалом RO· и образования полимерного аллильного радикала:

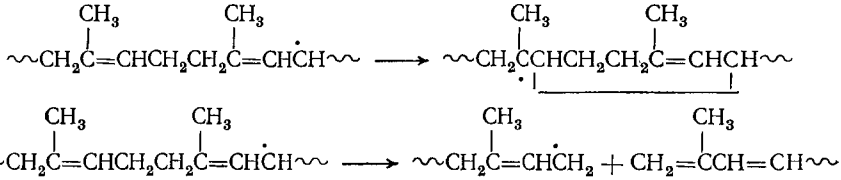


Полиизопропенильные радикалы, взаимодействуя между собой, образуют поперечные углерод-углеродные связи:



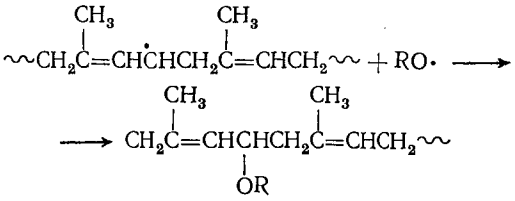
При распаде каждой молекулы пероксида образуются два полимерных радикала, рекомбинации которых способствует высокий эффект «клетки», характерный для вязкой фазы каучука.

К числу побочных реакций, которые полимерный радикал может инициировать, относятся прежде всего реакции циклизации и разрыва цепи по схемам:



Последняя реакция является основной в процессах деструкции, наблюдаемых при пероксидной вулканизации.

Наконец, полимерный радикал может дезактивироваться при присоединении радикалов пероксида:



При вулканизации *цис*-полиизопрена доля побочных реакций невысока, так как эффективность сшивания близка к 1 (одна поперечная связь образуется на молекулу распавшегося пероксида), а практически весь введенный кумилпероксид обнаруживается в виде кумилового спирта и ацетофенона.

В случае полибутадиена к каучуку присоединяется до 20% введенного в смесь кумилпероксида. Тем не менее эффективность сшивания полибутадиена выше, чем полиизопрена (рис. 10.19), так как полибутадиенильные радикалы активнее, и они расходуются не только в реакциях рекомбинации, но и взаимодействуют с двойными связями молекул каучука, что приводит к высокому выходу сшивок. В зависимости от молекулярного строения каучука и присутствия примесей на каждую молекулу распавшегося пероксида может образоваться от 10 до 45 поперечных связей. Эффективность сшивания возрастает у полибутадиенов с повышенным содержанием звеньев 1,2. Поэтому считают, что в полибутадиенах при вулканизации развивается полимеризационный процесс с

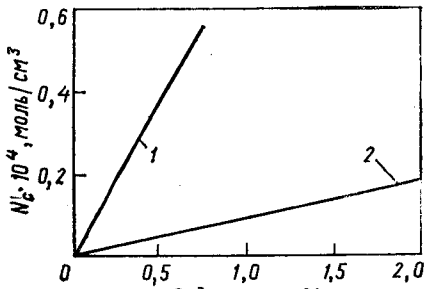
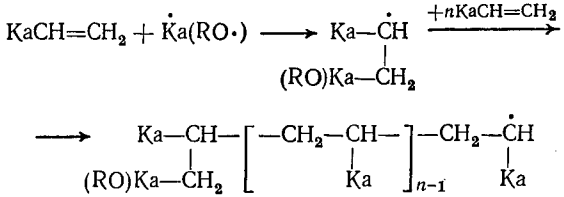
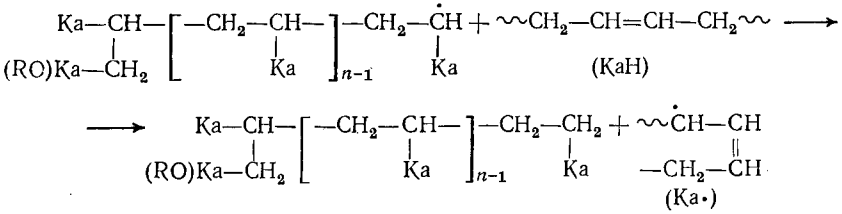


Рис. 10.19. Изменение концентрации поперечных связей в зависимости от начального содержания кумилпероксида для вулканизатов *цис*-полибутадиена (*1*) и натурального каучука (*2*).

участием в основном боковых винильных групп («кросс-полимеризация»):



Однако число актов соединения молекул каучука невелико ($n=3\div7$), так как подвижность полимерного радикала сильно уменьшается после каждого акта присоединения из-за быстро возрастающих стерических препятствий, и этот процесс сопровождается частыми актами передачи цепи:



Если передача цепи полимеризации происходит после присоединения винильной группы к полимерному радикалу, то с точки зрения сшивания соотношение актов присоединения молекул и передачи полимеризационной цепи не имеет принципиального значения. Кинетический анализ показывает, что обрыв цепной реакции рекомбинацией с радикалом каучука (Ка•+Ка•) или пероксида (Ка•+RO•) маловероятен и основным является взаимодействие с примесями (антиоксидантами и другими ингредиентами резиновых смесей). Действительно, как видно из рис. 10.20, эффективность сшивания обычного, защищенного антиоксидантами, и экстрагированного полибутадиена неодинакова, и различия возрастают с увеличением концентрации пероксида.

Бутадиен-стирольный каучук имеет такую же эффективность сшивания, как и бутадиеновый. При вулканизации бутадиен-нитрильного каучука эта величина близка к единице.

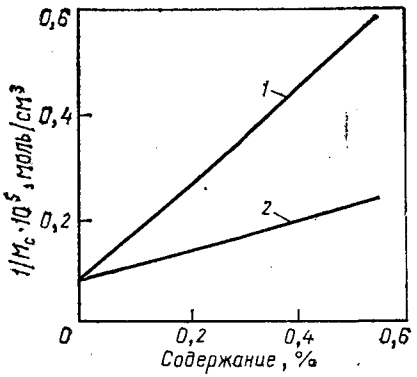
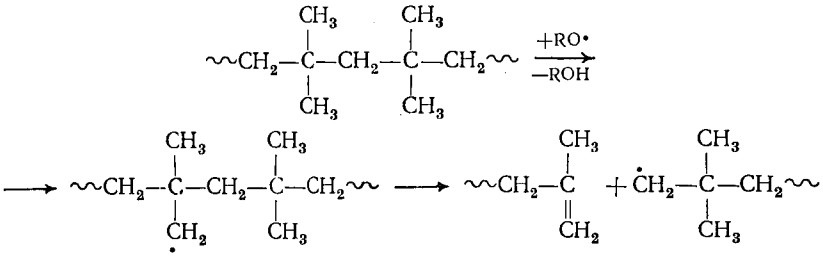


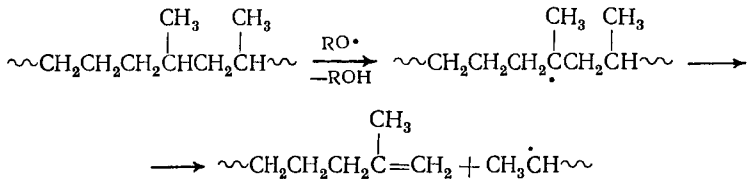
Рис. 10.20. Изменение концентрации сшитых цепей ($1/M_c$) в зависимости от содержания кумилпероксида в резиновой смеси при вулканизации (8 ч, 145 °С) полибутадиена, очищенного экстракцией (*1*) и неочищенного (*2*) [52, с. 108].

Под действием органических пероксидов полиизобутилен практически не вулканизуется, а бутилкаучук вулканизуется довольно трудно. Это объясняется тем, что под действием пероксидного радикала преимущественно отщепляется водород от боковой метильной группы в молекулах указанных полимеров. Образующийся при этом полимерный радикал относительно легко изомеризуется с разрывом цепи:



Такая реакция требует меньшей энергии активации, чем сшивание путем рекомбинации полимерных радикалов.

Наибольшее практическое применение органические пероксиды нашли для вулканизации сополимера этилена с пропиленом (СКЭП), силоксановых каучуков и других насыщенных эластомеров. Процесс осуществляется при температурах 150 °С и выше под действием кумилпероксида и других диалкил- и алкиларалкилпероксидов, у которых пероксидная группа присоединена к третичному атому углерода. У этиленпропиленового каучука поперечные связи образуются в результате рекомбинации полимерных радикалов. Наряду с этим происходит разрыв цепи, вероятность которого повышается с увеличением содержания пропиленовых звеньев в сополимере. Если два или более пропиленовых звена соединены друг с другом, то полимерный радикал изомеризуется с разрывом цепи по реакции:



Поэтому эффект сшивания этиленпропиленового каучука колеблется от 0,7 до 0,1 сшивок на молекулу пероксида. Для преодоления деструктивных процессов в резиновые смеси на основе этиленпропиленового каучука вместе с пероксидом вводят различные добавки (серу, полимеризующиеся непредельные соединения и т. д.).

Вулканизация насыщенных силоксановых каучуков происходит в результате рекомбинации полимерных радикалов, как и в случае этиленпропиленовых или *цис*-изопреновых каучуков. Для вул-

канизации применяют в основном 2,4-дихлорбензоилпероксид. При вулканизации силоксановых каучуков, содержащих боковые винильные группы (в метилвинильных звеньях), необходимая концентрация пероксида снижается (до 0,3—0,5%), а механизм процесса напоминает описанный выше для полибутадиена. Вулканизация диалкил- или диарилалкилпероксидами позволяет получать резины со значительно меньшим накоплением остаточных деформаций.

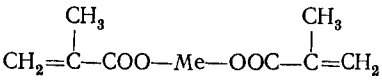
Сшивание каучуков пероксидами протекает как реакция первого порядка. Особенностью кинетических кривых степени сшивания является отсутствие участка реверсии. Действительно, процессы сшивания и деструкции отражают два направления превращений полимерного радикала, идущих с разной скоростью, но заканчивающихся одновременно с израсходованием пероксида. По этой причине отношение β/α постоянно в течение всей вулканизации. Как правило, оптимум вулканизации достигается при продолжительности вулканизации, равной 4—5 периодам полураспада пероксида при температуре вулканизации.

Однако кинетические кривые по физико-механическим характеристикам, например по прочности, имеют максимум, особенно заметный у регулярных кристаллизующихся каучуков (см. рис. 10.8). Ухудшение свойств вулканизатов связано с затруднениями ориентации активных цепей при растяжении при повышении густоты сетки выше оптимального значения.

Пероксидные вулканизаты характеризуются при повышенной теплостойкости относительно невысокими прочностными свойствами. Как уже отмечалось, причиной этого является формирование в результате гомогенного процесса статистической сетки с широким ММР активных цепей. Вместе с тем, когда созданы условия для локального концентрирования пероксида, то получают вулканизаты с улучшенными прочностными свойствами. Такие эффекты наблюдали в наполненных смесях и в некоторых случаях при получении вулканизатов пленок натурального латекса.

10.7. ВУЛКАНИЗАЦИЯ СОЛЯМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Этот способ вулканизации можно рассматривать как модельный процесс гетерогенной вулканизации, приводящий к формированию микрогетерогенной вулканизационной структуры [25, с. 79]. В качестве агентов вулканизации наиболее широко изучены соли двухвалентных металлов — метакрилаты магния и цинка:



С помощью различных методов анализа (микроскопического, электронно-микроскопического и рентгеновского, дифференциаль-

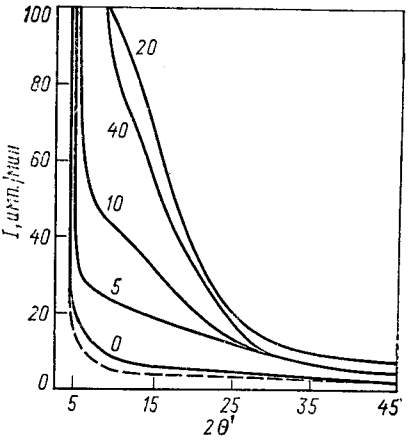


Рис. 10.21. Спектры малоуглового рентгеновского рассеяния вулканизатов бутадиен-стирольного каучука, полученных в присутствии метакрилата магния и кумилпероксида.

Цифры около кривых указывают содержание метакрилата магния (масс. ч.) в смеси, (— — —) — рассеяние фона.

ного термического и определения растворимости соли в углеводородных растворителях, моделирующих строение каучука), было доказано, что метакрилат магния практически не растворяется в каучуках, а также установлено, что с каучуком реагируют не отдельные молекулы, а кристаллики соли, включающие большое число отдельных молекул непредельного соединения. Иными словами, вулканизация протекает как гетерогенный процесс и сопровождается полимеризацией соли.

При нагревании каучука с солью непредельной кислоты сшивание протекает слабо. Эффект сшивания резко повышается при активировании вулканизации кумилпероксидом. Специальными опытами показано, что при концентрации последнего 0,8—1,0% практически весь введенный пероксид адсорбируется на полярных частицах соли, и гомогенная пероксидная вулканизация не протекает в сколько-нибудь заметной степени. Это подтверждается, в частности, низким сшиванием эластической среды (см. ниже).

Химические реакции при вулканизации в целом аналогичны тем, которые, как было показано в гл. 2, протекают при привитой полимеризации.

Микрогетерогенность резиновой смеси с метакрилатами магния и натрия и кумилпероксидом сохраняется и после вулканизации. Об этом свидетельствует заметное рассеяние рентгеновских лучей в малых углах (рис. 10.21), интенсивность которого возрастает с увеличением содержания соли. После удаления свободной соли экстракцией этанолом рассеяние не исчезает, что свидетельствует о химическом присоединении соли к каучуку. Размеры наименьших частиц соли в вулканизате равны 14—25 нм, т. е. близки к размерам частиц технического углерода и других усиливающих наполнителей.

При обработке солевых вулканизатов смесью диоксан — этанол — соляная кислота присоединенные к каучуку частицы соли превращаются в полиметакриловую кислоту, привитую к каучуку (привитой полимер) и не связанную с каучуком (гомополимер). Результаты химического анализа вулканизата бутадиен-стирольного каучука с 1 масс. ч. кумилпероксида и различным содержанием метакрилата магния приведены ниже:

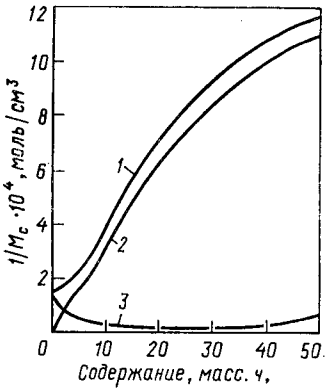
Содержание метакрилата магния в смеси, масс. ч.	5	10	20	30	40
Содержание в вулканизате, % (отн.)					
метакрилата магния	14,6	10,3	11,6	11,0	10,0
полиметакрилата магния после превращения в полиметакриловую кислоту					
в виде привитого полимера	67,2	66,2	62,9	60,0	57,0
в виде гомополимера	28,2	23,5	25,5	29,9	33,2

Молекулярная масса вымываемой из солевых вулканизатов полиметакриловой кислоты равна 800—1000. Поскольку обрыв цепи при твердофазной полимеризации солей осуществляется за счет диспропорционирования, большой выход привитого полимера указывает на преобладающее инициирование вулканизации в результате непосредственной реакции пероксида с каучуком.

Учитывая, что солевые вулканизационные узлы разрушаются при обработке образцов смесью диоксан — этанол — соляная кислота, общую концентрацию активных цепей можно разделить на концентрацию активных цепей, присоединенных к частице заполимеризованной соли, и концентрацию поперечных связей в массе каучука, возникших в результате самостоятельного вулканизующего действия пероксидного инициатора. Как видно из рис. 10.22, общая степень сшивания бутадиен-стирольного каучука при увеличении концентрации метакрилата магния возрастает в результате повышения концентрации активных цепей, связанных с частицами соли, а концентрация связей С—С в массе каучука уменьшается. При концентрации метакрилата магния 20—30 масс. ч. образуются главным образом связи каучука с солью (90—94% общего числа поперечных связей), а эластичная фаза между частицами привитой полисоли сшита очень слабо.

Таким образом, в результате плохой растворимости соли в каучуке и полимеризации ее в процессе вулканизации возникает специфическая вулканизационная структура, основным элементом которой являются заполимеризованные частицы соли, связанные химическими связями с большим числом окружающих ее макромолекул каучука. Такие вулканизационные узлы являются частицами микрофазы, диспергированной в каучуке, и поэтому помимо обычной функции — соединения молекул каучука в единую пространственную сетку — выполняют также функцию усиливающего наполнителя.

Свойства солевых вулканизатов определяются свойствами дисперсной фазы (микрогетерогенных узлов цепи), дисперсионной среды (каучуковой фазы) и интенсивностью взаимодействия между ними. Так, ненаполненные солевые вулканизаты каучуков нерегулярного строения, например бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, имеют прочность при растяжении до 16—18 МПа, тогда как соответствующие пероксидные вулканизаты только 1,5—2,0 МПа. Однако при замене метакрилата магния на заранее заполимеризованный полиметакрилат магния усиления пероксидно-



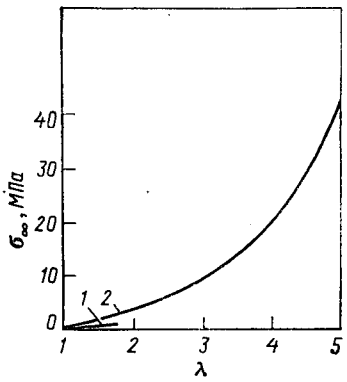


Рис. 10.22. Изменение концентрации активных цепей в зависимости от содержания метакрилата магния в вулканизатах бутадиен-стирольного каучука:
1 — общая концентрация активных цепей; *2* — концентрация активных цепей, связанных с метакрилатом магния; *3* — концентрация активных цепей, сшитых в массе эластомера С—С-связями.

Рис. 10.23. Кривые напряжение σ_∞ — степень растяжения λ для пероксидного (*1*) и солевого (*2*) вулканизатов СКМС-30АРК, полученные в равновесных условиях деформирования.

го вулканизата не наблюдается вследствие исключения межфазных химических связей. Наоборот при увеличении концентрации или при данной концентрации при увеличении дисперсности вводимой в резиновую смесь непредельной соли степень сшивания и прочность при растяжении солевых вулканизатов возрастают. После обработки смесью растворителей, разрушающей полисоль (т. е. разрушения дисперсной фазы в вулканизате), прочность вулканизата резко уменьшается и оказывается примерно одинаковой у вулканизатов с разной концентрацией соли и у пероксидных вулканизатов.

Отличительной чертой солевых вулканизатов является увеличение их относительного удлинения с ростом концентрации соли, несмотря на одновременное повышение степени сшивания. Увеличение деформируемости гетерогенных вулканизатов в сравнении с гомогенными (пероксидными) особенно заметно при сравнении кривых σ—λ для деформации в квазиравновесных условиях (рис. 10.23). Видно, что ускоренный рост напряжений в солевом вулканизате наблюдается, когда величина удлинения превышает разрывное удлинение пероксидного вулканизата. Это свидетельствует об ориентации активных цепей при растяжении. Об ориентации цепей солевых вулканизатов при растяжении свидетельствуют и данные анализа спектров времен релаксации, констант эластичности C_1 и C_2 в уравнении Муни — Ривлина, параметров, характеризующих процесс разрушения и др. [25, с. 94].

В солевых вулканизатах неполярных каучуков (например, бутадиен-стирольного), как отмечалось ранее (см. с. 228), межфаз-

ные взаимодействия определяются химическими С—С-связями, энергия которых практически не отличается от энергии С—С-связей в каучуковой фазе. Слабое сшивание в каучуковой фазе (см. рис. 10.22) и более выраженное сшивание высокомолекулярного каучука (см. с. 228 и рис. 10.9) приводит к формированию сетки с относительно узким ММР активных цепей.

В этих условиях отрыв частицы — полифункционального узла сетки от каучука затруднен, так как внутренние напряжения распределяются на большое число цепей и для каждой из них оказываются ниже критичских, вызывающих их разрыв. Частицы дисперсной фазы, состоящие из трехмерного полиметакрилата магния, отличаются высокой прочностью при растяжении (60—100 МПа). Это позволяет им аккумулировать энергию и выдерживать большие внутренние напряжения, что создает благоприятные условия для дополнительной ориентации при растяжении. Аналогичный механизм предложен для объяснения механических свойств термоэластопластов [37, 43].

Усиливающее действие полифункциональных узлов микрогетерогенной сетки проявляется, очевидно, тем сильнее, чем эффективнее они воспринимают возникающие при деформации напряжения. В связи с этим особое значение приобретает сшивание в каучуковой фазе. Небольшое сшивание полезно, так как в результате соединения молекул каучука друг с другом увеличивается их молекулярная масса, снижаются число неактивных концов и вероятность возможных пластических деформаций. Все это способствует концентрации напряжений на частицах дисперсной фазы. Однако при более сильном сшивании каучуковой фазы, происходящем статистически, ММР активных цепей расширяется и напряжения концентрируются не только на частицах полисоли, но и на отдельных наиболее коротких цепях, вследствие чего вулканизат приобретает свойства, характерные для гомогенных сеток. Действительно, при увеличении концентрации кумилпероксида в смеси выше оптимальной прочностные свойства солевых вулканизатов заметно ухудшаются (рис. 10.24).

Для вулканизации бутадиен-стирольного каучука рекомендуется смесь 20 масс. ч. метакрилата магния и 0.8—1 масс. ч. кумилпероксида или ди(*трет*-бутилпероксиизопропил)бензола.

С кинетической точки зрения важной стадией гетерогенной вулканизации является предшествующая сшиванию адсорбция каучука на поверхности дисперсных частиц агента вулканизации. При этом в контакт с твердой поверхностью вступают небольшие участки цепи, и молекула распределяется у поверхности в виде деформированного клубка или складчатых структур, у которых адсорбированы только вершины петель, а сами петли простираются в среду каучука. Очевидно, свойства вулканизатов должны зависеть от того, насколько близки к равновесию адсорбционные процессы. Сетка формируется в результате химической прививки вершин петель к полимеризующемуся метакрилату магния. Вследствие малой площади контакта функциональность узлов сетки ока-

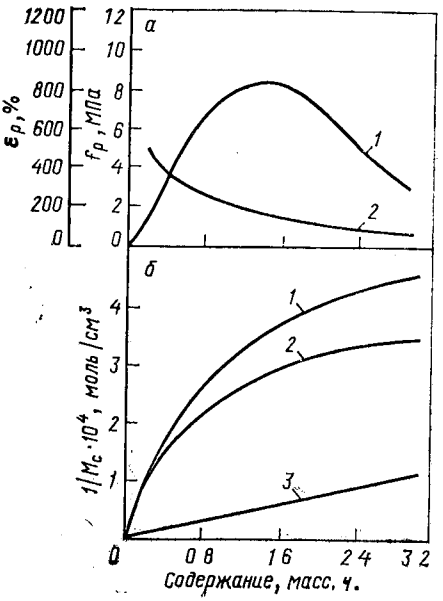


Рис. 10.24. Влияние содержания кумилпероксида на:
а — прочность при растяжении f_p *(1)* и относительное удлинение ε_p *(2)*; *б* — степень сшивания $1/M_c$ вулканизатов СКМС-30АРК, полученных в присутствии 15 масс. ч. метакрилата магния: *1* — общая концентрация активных цепей; *2* — концентрация активных цепей, связанных с частицами метакрилата магния; *3* — концентрация активных цепей в эластической среде.

зывается очень высокой (в среднем более 400 цепей на каждую частицу), и практически все молекулы каучука участвуют в реакциях сшивания. Сшивание в эластической среде связано прежде всего с распадом пероксида, не адсорбировавшегося по тем или иным причинам на поверхности частиц метакрилата магния.

Привитая полимеризация и формирование микрогетерогенных узлов сетки в условиях вулканизации происходят с большой скоростью. Сшивки в каучуковой среде образуются заметно медленнее. Поэтому для получения микрогетерогенных сеток при вулканизации солями можно изменять не только концентрацию инициатора, но и условия вулканизации.

Эффективным вулканизующим веществом является и акриловая кислота, если используется в смеси с оксидом цинка. Этот эффект вначале был приписан образованию цинковой соли и увеличению вследствие этого функциональности непредельного соединения [56]. Однако затем было найдено, что в присутствии оксидов металлов и минеральных наполнителей возрастают эффективность вулканизации и прочностные свойства резин также и с солями метакриловой кислоты [25, с. 118] и другими непредельными соединениями, химические реакции которых с наполнителями маловероятны. Очевидно, между поверхностью наполнителя и полярными группами непредельных соединений возникает взаимодействие сорбционного характера.

Введение оксидов металлов вместе с метакрилатом магния повышает степень сшивания, судя по результатам равновесного набухания в обычных неполярных растворителях, например *м*-ксилоле. Степень сшивания, найденная по набуханию в *м*-ксилоле с добавкой 2% уксусной кислоты, заметно меньше и близка к степени сшивания вулканизатов с таким же содержанием соли, но без оксида. По разности можно определять долю «сорбционного» сшивания, обусловленного полярными взаимодействиями вулканизационных узлов соли и наполнителя. При увеличении удельной поверхности оксида доля «сорбционного» сшивания возрастает.

Между «сорбционным» сшиванием и сопротивлением разрыву вулканизатов существует очевидная корреляция. Такой вывод иллюстрируется результатами испытания вулканизатов бутадиен-стирольного каучука с 15 масс. ч. метакрилата магния, 1,5 масс. ч. кумилпероксида и 30 масс. ч. наполнителя (табл. 10.1).

Вероятно, взаимодействие сорбционного характера тем интенсивнее, чем больше удельная поверхность наполнителя и полярность непредельного соединения. Весьма вероятно, что адсорбция соли на поверхности частиц наполни-

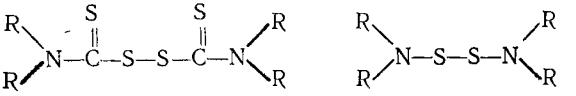
Таблица 10.1. Результаты испытания вулканизатов бутадиен-стирольного каучука с различными наполнителями

Наполнитель	Предел прочности при растяжении, МПа		Доля «сорбционной» степени сшивания
	после набухания в *м*-ксилоле и высушивания	после набухания в *м*-ксилоле с уксусной кислотой и высушивания	
Отсутствует	8,9	8,5	0,010
Bi_2O_3	8,9	6,5	0,018
$CaCO_3$	13,5—15,0	6,4—8,1	0,029—0,039
CdO	10,4	7,6	0,035
ZnO	14,4	7,9	0,048
TiO_2	13,9	8,6	0,055
SiO_2 (БС-50)	18,0	8,8	0,106

теля происходит до вулканизации, а возникающие вулканизационные узлы остаются сорбированными на наполнителе и после ее завершения. В вулканизационной структуре при этом содержатся не только прочные полифункциональные вулканизационные узлы заполимеризованной соли, но также сравнительно слабые связи (сорбционные). Сочетание прочных и слабых связей в микрогетерогенных вулканизационных структурах и приводит к дополнительному увеличению прочности вулканизатов.

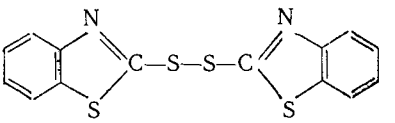
10.8. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ ДИСУЛЬФИДАМИ

Вулканизация дисульфидами в комбинации с оксидами металлов является характерным примером процессов формирования гомогенной сетки в результате гетерогенных реакций. В качестве агентов вулканизации пригодны не любые дисульфиды. Применяют те вещества, в которых энергия диссоциации связей в дисульфидном мостике понижена из-за особенностей молекулярного строения. В их число входят



тиурамдисульфиды

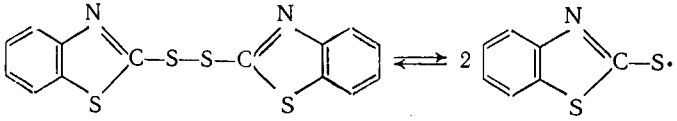
дитиодиамины



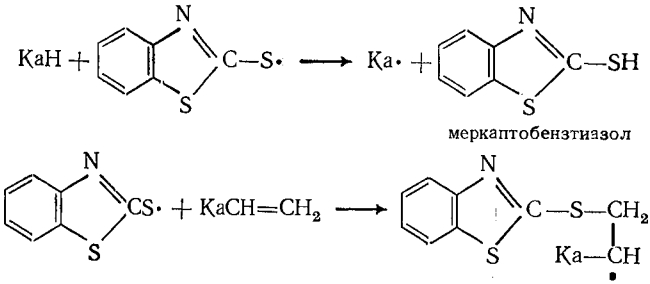
дибензтиазолилдисульфид

В отсутствие оксидов металлов реакции дисульфидов с каучуком во многом напоминают процессы пероксидной вулканизации. Среди указанных соединений меньшей активностью в качестве агента вулканизации обладает дибензтиазолилдисульфид. При «обычных» температурах вулканизации (140—160 °С) он не вызывает сшивания полиизопрена, но вулканизует натрийбутадиеновый, бутадиен-стирольный и бутадиен-нитрильный каучуки. При этом дибензтиазолилдисульфид частично восстанавливается до

меркаптобензтиазола и одновременно присоединяется к каучуку в виде бензтиазолильного фрагмента. При вулканизации натрийбутадиенового каучука на каждый акт присоединения бензтиазолильного радикала приходится около трех актов сшивания. Все эти факты указывают на аналогию вулканизации каучуков пероксидами и дисульфидами. Диссоциация дибензтиазолилдисульфида на свободные радикалы при нагревании подтверждается его способностью инициировать радикальную полимеризацию метакрилонитрила при 95 °С и изопрена при 125 °С. Для дибензтиазолилдисульфида характерен симметричный распад по реакции:



Образовавшиеся радикалы, как и пероксидные, во-первых, дегидрируют цепи каучука и, во-вторых, присоединяются к винильным двойным связям в 1,2-звеньях цепи каучука:



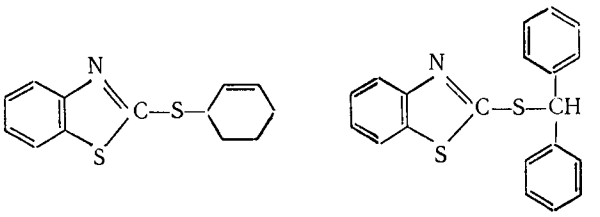
В результате взаимодействия этих полимерных радикалов друг с другом и с винильными двойными связями образуются поперечные связи и развивается процесс кросс-полимеризации (см. с. 252). Однако к двойным связям в 1,4-бутадиеновых звеньях тиобензтиазолильный радикал не присоединяется. Для *цис*-1,4-полибутадиена под действием этих радикалов дибензтиазолилдисульфида характерна быстрая *цис-транс*-изомеризация в полимерной цепи [48, с. 154]. Отличительной чертой вулканизации дисульфидами в сравнении с пероксидами является активное участие серосодержащих радикалов RS• и непрореагировавших молекул дисульфида RSSR в реакциях с полимерными радикалами, приводящих к обрыву цепи:

$$Ka + RS\bullet \longrightarrow KaSR$$

$$Ka\bullet + RSSR \longrightarrow KaSR + RS\bullet$$

При изучении реакций в модельных системах (дибензтиазолилдисульфид — циклогексен, дибензтиазолилдисульфид — дифенилметан и др.) было показано [48, с. 153], что димеров, как циклогек-

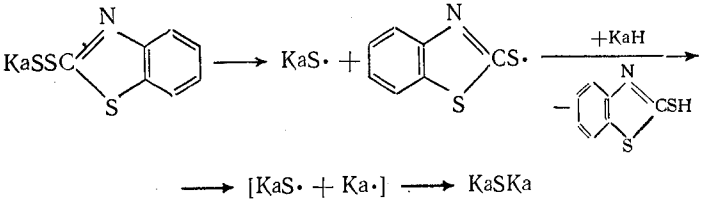
сена, так и дифенилметана, практически не образуется, а главным продуктом реакции являются продукты присоединения



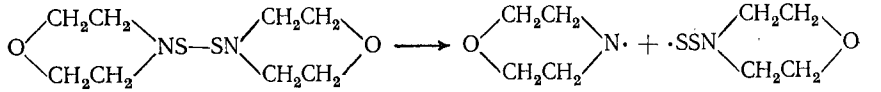
Если дибензтиазолилдисульфид добавляется в смесь каучука (например, этиленпропиленового) и пероксида, сшивание ингибируется и тиобензтиазолильные группы присоединяются к цепи каучука. Сшивание активируется только в смесях полимера, содержащих свыше 5 масс. ч. дибензтиазолилдисульфида, при условии активности тиобензтиазолильного радикала RS• в реакциях дегидрирования полимерной цепи [25, с. 213]. Этому способствует взаимодействие радикалов RS• с молекулами дисульфида и образование наряду с неактивными продуктами присоединения KaSR активных продуктов присоединения KaSSR:

$$RS\bullet + RSSR \longrightarrow RSR + RSS\bullet$$
$$Ka\bullet + RSS\bullet \longrightarrow KaSSR$$

Последние превращаются в серосодержащие сшивки по схеме:



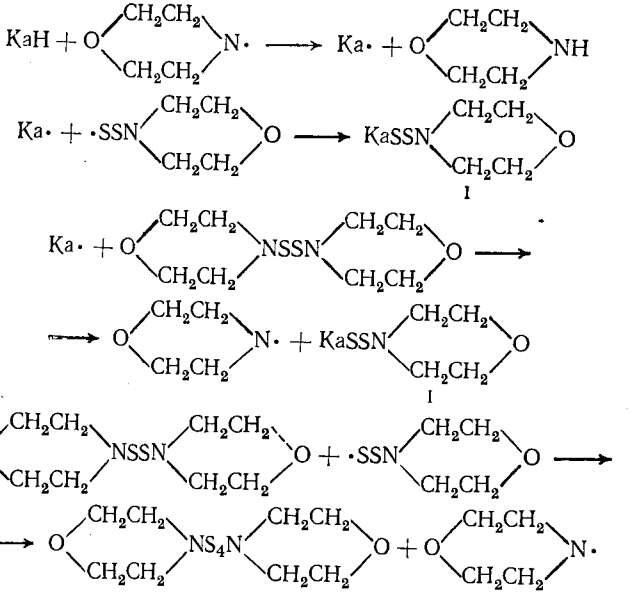
При вулканизации каучука дитиодиморфолином активные продукты присоединения являются основными промежуточными продуктами при взаимодействии каучука и агента вулканизации перед сшиванием [48, с. 136; 57]. Причиной образования этих продуктов является несимметричный распад дитиоморфолина на радикалы:



дитиодиморфолин

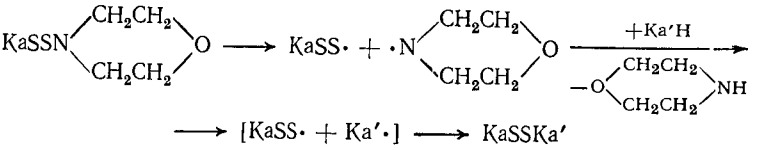
В пользу такого направления процесса свидетельствует образование в начальной стадии вулканизации тетратиодиморфолина,

присоединение к каучуку фрагментов дитиодиморфолина и образование свободного морфолина:



I

К сшиванию приводит реакция активного дисульфидного продукта присоединения I с соседней молекулой каучука:



На практике сшивание начинается после полного израсходования дитиодиморфолина и достижения максимальных концентраций дисульфидного промежуточного продукта присоединения I и тетратиодиморфолина, поскольку свободный дитиодиморфолин быстро реагирует со всеми видами полимерных радикалов, в том числе и с теми (Ка• и KaSS•), которые образуются при распаде дитиоморфолинового продукта присоединения. Этот механизм хорошо объясняет кинетику реакции как по степени сшивания, так и по густоте сетки.

Применение дитиодиморфолина устраняет опасность преждевременной вулканизации и обеспечивает получение вулканизатов на основе полиизопрена с повышенными динамическими свойствами и сопротивлением старению.

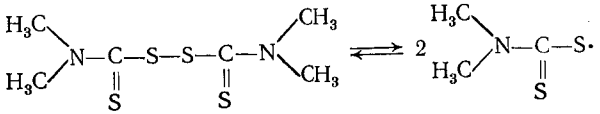
При введении оксидов цинка, кадмия и свинца превращения дитиодиморфолина в условиях вулканизации (образование активных промежуточных соединений, морфолина, тетратиодиморфолина) замедляются и тем сильнее, чем выше способность металла к комплексообразованию [57]. Это означает, что в присут-

ствии оксидов указанных металлов агент вулканизации концентрируется на поверхности дисперсных частиц, взаимодействие с которой задерживает его диссоциацию (усиливает обратную рекомбинацию радикалов дитиодиморфолина).

Наибольшее практическое значение для вулканизации диеновых каучуков (прежде всего бутадиен-нитрильных) имеют тиурамдисульфиды, применяемые обычно в комбинации с оксидом цинка [25, с. 269; 48, с. 125; 57]. Вулканизация при этом приобретает гетерогенный характер. По скорости вулканизации тиурамдисульфиды в зависимости от заместителя при азоте располагаются в ряд: тетраметилтиурамдисульфид > тетраэтилтиурамдисульфид > > тетраизопропилтиурамдисульфид.

Вид каучука также влияет на скорость тиурамовой вулканизации. В соответствии со скоростью вулканизации каучуки располагаются в ряд: бутадиен-нитрильный > бутадиен-стирольный > *цис*-бутадиеновый > натуральный. Для осуществления технической вулканизации в каучук необходимо вводить 2—3 масс. ч. тиурама и 5 масс. ч. оксида цинка в качестве активатора. Полученные вулканизаты характеризуются высокими термостойкостью и сопротивлением старению. По константе скорости химической релаксации напряжения при 130 °С они близки к пероксидным вулканизатам, содержащим, как правило, углерод-углеродные поперечные связи.

Для вулканизации полиизопрена без оксида цинка в смесь вводят до 10 масс. ч. тетраметилтиурамдисульфида. Механизм сшивания в целом соответствует описанному выше для дибензтиазолилдисульфида и дитиодиморфолина [57]. При нагревании тиурам претерпевает гомолитический распад по связи S—S с образованием двух тиильных радикалов:



Эти радикалы активнее, чем тиобензтиазолильные радикалы дибензтиазолилдисульфида, и вызывают сшивание не только полибутадиена и сополимеров бутадиена со стиролом или акрилонитрилом, но и полиизопрена. Однако, как и в смесях с другими дисульфидами, характерным для процесса является присоединение серосодержащих радикалов агента вулканизации к полимерным радикалам, а также взаимодействие их с молекулами тиурама, вызывающее их индуцированный распад:

$$KaH + RS\cdot \longrightarrow Ka\cdot + RSH$$

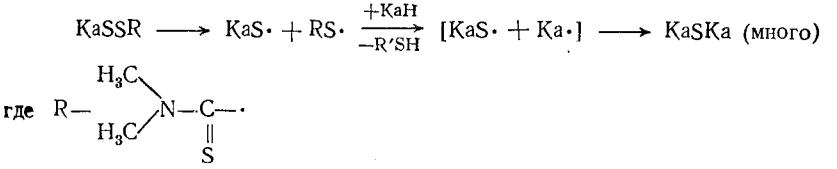
$$Ka\cdot + Ka\cdot \longrightarrow Ka{-}Ka \text{ (мало)}$$

$$Ka\cdot + RS\cdot \longrightarrow KaSR$$

$$Ka\cdot + RSSR \longrightarrow KaSR + RS\cdot$$

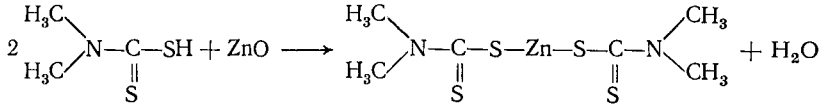
$$RS\cdot + RSSR \longrightarrow RSR + RSS\cdot$$

$$Ka\cdot + RSS\cdot \longrightarrow KaSSR$$



Серьезным осложнением процесса является термический распад одного из главных продуктов реакции — дитиокарбаминовой кислоты с образованием токсичных сероуглерода CS_2 и диметиламина $(CH_3)_2NH$. Под действием диметиламина серные поперечные связи распадаются и наблюдается сильная реверсия вулканизации.

В присутствии оксида цинка дитиокарбаминовая кислота связывается в стабильный дитиокарбамат цинка, который является, напротив, достаточно эффективным антиоксидантом [57]:



Однако в комбинации с оксидом цинка эффективность вулканизации возрастает столь сильно, что не может быть объяснена только подавлением реверсии.

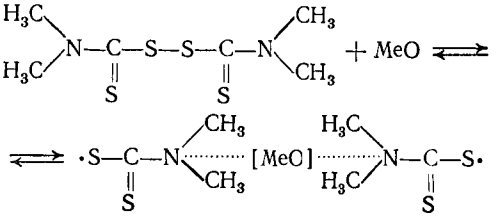
Систематическое изучение кинетики вулканизации смесей на основе полиизопрена, бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков под действием комбинации тиурамдисульфида и оксида цинка в широком диапазоне температур и концентраций реагентов показало, что основные процессы протекают в соответствии с уравнением первого порядка. При этом расход тиурама и присоединение серы происходит заметно быстрее, чем сшивание, а константы скорости расхода тиурама в 2—4 раза выше, чем константы скорости накопления дитиокарбамата цинка и образования поперечных связей. Следовательно, образованию пространственной сетки вулканизата предшествует стадия образования активных промежуточных продуктов присоединения тиурама к каучуку.

На стадии сшивания концентрации серы и азота, присоединенных к каучуку на первой стадии взаимодействия, снижаются и вместо них обнаруживается дитиокарбамат цинка. Если из вулканизата, в котором формирование сетки только началось, экстрагировать непрореагировавшие вещества и продукты реакции за исключением оксида цинка, то при повторном нагревании концентрация поперечных связей заметно возрастает [17], причем образованию 1 моль сшивок соответствует образование 1 моль дитиокарбамата цинка. Нагреванием этиленпропиленового каучука с тетраметилтиурамдисульфидом и кумилпероксидом был получен растворимый полимер, содержавший связанные фрагменты тиурама. После экстракции побочных продуктов реакции модифицированный каучук нагревали без добавок и с оксидом цинка; в последнем случае [25] значительно увеличилась скорость сшивания. Все это свидетельствует об участии промежуточных продуктов присо-

единения тиурама к каучуку в реакциях сшивания и активирующем влиянии оксида цинка на процесс. Химический анализ вулканизатов показывает, что активными продуктами присоединения являются полисульфидные соединения $KaS_xC(S)N(CH_3)_2$ (где $x \geqslant 2$), а сетка состоит в основном из моно- и дисульфидных поперечных связей, причем число атомов серы в поперечных связях уменьшается по мере вулканизации.

Анализируя кинетические закономерности взаимодействия тетраметилтиурамдисульфида и оксида цинка с низкомолекулярными олефинами (гераниолом, метилциклогексеном, геранилацетатом и др.), Шееле выделил три стадии: 1) быстро протекающую реакцию тиурама с оксидом цинка, приводящую к активации тиурама; 2) необратимую реакцию активированной формы тиурама с олефином с образованием активного продукта присоединения и 3) реакцию последнего с участием оксида цинка и приводящую к димеризации олефина (сшиванию) и образованию дитиокарбамата цинка [48, с. 127]. Для кинетического описания реакции оказалось необходимым выделить отдельную стадию, связанную с первоначальной адсорбцией тиурама на поверхности дисперсных частиц оксида цинка, указывающую на гетерогенный характер всей реакции.

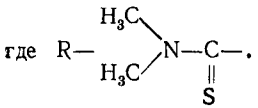
Каталитическое влияние оксида цинка и некоторых других оксидов обнаружено и на реакции тиурама в среде каучука [58]. При прогреве резиновых смесей, содержащих тетраметилтиурамдисульфид и оксиды металлов, заметно снижалась концентрация свободных радикалов дисульфида в присутствии оксида цинка или кадмия, и был сделан вывод, что тиурам концентрируется и удерживается у поверхности частиц оксида в результате диссоциативной адсорбции, сопровождающейся разрывом связи S—S:



Об этом свидетельствует, в частности, корреляция между скоростью адсорбции тетраметилтиурамдисульфида на поверхности и полупроводниковыми свойствами оксида [48, 57, 58]. Однако наиболее важным для активатора является природа металла, поскольку адсорбция тиурама связана с удерживанием у поверхности прежде всего аминогрупп в молекулах агента вулканизации. Это показывает уменьшение интенсивности адсорбции как на ZnO, так и на CdO при переходе от тетраметил- к тетраэтилтиурамдисульфиду, а также отсутствие принципиальной разницы по влиянию на тиурамовую вулканизацию между оксидами, сульфидами, хлоридами и стеаратами металлов.

Образующиеся радикалы RS• активируют два типа реакций. Во-первых, реакции с молекулами тиурама RSSR, адсорбированными менее прочными связями и не претерпевшими хемосорбционных изменений:

$$RS\bullet + RSSR \longrightarrow RSR + RSS\bullet \text{ и т. д.}$$

где  .

Если хемосорбционное взаимодействие велико, как, например, в смесях тетраметилтиурамдисульфида с CdO, то это направление является определяющим; весь тиурам превращается в дитиокарбамат соответствующего металла, а реакции с каучуком и сшивания не происходят.

Во-вторых, это реакции с молекулами каучука, в которые вступают, как правило, продукты частичного взаимодействия молекул и радикалов тиурама. Такие реакции активно протекают в смесях каучука с тетраметилтиурамдисульфидом и оксидом цинка. Поскольку радикалы RS• адсорбированы на поверхности оксида металла, реакция их с каучуком является гетерогенной и протекает по вершинам петель цепей адсорбированного каучука, а образующаяся из этих радикалов дитиокарбаминовая кислота сразу же взаимодействует с оксидом металла, превращаясь в стабильную соль

$$KaH + \cdot SC(S)N(CH_3)_2 \cdots [MeO] \longrightarrow Ka\bullet + (CH_3)_2NC(S)S{-}Me\cdots[MeO]$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

Полимерный радикал образуется у поверхности частицы оксида цинка, и наиболее вероятный путь его превращения — взаимодействие с радикалом или молекулой тиурама, который сконцентрирован здесь же под действием адсорбционных сил:

$$Ka\bullet + (CH_3)_2NC(S)SS\bullet \longrightarrow KaSSC(S)N(CH_3)_2$$
$$Ka\bullet + (CH_3)_2NC(S)S\bullet \longrightarrow KaSC(S)N(CH_3)_2$$
$$Ka\bullet + (CH_3)_2NC(S)SSC(S)N(CH_3)_2 \longrightarrow KaSC(S)N(CH_3)_2 + (CH_3)_2NC(S)S\bullet$$

Продукты такого взаимодействия накапливаются в поверхностном слое вследствие адсорбции по тиокарбаминовому фрагменту $(CH_3)_2NC(S)S$ вплоть до полного израсходования тиурама [48, 57].

Можно допустить, учитывая слабые адсорбционные взаимодействия между неполярным каучуком и полярным оксидом, что радикал Ka• частично переходит в объем каучуковой фазы, где активирует реакции, характерные для систем каучук — дисульфид и описанные выше в этом разделе. Однако из-за высокой скорости рекомбинации углеводородных и серных радикалов, а также повышенных эффектов «клетки» поверхностных реакций образова-

ние активных и стабильных продуктов присоединения дисульфида к каучуку является преобладающим. Поэтому, пока в системе имеется свободный тиурам, вероятность рекомбинации полимерных радикалов в поверхностном слое невелика.

Когда свободный тиурам отсутствует, происходят дальнейшие превращения активных продуктов присоединения, которые так же, как и распад исходного дисульфида, активируются в результате хемосорбции на поверхности оксида:

$$KaSSC(S)N(CH_3)_2 + [MeO] \longrightarrow KaS\cdot + [MeO]\text{---}N(CH_3)_2C(S)S\cdot$$

Вначале, когда число активных продуктов присоединения довольно велико, радикалы KaS• быстро рекомбинируют с образованием дисульфидных поперечных связей

$$KaS\cdot + KaS\cdot \longrightarrow KaSSKa$$

Реакция протекает легко, так как продукты присоединения, а следовательно, и радикалы сближены друг с другом благодаря адсорбции на поверхности частиц.

Радикалы RS• в отсутствие свободного тиурама расходуются главным образом в реакциях дегидрирования каучука. Пока активных продуктов присоединения много, полимерные радикалы, рекомбинируя с избытком радикалов RS• на поверхности, превращаются в стабильные продукты присоединения KaSR. Однако по мере расходования активных продуктов присоединения, они все больше и больше реагируют с радикалами KaS• с образованием моносульфидных поперечных связей:

$$KaS\cdot + Ka\cdot \longrightarrow KaSKa$$

Это изменение соответствует превращению в поперечную связь активного продукта присоединения, в результате реакции с неизмененной молекулой каучука, которое можно записать следующим образом [48; 57]:

$$KaSSC(S)N(CH_3)_2 + [MeO] \longrightarrow \left[\begin{array}{l} KaS\text{---}[MeO] \\ \diagup \\ \cdot SC(S)\overset{\diagup}{N}(CH_3)_2 \end{array}\right] \xrightarrow{+KaH}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2NC(S)S\text{—}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{Me}}\text{---}[MeO] + KaS\cdot + Ka\cdot \longrightarrow KaSKa$$

Поперечные связи в результате подобных реакций формируются у поверхности частицы оксида, т. е. в локализованном микрообъеме. Но они сравнительно малополярны и слабо адсорбированы, и поэтому под влиянием теплового движения цепей десорбируются и перераспределяются в объеме каучуковой фазы. Это означает, что в результате гетерогенной реакции сформируется гомогенная сетка. Из-за локализации сшивания в отдельных микрообъемах (у поверхности дисперсных частиц) ММР активных цепей такой сетки более однородное. Действительно, хотя тиурамные вулканизаты, как и пероксидные, содержат термостойкие по-

перечные связи, прочностные свойства тиурамных вулканизатов натурального каучука заметно выше (см. рис. 10.8).

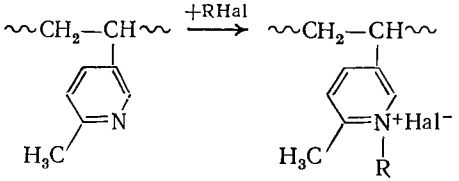
Необходимо заметить, что при вулканизации тех каучуков, где вследствие их молекулярного строения возможна кросс-полимеризация (например, полибутадиена и его сополимеров), даже небольшое число полимерных радикалов, перешедших в объем каучуковой фазы, способствует формированию заметной статистической сетки и тем самым может уменьшить влияние гетерогенной вулканизации на ММР активных цепей.

При вулканизации каучуков дибензтиазолилдисульфидом введение оксидов цинка, кадмия, ртути или свинца также приводит к увеличению густоты сетки при одновременном образовании бензтиазолилмеркаптидов соответствующих металлов (до 50% введенного агента вулканизации) и уменьшению количества связанной серы. Замена оксидов на стеараты принципиально не изменяет механизм вулканизации. Показано [58], что аналогичен и постадийный механизм протекающих реакций. Можно сделать заключение, что описанный для тиурамдисульфидов механизм гетерогенной вулканизации справедлив и в других случаях, когда действительным агентом вулканизации является органический ди- или полисульфид.

10.9. ВУЛКАНИЗАЦИЯ БУТАДИЕН-ВИНИЛПИРИДИНОВЫХ КАУЧУКОВ ГАЛОГЕНАЛКИЛАМИ

Этот способ вулканизации представляет теоретический интерес, так как исходные сравнительно малополярные галогеналкилы хорошо растворяются в каучуке, образуя гомогенную систему, но, реагируя, образуют сильнополярные продукты присоединения [25, с. 151].

Пиридиновые циклы бутадиен-винилпиридинового каучука легко вступают в реакции с галогеналкилами и другими органическими галогенсодержащими соединениями (метилиодидом, дибромалканами, тетрахлорхиноном, бензотрихлоридом, бензилхлоридом и др.). В результате реакции кватернизации образуются четвертичные аммониевые соли:



Скорость реакции зависит от молекулярного строения реагента. Реакция этого каучука с метилиодидом заканчивается за один час при 25 °С. Алкилхлориды и алкилбромиды реагируют с заметной скоростью только при повышенной температуре. В частности, бензилхлорид эффективно присоединяется к пиридиновому циклу

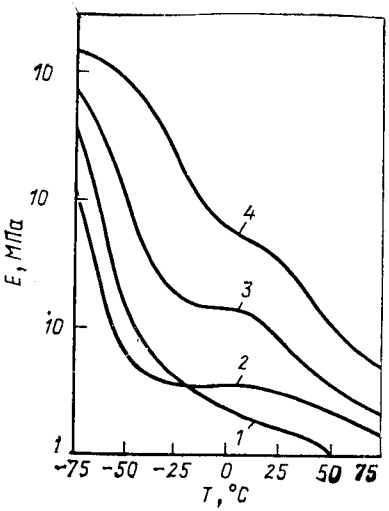
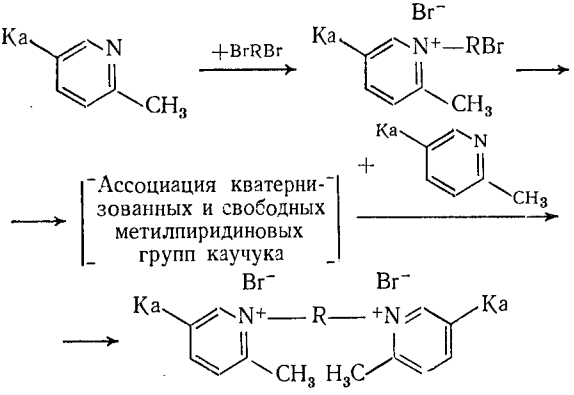


Рис. 10.25. Изменение динамического модуля E в зависимости от температуры T для бутадиен-2-метил-5-винилпиридиновых сополимеров *(1, 2)* и их четвертичных солей с метилиодидом *(3, 4)* [59].

Содержание пиридиновых групп в сополимерах [% (мол.)]:
1, 3 — 6,0; *2, 4* — 1,7.

при 50 °С, а этилбромид превосходит по реакционной способности бутилбромид. Уже в результате реакции с моногалогенидами получается продукт с повышенной прочностью и эластичностью. Эти особенности свойств связывают с ассоциацией ионизированных винилпиридиновых групп в ионные кластеры. На рис. 10.25 показано изменение динамического модуля бутадиен-2-метил-5-винилпиридного сополимера, кватернизованного метилиодидом [59], от температуры. На кривых обнаруживаются два перегиба, а не один, как у исходного каучука, что соответствует двум структурным переходам в эластомере. Один (низкотемпературный) соответствует расстекловыванию эластомера, а второй (около 20 °С) — повышению подвижности ассоциатов ионных группировок, названных авторами «сэндвичевыми» структурами.

Для образования химических поперечных связей применяются ди- или полигалогеналкилы, например дибромалканы [60]. Процесс включает несколько стадий, о чем свидетельствует постепенное уменьшение числа молекул дибромалкана, приходящихся на поперечную связь, от 4—5 до одной по мере сшивания. Вначале большая часть дибромалкана присоединяется к пиридиновым циклам в результате реакции только одной группы C—Br дибромалкана. Вторая группа вступает в реакцию после заметного израсходования дибромалкана из-за меньшей скорости этой реакции.



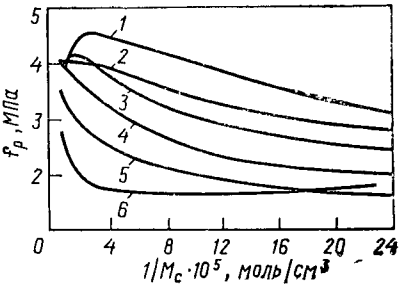


Рис. 10.26. Изменение прочности при растяжении f_p в зависимости от концентрации активных цепей $1/M_c$ для ненаполненных вулканизатов СКМВП-15АРК [60].

Вулканизующие агенты: *1* — дибромэтан; *2* — метиленбромид; *3* — дибромпропан; *4* — дибромпентан; *5* — кумилпероксид; *6* — дибромдекан.

Важной стадией является ассоциация кватернизованных и свободных метилпиридиновых групп по мере протекания первой стадии реакции. Пока не начинается сшивание ионизированные подвески, как и при взаимодействии каучука с моногалогеналкилами, не встречают препятствий для сближения. Сшивание (вторая стадия реакции) протекает после оформления ассоциатов, которые по мере сшивания обогащаются поперечными связями и в конце концов превращаются в ассоциаты, объединяющие почти исключительно ионизированные поперечные связи.

Существование в дибромалкановых вулканизатах ионных кластеров доказано при изучении их диэлектрических свойств и малоугловых рентгеновских спектров. Оказалось, что кластеры не распадаются полностью даже при 110 °С и сохраняются при растяжении до 250% при комнатной температуре. Поэтому для получаемых вулканизатов, несмотря на высокую энергию поперечных связей (по константе скорости релаксации при 100 °С они не отличаются от пероксидных), характерен ряд специфических свойств [60]. Так, для вулканизатов с разными дибромалканами при одинаковой степени сшивания прочность при растяжении различна: наибольшая для вулканизатов с дибромэтаном, наименьшая — с дибромдеканом (рис. 10.26). Наблюдаемое повышение прочности при растяжении имеет такой же характер, как и для бутадиен-винилпиридинового каучука, кватернизованного метилиодидом, и для вулканизатов с разными дибромалканами отражает разную эффективность ассоциации ионных групп в «сэндвичевые» структуры и ионные кластеры.

К числу других наблюдений, связанных с перегруппировкой «слабых» вулканизационных связей (ионных взаимодействий в кластерах), относится уменьшение модуля эластичности вулканизатов с дибромалканами при повышении температуры, тогда как для пероксидных вулканизатов в соответствии со статистической теорией эластичности он при этом возрастает. Уменьшение модуля свидетельствует о снижении эффективности сшивания из-за распада «слабых» вулканизационных связей. С различной интенсивностью взаимодействия ионизированных поперечных связей в кластерах связаны и неодинаковые динамические свойства этих вулканизатов (рис. 10.27) при одинаковой густоте сетки.

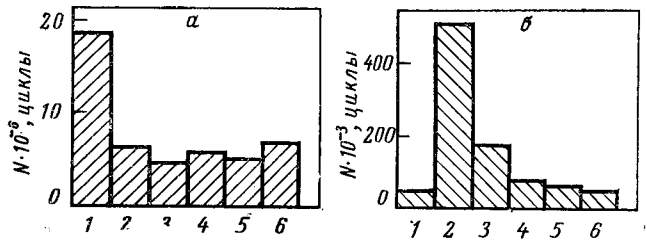


Рис. 10.27. Сопротивление утомлению при кручении с изгибом наполненных вулканизатов (*а*) и при многократном растяжении ненаполненных вулканизатов (*б*) бутадиен-метилвинилпиридинового каучука СКМВП-15АРК, полученных в присутствии различных вулканизующих агентов [60].

Вулканизующие агенты: *1* — кумилпероксид; *2* — дибромэтан; *3* — дибромпропан; *4* — дибромбутан; *5* — дибромпентан; *6* — дибромдекан.

Таким образом, вулканизаты винилпиридинового каучука с дибромалканами являются характерным примером того, что в реальной вулканизационной структуре отдельные тетрафункциональные поперечные связи могут ассоциировать с образованием более сложных структур, а микрогетерогенная вулканизационная структура формироваться в результате реакций в первоначально гомогенной системе. Нужно отметить, что ассоциация молекул агента вулканизации вблизи первичных продуктов присоединения является довольно распространенным явлением, сопровождающим вулканизацию.

Благодаря ионизации пиридиновых групп вулканизаты бутадиен-винилпиридинового каучука с гексахлор-*п*-ксилолом и другими полигалогеналканами приобретают высокую стойкость к углеводородным и сложноэфирным смазкам, маслам, растворителям и высокооктановому бензину, проявляющуюся не только при обычных, но и при повышенных температурах (150—200 °С), а также в жестких динамических условиях эксплуатации.

Глава 11

СЕРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ

Методом серной вулканизации получают большое число разнообразных резиновых изделий из ненасыщенных каучуков — автомобильные покрышки и камеры, многие виды резиновой обуви, резиновые технические детали и т. д. Для характеристики масштаба применения серной вулканизации достаточно указать, что мировое потребление серы, используемой для вулканизации, заметно превышает 100 000 т в год при среднем содержании серы в резиновой смеси 1,5%.

Основной вулканизующей системой для ненасыщенных каучуков является комбинация серы, органических соединений, назы-

ваемых ускорителями и активаторов (обычно оксида цинка и жирной кислоты). Резиновые смеси с серной вулканизующей системой готовят на обычном оборудовании (вальцы, резиносмесители), а для вулканизации пользуются всеми известными способами (прессование, литье под давлением, нагревание в автоклавах, котлах, воздушных камерах, солевых ваннах и т. д.). Обычно вулканизацию проводят при 130—160 °С.

Распространенное название процесса («серная вулканизация») имеет историческую основу, так как первое время после открытия вулканизации в 40-ых годах прошлого века сера применялась без добавок. Разработка и внедрение в промышленную практику ускорителей и активаторов (20-ые годы нашего столетия) существенно изменили протекающие процессы: резко возросла скорость вулканизации при одновременном увеличении индукционного периода вулканизации, заметно уменьшилась оптимальная концентрация серы в резиновой смеси, повысилась эффективность сшивания и резко сократилась доля побочных процессов (в частности, деструкции). Это свидетельствует не о простом ускорении, а о качественном изменении характера процесса, который правильнее определять как активированное серой сшивание каучука под действием ускорителей и активаторов серной вулканизации. Обоснованность такого заключения подтверждается и механизмом процесса, который обсуждается ниже в этой главе.

11.1. ВЛИЯНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ И СТРУКТУРУ СЕТКИ

Наиболее важным компонентом серной вулканизующей системы является ускоритель. Именно с помощью ускорителя серной вулканизации (при обязательном присутствии в смесях активаторов), чаще всего добиваются изменения в широких пределах скорости вулканизации, характера процессов формирования и структуры сетки, а следовательно, и свойств вулканизата.

Ускорители можно разделить на два класса — неорганические и органические. К первым относят оксиды магния, цинка, кальция, ртути, серебра, свинца (свинцовый глет), а также основные соли и сернистые соединения ряда металлов. Однако лишь в некоторых случаях их используют как самостоятельные ускорители, в большинстве же случаев их применяют в качестве активаторов органических ускорителей. В дальнейшем мы будем рассматривать только органические ускорители.

В настоящее время насчитываются сотни органических соединений, которые рекомендуются в качестве ускорителей вулканизации [46, 47]. Это — альдегидамины (продукты конденсации альдегидов и аминов), гуанидины, дитиокарбаматы, тиурамы, ксантогенаты, тиазолы, сульфенамиды. Ниже приведены некоторые свойства основных классов ускорителей.

Альдегидамины

Продукты конденсации анилина с альдегидами

$$[C_6H_5—N=CH—R]_n$$

где R — H или алкил

Обеспечивают широкое плато вулканизации, придают изделиям стойкость к старению; резиновые смеси отличаются склонностью к подвулканизации, а резины — пористостью. Применяются ограниченно при изготовлении массивных эбонитовых изделий

Гуанидины

Дифенилгуанидин

$$C_6H_5NH—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NHC_6H_5$$

$T_{пл}$ = 144—146 °C

Обеспечивают получение резин с высокими физико-механическими и динамическими показателями; удобны для получения эбонитов и массивных изделий

Дитиокарбаматы

Диэтилдитиокарбамат диэтиламина

$$(C_2H_5)_2NC(=S)—SH\cdot NH(C_2H_5)_2$$

$T_{пл}$ = 80—83 °C

Относятся к классу ультраускорителей, действуют быстро и при низких температурах; резиновые смеси отличаются склонностью к подвулканизации, а процесс — коротким плато вулканизации; водорастворимые представители используют для горячей вулканизации тонкостенных изделий из латекса

Диметилдитиокарбамат цинка

$$(CH_3)_2NC(=S)—Zn—SC(=S)N(CH_3)_2$$

$T_{пл}$ = 240—250 °C

Тиурамы

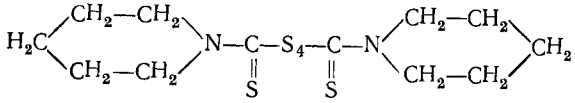
Тетраметилтиурамдисульфид

$$(CH_3)_2NC(=S)—S—S—C(=S)N(CH_3)_2$$

$T_{пл}$ = 140—148 °C

Способны вулканизовать ненасыщенные каучуки без свободной серы; обеспечивают высокую скорость вулканизации; резины отличаются температуростойкостью, малыми остаточными деформациями и высоким сопротивлением истиранию

Дипентаметилентиурамтетрасульфид (тетрон А)



$T_{пл}$ = 110—112 °C

Ксантогенаты

Бутилксантогенат цинка

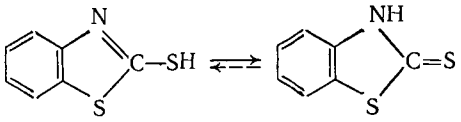
$$C_4H_9OC(=S)—Zn—SC(=O)C_4H_9$$

$T_{пл}$ = 110 °C (с разложением)

Являются ультраускорителями, применяются главным образом для самовулканизующихся клеев; непригодны, если технологический процесс связан с предварительным нагреванием резиновой смеси

Тиазолы

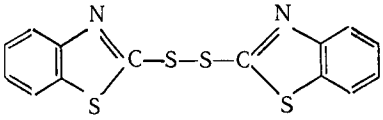
2-Меркаптобензтиазол



$T_{пл}$ = 170—179 °C

Обеспечивают широкое плато вулканизации; склонность смесей к подвулканизации уменьшается при замене на дибензтиазолилдисульфид. Широко применяются при вулканизации натурального и синтетических каучуков

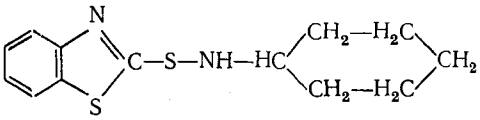
Дибензтиазолилдисульфид



$T_{пл}$ = 170—175 °C

Сульфенамиды

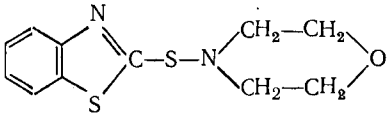
N-Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид Ц, сантокюр)



$T_{пл}$ = 94—118 °C

Получили широкое распространение, особенно для вулканизации смесей на основе синтетических каучуков; устраняют склонность смесей к преждевременной вулканизации, улучшают формуемость смесей и монолитность резиновых изделий, уменьшают протекание вторичных процессов при вулканизации (деструкции, изомеризации каучука и т. д.)

Морфолилтиабензтиазол (сульфенамид М, сантокюр МОР)



$T_{пл}$ = 74—85 °C

Наибольшую долю (70%) производства ускорителей составляют тиазолы и сульфенамиды. Широкое применение находят смеси двух или более ускорителей, что в ряде случаев способствует повышению вулканизационной активности системы (синергетический эффект), и благоприятно сказывается на кинетике вулканизации (замедление подвулканизации, расширение плато вулканизации) и т. д.

Влияние типа ускорителя на кинетику вулканизации иллюстрирует рис. 11.1, на котором показана зависимость модуля сдвига (величины, пропорциональной концентрации поперечных связей) от продолжительности вулканизации для смесей с различными ускорителями, взятыми в эквимольных количествах. Можно видеть, что кинетические кривые делятся на S-образные с заметно выраженным начальным индукционным периодом и монотонно затухающие. Первые характерны для ускорителей класса сульфенамидов, вторые — для смесей с дифенилгуанидином, меркаптобензтиазолом и другими ускорителями.

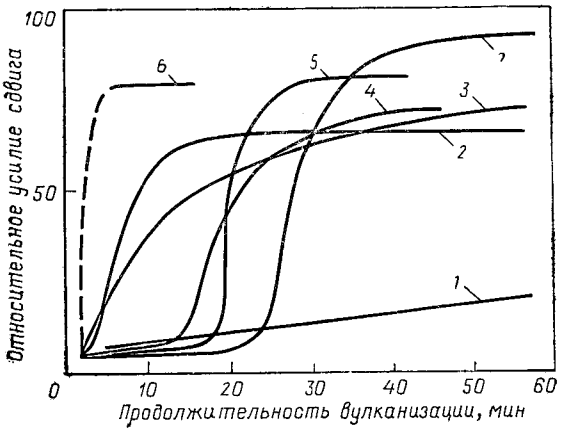


Рис. 11.1. Кинетика вулканизации (по усилию сдвига) при 144 °С в присутствии различных ускорителей:

1 — без ускорителя; *2* — меркаптобензтиазол; *3* — дифенилгуанидин; *4* — дибензтиазолилдисульфид; *5* — N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид; *6* — диметилдитиокарбамат цинка; *7* — N-бутил-2-бензтиазолилсульфенамид.

Порядок реакции взаимодействия серы с каучуком колеблется от 0,6 до 1,0 в зависимости от типа ускорителя и каучука. Энергия активации, рассчитанная из температурной зависимости константы скорости этой реакции колеблется от 75 до 126 кДж/моль. Результаты кинетических измерений позволяют рассматривать ускоренную серную вулканизацию как совокупность последовательных каталитических реакций.

Порядок реакции отражает лишь протекание контролирующей стадии, которая для разных вулканизующих систем может быть различной. Описать весь процесс количественно пока не удается, так как сделанные попытки опираются на слишком большое число допущений [52].

Характер вулканизационных структур сильно зависит как от вида ускорителя и активатора, так и от строения эластомера. Поскольку при вулканизации протекает ряд элементарных реакций, то в вулканизате обычно содержатся различные типы поперечных связей с преобладанием какого-либо из них. Результаты анализа различных серных вулканизатов приведены в табл. 11.1. Как видно из таблицы, вулканизаты с аминными ускорителями содержат относительно больше полисульфидных связей. Дисульфидные и сульфенамидные ускорители обеспечивают образование наряду с полисульфидными значительного числа моно- и дисульфидных поперечных связей. Вулканизаты с тиурамом (без серы или с небольшим содержанием серы) содержат почти исключительно моно- и дисульфидные связи.

Тип вулканизационных связей зависит от соотношения серы и ускорителя и от температуры вулканизации. Как правило, с по-

Таблица 11.1. Влияние типа каучука и состава вулканизующей системы (в масс. ч.) на тип поперечных связей в вулканизатах (в оптимуме вулканизации)

Показатели	Натуральный				*цис*-Изопреновый	*цис*-Бутадиеновый	Бутадиен-стирольный	
	сера (2)	ТМТД (3)	ДФГ (1), сера (2)	ДФГ (1), сера (2), ZnO (5)	сантокюр (0,8), сера (1,5)	сантокюр (0,8), сера (2)	сантокюр (1), сера (2)	ДФГ (1), сера (2)
Константа термической релаксации напряжения при 130 °С и E=60%, мин$^{-1}$	$2{,}4\cdot10^{-2}$	$8{,}6\cdot10^{-4}$	$8{,}5\cdot10^{-2}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$	$5{,}4\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-3}$
Обменоспособность со свободной серой при 120 °С, %	7,9	0,0	33,4	30,2	19,0	6,0	32,8	34,3
Содержание связанной серы $S_{орг}$, % от содержания каучука	1,70	0,70	1,20	1,80	0,65	0,90	1,87	1,62
Среднее число атомов серы на 1 поперечную связь	25	1,3	5,7	4,2	5,5	3,8	—	3,0
Количество серы, удаляемой литийалюминийгидридом $LiAlH_4$, % от связанной	—	—	0,56	—	0,42	0,30	0,53	0,58
Содержание связей, % от общего содержания								
полисульфидных	—	—	27	—	34	29	—	—
моносульфидных	—	—	52	—	64	70,1	—	—
Среднее значение x в $RS—S_x—SR$	—	0,0	3,1	—	2,4	1,34	—	—
Содержание серы в циклах, % от $S_{орг}$	86,7	13,2	27,5	30,0	29,0	23,0	—	—

вышением концентрации ускорителя и температуры снижается содержание полисульфидных связей в вулканизате. В этом же состоит действие активаторов вулканизации — оксидов металлов и жирных кислот.

На характер вулканизационных связей существенно влияют состав и структура эластомера. Как видно из табл. 11.1, вулканизат полибутадиена содержит меньше полисульфидных связей и с меньшим содержанием атомов серы в них по сравнению с вулканизатом полиизопрена.

11.2. ФОРМИРОВАНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ

Представление об ускорителях серной вулканизации как катализаторах реакции каучук — сера было сразу же отвергнуто, так как оказалось, что они не остаются неизменными, а практически полностью расходуются в реакциях с серой, каучуком и с другими компонентами вулканизующей системы. Сшивание каучука является результатом ряда последовательных и параллельных реакций, которые представляют собой различные стадии вулканизации [17, 25]:

1) взаимодействие серы, ускорителя и активатора с образованием сульфидирующего комплекса — действительного агента вулканизации (ДАВ);

2) реакция ДАВ с каучуком, в результате которой в макромолекулах каучука возникают активные продукты присоединения — боковые группировки («подвески»), представляющие собой полисульфидные цепочки с радикалом ускорителя на конце;

3) взаимодействие активных продуктов присоединения между собой или с активными группами в макромолекуле каучука с образованием первичных поперечных связей;

4) реакции перегруппировки и уменьшения степени сульфидности первичных поперечных связей [завершение формирования («созревание») вулканизационной структуры, стабильной в данных условиях вулканизации].

Таким образом, на первой стадии серной вулканизации компоненты вулканизующей системы взаимодействуют между собой. Реакции каучук — сера и каучук — ускоритель обычно протекают с небольшой скоростью по сравнению с общей скоростью вулканизации, поэтому в нагреваемой резиновой смеси прежде всего происходит взаимодействие ускорителя с серой, ускорителя с ускорителем, ускорителя с активатором, активаторов друг с другом, замедлителей подвулканизации с ускорителями и серой, технического углерода с серой и ускорителями и т. д. В результате взаимодействия друг с другом компонентов вулканизующей системы (серы, ускорителей, активаторов) образуются активные продукты, реагирующие с каучуком, которые являются действительным агентом вулканизации.

Определение точной структуры ДАВ затруднено, как вследствие ее сложности, так и из-за зависимости от состава вулканизующей системы и условий реакции. Однако можно выделить два основных типа элементарных структур:

1) органические полисульфидные соединения ускорителя (Уск) и серы типа Уск—S_x—Уск (реже Уск—S_xH);

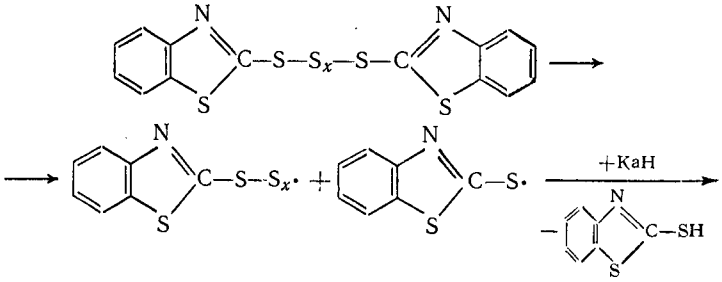
2) металлсодержащие полисульфидные соединения типа Уск—S_x—Me—S_y—Уск.

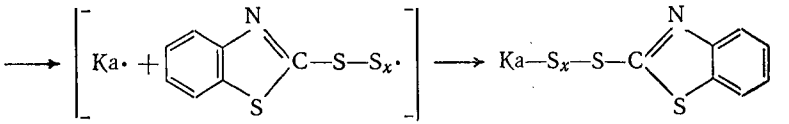
Первые возникают в смесях без активатора практически со всеми известными ускорителями и преобладают в смесях с дисульфидными (тиурам, дитиодиморфолин, дибензтиазолилдисульфид) и сульфенамидными ускорителями в присутствии активаторов. Металлсодержащие структуры получаются при применении диалкилдитиокарбаматов металлов, а также меркаптобензтиазола в присутствии оксида цинка. Элементарные структуры обычно ассоциируют, давая надмолекулярные образования более или менее упорядоченного характера [17; 48, с. 170].

Образование структур Уск—S_x—Уск рассматривалось в разд. 10.8 для случая вулканизации дисульфидами. В присутствии серы эти реакции становятся более эффективными, так как вместо взаимодействия между молекулами и радикалами агента вулканизации (он же ускоритель серной вулканизации), в результате которого непроизводительно расходуется часть активного вещества, происходит взаимодействие молекул ускорителя вулканизации с серой. Схемы реакций приводятся ниже при рассмотрении механизма серной вулканизации в присутствии различных ускорителей. Поскольку химическое строение полисульфидных структур в целом одинаково, то одинаков и характер из дальнейших превращений.

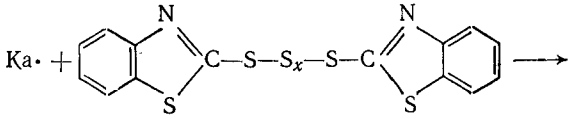
В настоящее время установлено, что при взаимодействии ДАВ с каучуком (вторая стадия вулканизации), как и при вулканизации дисульфидами, вначале получаются продукты присоединения ускорителя и серы к каучуку, часть из которых является активными и претерпевает дальнейшие превращения с образованием поперечных связей. На возможность присоединения фрагментов ускорителя к каучуку Б. А. Догадкин указал еще в 1938 г.

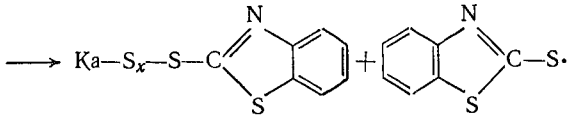
Характер реакций ДАВ с каучуком в случае ускорителей класса бензтиазолов иллюстрируется следующим образом [17, 25]:



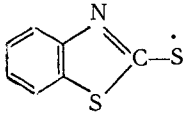


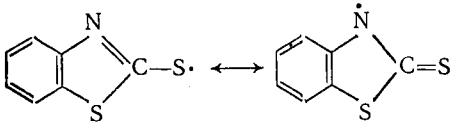
(1)





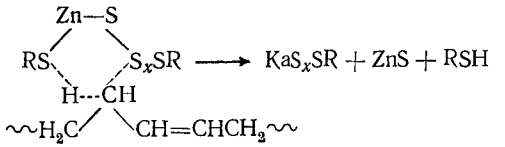
(2)

Реакция с выделением активного радикала  наиболее вероятна, так как сопровождается наибольшим выигрышем энергии вследствие резонансной стабилизации тиобензтиазолильного радикала [48, с. 157]:



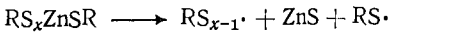
Таков же результат взаимодействия с цепями каучука цинксодержащей элементарной структуры:

ионная реакция

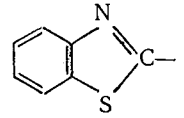


(3)

радикальная реакция



(4)

где R— 

и далее по уравнениям (1) и (2).

Важно подчеркнуть, что с каучуком реагирует не свободная сера в молекулярной или бирадикальной форме, а более активные частицы (фрагменты ускорителя), возникающие в результате термических или химических превращений ДАВ в условиях вулкани-

зации. В отличие от моносульфидного RS• полисульфидный радикал RSS_x• малоактивен вследствие делокализации свободного электрона по полисульфидной цепочке и поэтому не вступает ни в реакции дегидрирования полимерной цепи, ни в реакции присоединения по двойной связи, а расходуется главным образом в реакциях рекомбинации с полимерными радикалами, образуя активные продукты присоединения (активные «подвески» ускорителя).

В частности, при изучении серной вулканизации натурального каучука получены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что полисульфидные радикалы KaS_x• (в частности, при $x=8$) не способны реагировать с полидиеном ни по двойным связям, ни по α-метиленовым группам [62].

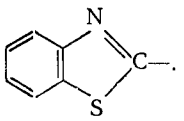
Очевидно, как и при вулканизации дисульфидами, эти реакции протекают на поверхности дисперсных частиц активатора или внутри мицелл активатора (см. разд. 10.8).

Характер реакций, протекающих на стадии превращения подвесков в первичные поперечные связи (третья стадия процесса), определяется строением подвесков и зависит от присутствия активатора.

В смесях без ускорителей преобладают подвески типа KaS_xH, которые в результате внутримолекулярных реакций, протекающих по ионному механизму, превращаются в циклические сульфиды. Доля их межмолекулярных реакций, приводящих к сшиванию, невелика.

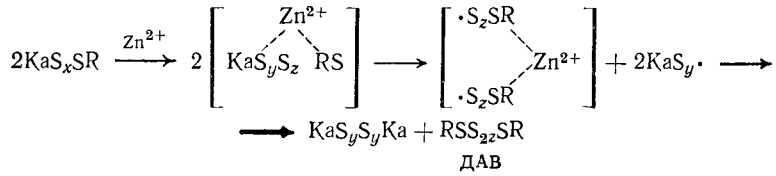
Подвески типа Ка—S_x—Уск распадаются на свободные радикалы; при этом вследствие изменения механизма реакции преобладающими становятся межмолекулярные реакции и эффективность сшивания резко возрастает. Последовательность реакций можно представить следующим образом:

$$KaS_xSR \longrightarrow KaS_x\cdot + RS\cdot \underset{-RSH}{\overset{+KaH}{\longrightarrow}} [KaS_x\cdot + Ka\cdot] \longrightarrow KaS_xKa \qquad (5)$$

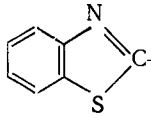
где R—  .

В присутствии активаторов характер превращений подвесков изменяется и происходит в результате гетерогенной реакции, поскольку они являются полярными и сохраняют связи с дисперсной частицей ДАВ или полярной поверхностью частицы оксида цинка. Образование поперечных связей при этом облегчается в результате концентрационного и каталитического эффектов. Каталитический эффект ионов цинка проявляется помимо прочего в изменении места распада полисульфидной цепочки, соединяющей подвесок с полимерной цепью. Весьма вероятно, что в координационное взаимодействие с атомом цинка на поверхности вступает

один из средних атомов полисульфидной цепочки:



ДАВ (6)

где R—  .

Основным путем превращения сравнительно стабильных полисульфидных радикалов $KaS_y\cdot$ является рекомбинация их друг с другом, которая облегчается, благодаря тому, что активные продукты присоединения сближены в результате адсорбции на поверхности частиц активатора или в ядре мицеллы цинковой соли жирной кислоты и, следовательно, полисульфидные полимерные радикалы образуются вблизи друг друга. В результате подобных реакций уменьшается число атомов серы в поперечных связях и регенерируется ДАВ, вновь участвующий в реакциях образования активных продуктов присоединения и сшивания. Таким образом, изменение характера процесса на этой стадии, связанное с гетерогенной реакцией, приводит к повторному использованию бензтиазолильных фрагментов в составе ДАВ и подвесков и к увеличению степени сшивания.

Изменение характера распада полисульфидных продуктов присоединения в присутствии ускорителей и активаторов оказывает влияние на уменьшение числа побочных реакций, приводящих к модификации макромолекул каучука.

Образовавшиеся при гетерогенной реакции тетрафункциональные первичные поперечные связи перераспределяются в объем каучуковой фазы под действием теплового движения, и их дальнейшие превращения происходят в результате гомогенных реакций (четвертая стадия вулканизации). Они зависят от числа атомов серы в поперечных связях, температуры реакции и наличия примесей. Основным направлением является превращение первичных полисульфидных связей в ди- и моносульфидные и получение циклических сульфидов с одновременным расходованием двойных связей. Дополнительного сшивания при этом обычно не наблюдается [13, с. 214, 243; 16, с, 88; 17].

Полисульфидные связи обладают относительно малой энергией (меньше 268 кДж/моль), поэтому при температуре вулканизации они сравнительно легко распадаются и перегруппировываются в связи с меньшим числом атомов серы или с образованием внутримолекулярных циклических структур.

На рис. 11.2 представлены результаты исследований вулканизатов из натурального каучука методом изотопного обмена. Как видно, общее количество

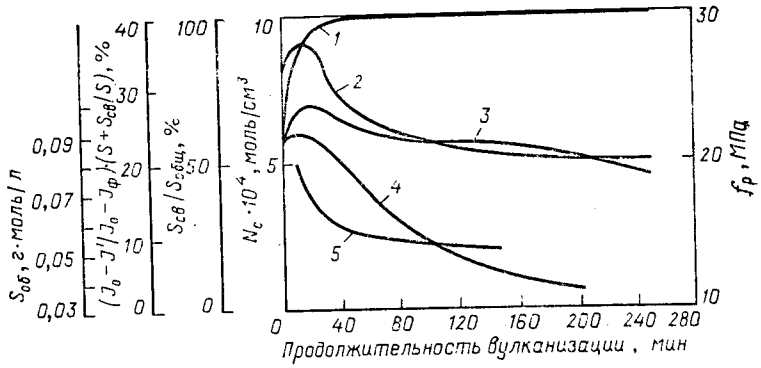


Рис. 11.2. Изменение типа серных структур и физико-механических свойств в процессе вулканизации натурального каучука:
1 — содержание связанной серы $S_{св}/S_{общ}$; *2* — прочность при растяжении $f_р$; *3* — степень сшивания (концентрация поперечных связей) N_c; *4* — содержание обменоспособной серы $S_{об.}$; *5* — обменоспособность $(I_0 - I'/I_0 - I_ф)(S + S_{св}/S)$.

обменивающейся серы изменяется по кривой с максимумом. Этот максимум по времени совпадает с максимумом прочности и числа поперечных связей. Обменоспособность вулканизата, которая прямо пропорциональна числу атомов серы в поперечной связи и подвесках, монотонно снижается. Последнее означает, что в начальных стадиях вулканизации образуются полисульфидные связи, которые при дальнейшем нагревании перегруппировываются в связи с меньшим числом атомов серы.

К аналогичному выводу приводит исследование структуры серных вулканизатов бутадиен-стирольного каучука с применением литийалюминийгидрида (рис. 11.3).

Термический распад полисульфидных связей происходит без выделения активной серы.

Возникающие полимерные радикалы стабилизуются, присоединяя низкомолекулярные вещества (кислород, ускорители, противостарители и продукты их распада) или реагируют с цепями каучука [61, с. 177]:

$$Ka S_x Ka' \rightleftarrows Ka S^{\cdot}_{x-y} + Ka' S_y \cdot \xrightarrow{+Ka''H} Ka S_{x-y} Ka'' + Ka S_y H$$

здесь Ка, Ка′ и Ка″ — макромолекулы каучука различной молекулярной массы и разветвленности.

Эти реакции определяются структурой сшитой полимерной цепи. В частности, при наличии группы CH, связанной с атомом серы, дегидрирование каучука

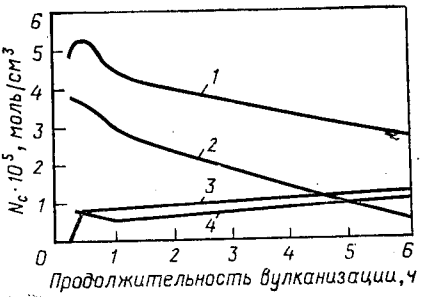
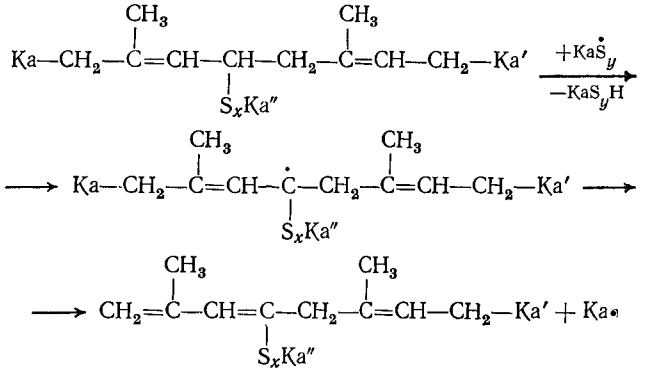


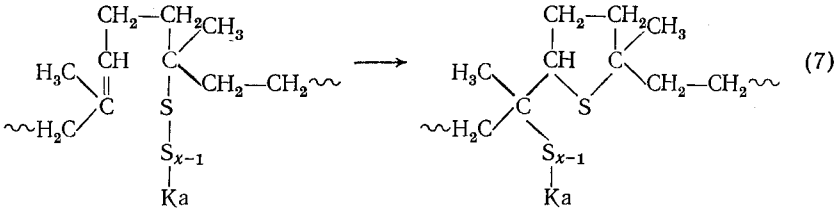
Рис. 11.3. Изменение типа серных структур при вулканизации бутадиен-стирольного каучука:
1 — общая концентрация поперечных связей;
2 — концентрация полисульфидных связей;
3 — концентрация моносульфидных связей;
4 — концентрация дисульфидных связей.

может быть вызвано полисульфидными радикалами и приводит к реверсии:



Распад сетки, вызванный термическим распадом полисульфидных связей, объясняет заметное усиление реверсии резин из натурального каучука при повышении температуры вулканизации. Меньшая реверсия при серной вулканизации бутадиеновых каучуков обусловлена значительно меньшей степенью сульфидности возникающих в этом случае серных поперечных связей.

Наряду с перегруппировкой полисульфидных связей в моно- и дисульфидные, содержание которых постепенно растет, накапливаются циклические структуры, в которые для случая изопренового каучука может входить до 30% связанной серы:



(7)

Количество образующихся по этой схеме циклических структур соответствует наблюдаемому на последних стадиях вулканизации уменьшению количества двойных связей. Таким же образом могут возникать циклические сульфиды и из полимерных радикалов $KaS_x\cdot$ и персульфгидрильных группировок типа KaS_yH.

В результате реакции активаторов — оксида цинка или цинковой соли жирной кислоты — с полисульфидными группировками по схеме

$$R{-}S_x{-}R' \xrightarrow{+Zn^{2+}} R{-}S_{x-1}{-}R' + ZnS \qquad (8)$$

уменьшается степень сульфидности поперечных связей и образуется сульфид цинка.

Наряду с протеканием реакций сшивания при вулканизации в той или иной степени изменяется исходная микроструктура молекулярных цепей эластомера. К такого рода процессам относится *цис-транс*-изомеризация диеновых каучуков, содержащих 1,4-звенья, вызываемая действием малоактивных тиорадикалов ускорителей класса дисульфидов и других серосодержащих соединений [63]. Так, при вулканизации *цис*-полибутадиена при 153 °С в течение 60 мин 5—10% *цис*-структуры переходит в *транс*-структуру. Изомеризация сопровождается уменьшением прочности при растяжении вулканизата.

Распад и перегруппировка полисульфидных связей, сопровождаемые образованием циклических структур, приводит к частичной деструкции вулканизационной сетки. Возможен при вулканизации и распад молекулярных цепей эластомера. Таким образом, при серной вулканизации сочетаются два разнонаправленных процесса: сшивания (соединения молекулярных цепей) и деструкции (распада цепей и поперечных связей). Скорости их различны, вследствие чего тот или другой показатель, зависящий от концентрации связей, изменяется по экстремальной кривой — с максимумом или минимумом. Положение экстремальной точки определяет технический оптимум в вулканизации.

Таким образом, серная (ускоренная) вулканизация протекает как ряд последовательных элементарных реакций, механизм которых в большинстве случаев соответствует рассмотренному выше при вулканизации дисульфидами с оксидом цинка (разд. 10.8). Общей особенностью серной вулканизации является то, что процессы развиваются как на межфазной поверхности твердых частиц оксидов, так и в мицеллах ДАВ, стабилизированных стеаратом цинка, который является не только компонентом реагирующей системы, но и поверхностно-активным веществом (ПАВ). Поэтому необходимо рассмотреть влияние последних на процессы ускоренной серной вулканизации.

При изучении влияния типа жирной кислоты, входящей в состав вулканизующей системы, на вулканизацию было установлено, что эффективность действия кислот возрастает с увеличением длины алифатического радикала. Если капроновая (C_5) или энантовая (C_6) кислоты не являются активаторами, то стеариновая (C_{17}) и еще в большей степени бегеновая (C_{21}) кислоты обеспечивают резкое повышение качества вулканизатов. Высказанные вначале предположения, что цинковые соли жирных кислот просто способствуют растворению ускорителя серной вулканизации, были отвергнуты после доказательства уменьшения энергии активации серной вулканизации при добавлении стеарата цинка с 117—126 до 75—84 кДж/моль и значительного активирования вулканизации в присутствии высших жирных кислот в смесях, содержащих хорошо растворимые ускорители.

Выдвинутое В. Шееле предположение [45, с. 178] о том, что цинковые соли жирных кислот в среде каучука образуют мицеллы,

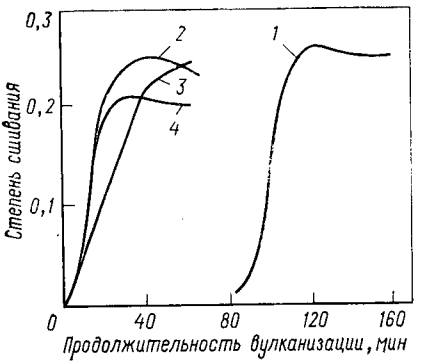


Рис. 11.4. Кинетика вулканизации смеси СКИ-3 (100 масс. ч.)+сера (2 масс. ч.)+диэтилдитиокарбамат цинка (2,8 масс. ч.) при 100 °С без ПАВ (*1*), в присутствии 6 масс. ч. ОС-20 (*2*), проксанола 228 (*3*) или канифолята калия (*4*).

в ядре которых концентрируются сера и ускорители, было позднее обосновано З. Н. Тарасовой [25, с. 242; 54; 61, с. 164]. Оказалось, что критическая концентрация мицеллообразования стеарата цинка очень мала и практически во всех случаях он находится в резиновой смеси в составе мицелл. В среде каучука образуются так называемые обратные мицеллы, поскольку полярные группы дифильных молекул поверхностно-активных веществ концентрируются в ядре мицеллы.

Благодаря концентрированию серы и ускорителей в ядре мицелл выход ДАВ на первой стадии вулканизации повышается, а побочные реакции самой серы или ускорителя с каучуком подавляются.

Эффекты концентрирования серы и ускорителей в ядре мицелл, не сопряженные с активирующим действием ионов цинка, наблюдали при введении в резиновую смесь вместо стеарата цинка различных ПАВ. Активаторами серной вулканизации (в отсутствие оксида цинка и жирной кислоты) оказались такие катионоактивные ПАВ, как алкамоны, алкиламмонийхлориды и бромиды (N-цетил-N,N,N′-триметиламмонийбромид и др.), неионогенные ПАВ типа алкилполиалкиленгликолей и др. Активирующая способность ПАВ при вулканизации определяется их строением (причем уменьшение длины углеводородного радикала приводит к ее снижению), а также в значительной степени зависит от типа ускорителя и концентрации вулканизующей группы в смеси. Вместе с тем оптимальные по эффективности ПАВ разного типа примерно одинаково ускоряют вулканизацию в смеси одного состава. Этот факт подтверждают данные, приведенные на рис. 11.4, по кинетике вулканизации изопренового каучука серой и диэтилдитиокарбаматом цинка без ПАВ и в присутствии канифолята калия и неионогенных ПАВ (ОС-20 и проксанола 228). Если провести предварительно реакцию компонентов серной вулканизующей системы (сера и ускорители) между собой, то влияние ПАВ на вулканизацию таким продуктом резко уменьшается.

Однако роль поверхностно-активных веществ не ограничивается концентрационным эффектом; этот эффект является основным только для неионогенных ПАВ. Активность ионогенных ПАВ (как анионоактивных, так и катионоактивных) выше в результате проявления эффектов мицеллярного катализа. Они связаны с образованием координационных или даже химических связей между действительными агентами вулканизации и полярными группами молекул поверхностно-активных веществ и ускорением вследствие этого реакций ДАВ с каучуком.

При введении ПАВ в резиновые смеси не только улучшаются технологические свойства и ускоряется процесс в результате со-

кращения индукционного периода и более интенсивного сшивания — меняется также молекулярная структура сетки и комплекс свойств резины.

Характерным для различных ПАВ является уменьшение степени сульфидности поперечных связей в оптимуме вулканизации при одновременном увеличении эффективности сшивания [25, с. 250; 47; 53; 61]. Ниже приведены данные для серных вулканизатов СКИ-3:

	Без ПАВ	Неионогенные ПАВ	Цетил пиридиний-хлорид	Олеат калия
Концентрация активных цепей $\times 10^5$, моль/см^3	7,0	8,0—8,3	12,2	12,6
Содержание связанной серы $\times 10^3$, моль/м^3	0,496	0,356—0,376	0,453	0,570
Число атомов серы, приходящихся на 1 поперечную связь	7,1	4,3—4,7	3,7	4,4

Такие изменения структуры сетки свидетельствуют о том, что усиливается гетерогенный характер реакции, уменьшается доля серы и ускорителей, расходующихся в побочных реакциях, и подавляются реакции внутримолекулярного присоединения серы и образования стабильных подвесков ускорителя. Следствием гетерогенного характера реакции является формирование сетки с более узким ММР активных цепей, что приводит к улучшению качества вулканизатов.

Результатом солюбилизации в виде мицелл является диспергирование ДАВ в виде частиц очень небольшого размера. В серных вулканизатах такие частицы обнаружены рентгеновским и электронно-микроскопическим методами [25, с. 253].

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния показано, что частицы размером 3,5—4,0 нм присутствуют в вулканизатах с активаторами вулканизации и не обнаруживаются в вулканизатах без активаторов независимо от степени сульфидности формирующихся поперечных связей. Если удалить активатор, обрабатывая вулканизат соляной кислотой в этиловом эфире, то рентгеновское рассеяние, свидетельствующее о присутствии микрогетерогенных частиц, исчезает (рис. 11.5).

Анализируя электронно-микроскопические снимки вулканизата натурального каучука с серой, сульфенамидом, оксидом цинка и стеариновой кислотой, Крузе [64] обнаружил в тонком срезе образца частицы с четкими границами и характерной формой размером 2—9 нм. Их нельзя приписать примесям, так как частицы обнаружены и в вулканизатах очищенного переосажденного натурального каучука. После обработки спиртовым раствором хлорида водорода и промывки спиртом частицы исчезают. В пероксидных вулканизатах такие микрочастицы не обнаружены ни рентгеновским, ни электронно-микроскопическим методом.

Обнаруженные частицы являются, очевидно, субкристаллитами сульфида цинка или других низкомолекулярных продуктов превращения ДАВ в составе отдельной мицеллы. В большей или меньшей мере в зависимости от полярности и предыстории образца в состав микрочастиц входят поперечные связи. Это подтверж-

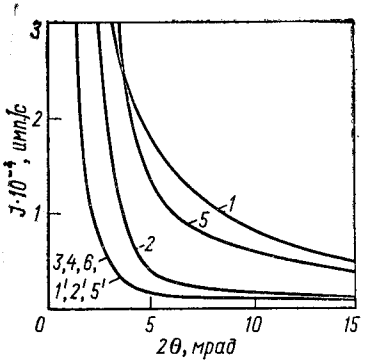


Рис. 11.5. Спектры малоуглового рентгеновского рассеяния серных вулканизатов натурального каучука до (*1—6*) и после (*1′, 2′, 5′*) обработки HCl в этиловом эфире (спектры получены с помощью камеры Краткого). Состав вулканизующей группы (в масс. ч.):

1 — сера (3) + сульфенамид Ц (1,2) + ZnO (5) + стеариновая кислота (1); *2* — сера (0,3) + сульфенамид Ц (6,0) + ZnO (5) + стеариновая кислота (1); *3* — тот же состав, что *1*, но без ZnO; *4* — тот же состав, что *2*, но без ZnO; *5* — сера (3) + ДФГ (2) + ZnO (5) + стеариновая кислота (1); *6* — тот же состав, что *5*, но без активаторов.

дается повышенной скоростью физической релаксации напряжения в серных вулканизатах, полученных с активаторами, изменением их диэлектрических и механических потерь в широком интервале температур. В вулканизатах каучуков регулярного строения микрогетерогенные включения являются зародышеобразователями кристаллизации и заметно влияют на процессы ориентационной кристаллизации в вулканизатах при растяжении [25, с. 256].

Таким образом, основное направление процессов, протекающих при серной вулканизации, с учетом их топографических особенностей можно представить следующим образом. Уже при изготовлении смесей сера, ускорители и жирные кислоты сорбируются на поверхности дисперсных частиц оксида цинка и в результате взаимодействия их друг с другом возникают, с одной стороны действительные агенты вулканизации, а с другой — соли жирных кислот, которые являются поверхностно-активными веществами для исследуемой системы. Дисперсные частицы ДАВ, сформировавшиеся у поверхности оксида цинка, приобретают кинетическую стабильность, адсорбируя молекулы ПАВ, и постепенно диспергируются (солюбилизируются) в массе каучука. Поверхностный слой ПАВ улучшает также совместимость действительного агента вулканизации с каучуком и способствует адсорбции каучука на поверхности дисперсных частиц ДАВ. Результатом химических реакций ДАВ с эластомером, скорость которых определяется концентрационным и каталитическим эффектами, являются вначале присоединение к полимерной цепи фрагментов ДАВ в виде подвесков ускорителя различной степени сульфидности и превращение дисперсных частиц ДАВ в частицу, состоящую из полярных подвесков, связанных довольно прочными межмолекулярными связями друг с другом и с некаучуковым веществом (низкомолекулярными продуктами превращения ДАВ).

Подвески ускорителя могут быть стабильными или активными, причем их реакционная способность возрастает с увеличением степени сульфидности серной цепочки и в присутствии активатора. В результате реакций активных подвесков друг с другом и с немодифицированными участками каучуковых цепей образуются

серные поперечные связи, полярность которых обычно меньше полярности ДАВ или подвесков. Под действием теплового движения макромолекул поперечные связи переходят в эластическую среду каучука. Однако поскольку вулканизация протекает как гетерогенная реакция, формируется сетка с относительно узким ММР активных цепей.

Таким образом, любой серный вулканизат, полученный в присутствии ускорителей и активаторов, отличается от пероксидного или радиационного прежде всего более однородным распределением отрезков цепи по размеру и, следовательно, более однородным распределением напряжений в сетке при деформировании.

11.3. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ СЕРНЫХ ВУЛКАНИЗУЮЩИХ СИСТЕМ С РАЗЛИЧНЫМИ УСКОРИТЕЛЯМИ

11.3.1. Серные вулканизующие системы с дибензтиазолилдисульфидом

Изменение концентрации исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции при вулканизации серой и дибензтиазолилдисульфидом (ДБТД) без активатора и с активатором представлены на рис. 11.6 и 11.7 [65]. Наглядно видно, что вначале образуется полисульфид RSS_xSR, затем активные продукты присоединения ускорителя к цепям каучука, которые затем превращаются в поперечные связи. В смесях без активатора одновременно с поперечными связями образуется меркаптобензтиазол. В присутствии активатора значительная часть последнего переходит в цинковую соль. Особенностью вулканизации в этой системе (в отличие от смесей каучук — дибензтиазолилдисульфид) является преимущественное образование активных подвесков [25].

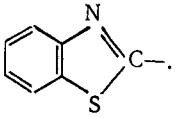
Очевидно, начальным актом серной вулканизации в присутствии дибензтиазолилдисульфида является диссоциация ускорителя на радикалы. Но основным направлением их дальнейших превращений является присоединение молекул или бирадикалов серы и образование дибензтиазолилполисульфидов (ДАВ):

$$RSSR \longrightarrow RS\cdot + RS\cdot$$

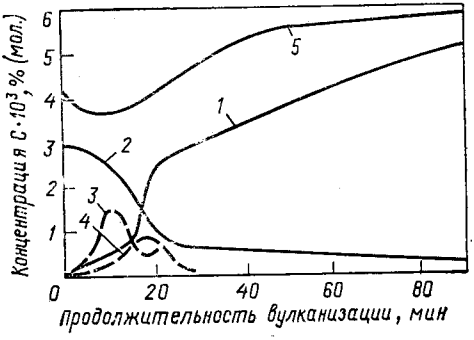
$$RS\cdot + S_8 \longrightarrow RSS_x\cdot + \ddot{S}_y$$

$$RS\cdot + \ddot{S}_y \longrightarrow RSS_y\cdot$$

$$RSS_x\cdot + RS\cdot \text{ (или } RSS_y\cdot) \longrightarrow RSS_xSR \text{ (или } RSS_xS_ySR)$$

где R—  C—.

Свободная сера является ингибитором радикальных реакций, потому что быстро взаимодействует с активными радикалами RS•,



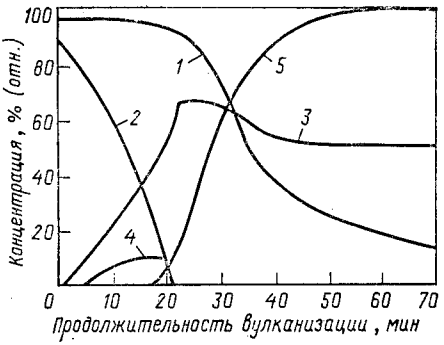


Рис. 11.6. Зависимость концентрации исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции в системе натуральный каучук (100 масс. ч.) — дибензтиазолилдисульфид (10,6 масс. ч.) — сера (2,47 масс. ч.) от продолжительности вулканизации при 138 °С:

1 — 2-меркаптобензтиазол; *2* — дибензтиазолилполисульфид (RSS_xSR); *3* — модельный RSSSR; *4* — KaS_xSR; *5* — кинетика вулканизации (по модулю сдвига, в относительных единицах).

Рис. 11.7. Зависимость концентрации исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции в системе натуральный каучук (100 масс. ч.) — дибензтиазолилдисульфид (1,10 масс. ч.) — стеарат цинка (6,38 масс. ч.) — сера (2,56 масс. ч.) от продолжительности вулканизации при 138 °С [69]:

1 — сера (в % от суммы введенной серы и серы ускорителя); *2* — RSS_xSR; *3* — 2-меркаптобензтиазол; *4* — KaS_xSR; *5* — кинетика вулканизации (по модулю сдвига в относительных единицах).

переводя их в стабильные $RSS_x\bullet$. Дальнейшие реакции протекают по уравнениям (1), (2), (5) и (6) (см. с. 280—282) и начинаются лишь после того, как весь дибензтиазолилдисульфид прореагирует с серой. В смесях с активатором реакции приобретают гетерогенный характер, а эффективность использования радикалов RS• в процессах сшивания возрастает.

Изложенные данные в полной мере применимы и к реакциям серной вулканизации в присутствии тиурамдисульфидов.

11.3.2. Серные вулканизующие системы с сульфенамидами

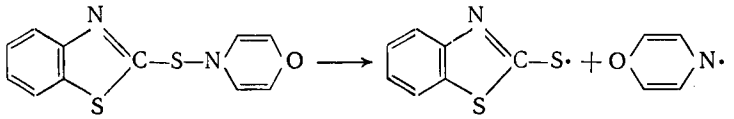
Основной особенностью вулканизации в присутствии этих ускорителей является наличие четко выраженного начального (индукционного) периода с замедленной скоростью присоединения серы и изменения модуля (см. рис. 11.1). Это приводит к тому, что смеси с сульфенамидными ускорителями не обнаруживают склонности к преждевременной вулканизации (скорчингу). Кроме того, при вулканизации смесей, содержащих сульфенамидные ускорители, подавляются процессы деструкции, что улучшает прочностные показатели.

Активность сульфенамидных ускорителей зависит от состава присоединенного амина. Так, незамещенный бензтиазолилсульфенамид имеет невысокую активность; замещение водорода в аминной группе на алкильные радикалы повышает активность ускорителя. Замещение фенильной группой одного водорода эквивалентно введению двух этильных групп; с введением двух фенильных групп практически полностью исчезает вулканизационная активность ускорителя.

Ускоряющее действие сульфенамидов тем больше, чем больше их дипольный момент и выше способность к обменным реакциям с близкими по химическому строению соединениями, например с меркаптобензтиазолом. Активность сульфенамидных ускорителей уменьшается в ряду: N,N-диэтил-2-бензтиазолилсульфенамид>N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид>N-морфолил - 2-бензтиазолилсульфенамид. Последний обеспечивает наиболее длительный индукционный период вулканизации.

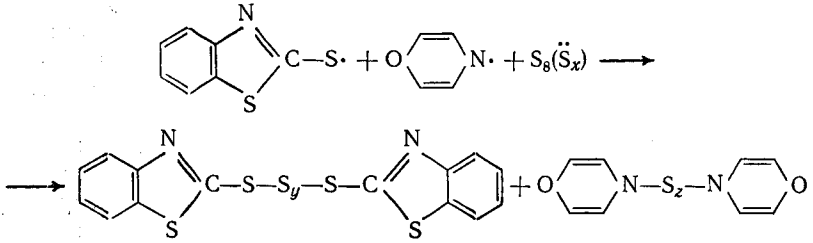
Изменение концентраций исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции имеет такой же характер, как и при серной вулканизации каучуков в присутствии дибензтиазолилдисульфида. Отличие состоит в том, что помимо дибензтиазолилполисульфидов RSS_xSR на последующих стадиях реакции одновременно с активными подвесками ускорителя образуются полисульфиды состава RSS_xNR_2' [65]. Последние активно расходуются перед самым началом сшивания. Возникновению активных подвесков ускорителя в этом случае предшествует образование не одной, а последовательно двух полисульфидных группировок с фрагментами ускорителя. Это обеспечивает больший индукционный период вулканизации по сравнению с другими серными вулканизующими системами.

Рассмотрим схему реакций на примере N-морфолил-2-бензтиазолсульфенамида (сульфенамид М). Хотя некоторые авторы допускают молекулярную реакцию сульфенамида и серы, большинство исследователей принимает, что процесс начинается с термической диссоциации сульфенамида:



Дальнейшие реакции протекают так же, как и в вулканизующих системах, содержащих дибензтиазолилдисульфид, а отличия связаны с неодинаковой активностью радикалов, образующихся при гомолитическом распаде сульфенамидов. Так, в случае сульфенамида М радикал морфолина более активен, чем тиобензтиазолильный. Это вытекает, в частности, из сопоставления активностей дибензтиазолилдисульфида и дитиодиморфолина при вулканизации без свободной серы. Более активными по сравнению с RS• являются аминорадикалы и в других сульфенамидах.

В присутствии серы оба радикала реагируют с ней, но благодаря разной активности вначале получаются симметричные полисульфиды — политиодиморфолин и дибензтиазолилполисульфид:

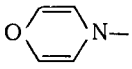
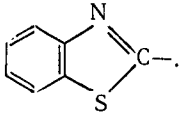


Однако после израсходования ускорителя взаимодействие этих полисульфидов с каучуком не протекает, так как радикалы, образующиеся при распаде более активного соединения $R'S_xR'$, реагируют не с каучуком, а с более стабильными полисульфидами RSS_xSR:

$$R'S_xR' \longrightarrow R'S_x\cdot + R'\cdot$$

$$\dot{R}' + RSS_xSR \longrightarrow RSS_xR' + R\dot{S}$$

$$RS\cdot + R'S_x\cdot \longrightarrow RSS_xR'$$

где R'—  ; R—  .

Лишь после такой дополнительной перегруппировки развиваются последующие реакции образования активных подвесков ускорителя:

$$RSS_xR'[RSS_x\cdot + R'\cdot] \xrightarrow[-R'H]{+KaH} [Ka\cdot + RSS_x\cdot] \longrightarrow KaS_xSR$$

Далее происходит сшивание по уравнениям (5) и (6) (см. с. 281).

В результате индукционный период вулканизации увеличивается, а образование активных продуктов присоединения фрагментов ускорителя происходит с большей скоростью, так как в реакцию с каучуком вступают более активные в сравнении с RS• аминорадикалы. Таким образом, скорость сшивания также оказывается высокой.

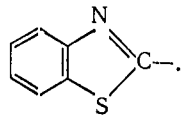
11.3.3. Серные вулканизующие системы с меркаптобензтиазолом

Активность меркаптобензтиазола связана в основном с наличием в его молекулах сульфгидрильной группы SH. Меньшее значение имеет сера тиазольного кольца. Замещение водорода группы SH алкильным радикалом приводит к резкому снижению ускоряющего действия меркаптобензтиазола.

Присоединение серы к каучуку описывается уравнением первого порядка с энергией активации 87,6 кДж/моль. Кинетическая кривая сшивания проходит через максимум. Реверсия связана с распадом полисульфидных поперечных связей и образованием вторичных циклических внутримолекулярных сульфидов в молекулярных цепях каучука.

Без активаторов в реагирующей системе прежде всего взаимодействует меркаптобензтиазол с серой по молекулярному механизму с образованием полисульфидов RSS_xSR и RSS_xH:

$$RSH + S_8 \begin{cases} \longrightarrow RSS_xSR + H_2S \\ \longrightarrow RS_xH \end{cases}$$

где R— 

.

Продукты взаимодействия серы и меркаптобензтиазола в среде каучука, содержащие полисульфидные группировки, обнаружены экспериментально. Дальнейшие реакции с каучуком ДАВ типа RSS_xSR происходят по уравнениям (1), (2), (5) и (6) (см. с. 280—282).

Аналогичные реакции для ДАВ типа RSS_xH приводят к образованию подвесков KaS_xH:

$$RSS_xH \longrightarrow [\dot{R}S + \cdot S_xH] \underset{-RSH}{\overset{+KaH}{\longrightarrow}} [Ka\cdot + \cdot S_xH] \longrightarrow KaS_xH$$

Эти подвески вступают в основном во внутримолекулярные реакции по уравнению (7) (см. с. 284), что приводит к модификации молекулярных цепей каучука циклическими сульфидными группами.

Установленный разными авторами [65, 66] факт присоединения меркаптобензтиазола к каучуку на стадии смешения указывает на присоединение ДАВ типа RSS_xH по двойным связям каучука (подобно другим реагентам с меркаптогруппами):

$$\begin{matrix} Ka—CH \\ \| \\ Ka—CH \end{matrix} + RSS_xH \longrightarrow \begin{matrix} Ka—CH—S_xSR \\ | \\ Ka—CH_2 \end{matrix}$$

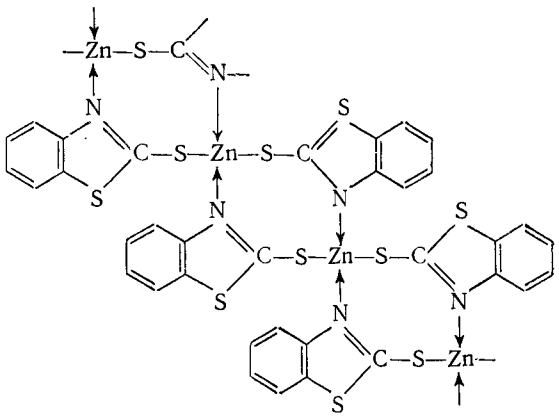
В реакцию не вступает меркаптобензтиазол, так как ускоритель вновь регенерируется при вулканизации и его общее содержание в конце процесса близко начальному [65]. Эти реакции приводят к сокращению индукционного периода вулканизации.

В присутствии активаторов (оксида цинка и стеариновой кислоты) механизм первых стадий вулканизации изменяется. Прежде всего меркаптобензтиазол взаимодействует с активатором с образованием соответствующей цинковой соли — бензтиазолилмеркаптида цинка:

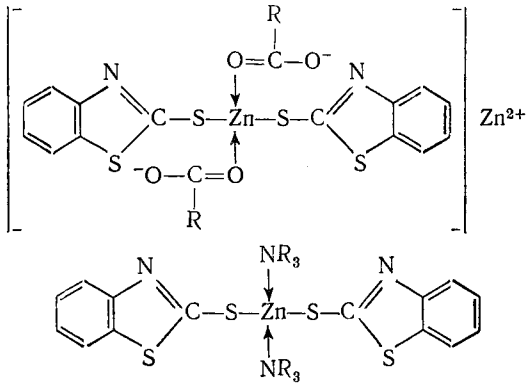
$$2RSH + ZnO \underset{-H_2O}{\longrightarrow} RSZnSR$$

В резиновой смеси эта соль присутствует в виде комплексов сложного состава [17; 48, с. 171]:

без стеариновой кислоты

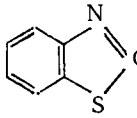


и со стеаратом цинка и амином



В результате взаимодействия с серой образуется цинксодержащий действительный агент вулканизации. Эта реакция протекает скорее всего как молекулярная или ионно-молекулярная [17]:

$$RSZnSR + S_8 \longrightarrow RSS_xZnS_ySR + RSS_xZnSR$$

где R—  .

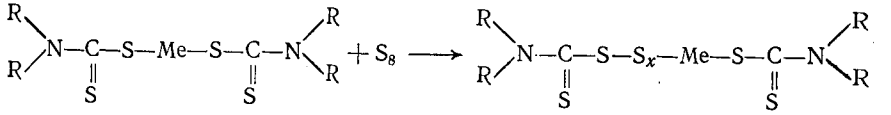
ДАВ превращается в активные подвески, а затем в поперечные связи в соответствии с уравнениями (3), (5) и (6) (см. с. 280). Результатом реакции (4) является образование полисульфидного ДАВ типа RSS_xSR, который взаимодействует с каучуком по уравнениям (1), (2), (5) и (6). Реакция приобретает гетерогенный ха-

рактер, а вулканизация локализуется в отдельных микрообъемах системы.

Доказательством служат результаты вулканизации натурального и бутадиен-стирольного каучуков серной системой совместно с кумилпероксидом [25, с. 241]. При добавлении к резиновой смеси, содержащей пероксид серы и меркаптобензтиазола или их смеси, снижается степень сшивания вулканизатов, несмотря на значительное присоединение серы к каучуку. Однако, если наряду с серой и меркаптобензтиазолом вводят оксид цинка и стеариновую кислоту, степень сшивания оказывается заметно большей, чем в пероксидном вулканизате. Это объясняется тем, что в присутствии стеарата цинка пероксидная и серная вулканизации протекают параллельно, независимо друг от друга. Подобное возможно, так как сера, меркаптобензтиазол и активатор сконцентрированы и в виде ДАВ солюбилизированы в мицеллах стеарата цинка, а кумилпероксид растворен в эластомерной матрице, поэтому серная вулканизация протекает как гетерогенная топохимическая, а пероксидная — как гомогенная реакции.

11.3.4. Серные вулканизующие системы с дитиокарбаматами металлов

Механизм реакции в резиновых смесях с дитиокарбаматами металлов в качестве ускорителей в целом не отличается от описанного для систем, содержащих меркаптобензтиазол и оксид цинка, и протекает через стадию образования цинксодержащих действительных агентов вулканизации [67]. Эффективными являются только дитиокарбаматы, содержащие связи металл — сера ионного характера (дитиокарбаматы теллура, висмута, цинка, кадмия и свинца), по которым они взаимодействуют с серой:



Дитиокарбаматы никеля и кобальта не проявляют свойств ускорителей серной вулканизации, так как являются стабильными хелатными соединениями, в которых связи металл — сера устойчивы и не вступают в реакцию со свободной серой даже при нагревании.

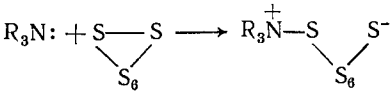
11.3.5. Серные вулканизующие системы с ускорителями аминного типа (органическими основаниями)

Процессы серной вулканизации, развивающиеся в присутствии ускорителей аминного типа, исследованы наименее подробно. Вместе с тем имеющиеся данные говорят о том, что общий механизм

серной вулканизации справедлив и для систем с органическими основаниями.

К этому классу ускорителей относятся амины, альдегидамины, гуанидины, тиокарбанилид и т. д. Наиболее распространенным и изученным является дифенилгуанидин. В отличие от дисульфидов и сульфенамидов он не взаимодействует непосредственно с каучуком и не вызывает его сшивания. Однако дифенилгуанидин легко вступает в реакции с серой.

Считается [17], что, как и в случае других аминов, начальным актом является образование аддукта по схеме:



Получение подобного соединения облегчается наличием свободной электронной пары у азота. Образовавшийся полисульфидный ДАВ взаимодействует с каучуком с образованием активных продуктов присоединения и затем поперечных связей. Действительно, в ИК-спектрах продуктов нагревания растворов натурального каучука с дифенилгуанидином и серой обнаруживается поглощение, характерное для линейных полисульфидов, содержащих до пяти атомов серы [68]. В присутствии аминных ускорителей получают вулканизаты, содержащие большое число полисульфидных поперечных связей.

Основные ускорители, за немногим исключением, нуждаются в активации оксидами металлов (ZnO, CaO и др.). В связи с этим полагают, что при вулканизации в присутствии аминов получаются цинковые комплексы, способствующие гетеролитическому распаду молекулярных колец серы.

Кинетика присоединения серы в присутствии дифенилгуанидина протекает по уравнению дробного порядка ($n=0{,}75$—$0{,}85$). Энергия активации в случае натурального каучука составляет 121,5 кДж/моль.

11.3.6. Серные вулканизующие системы, содержащие комбинации ускорителей

Комбинации двух и более ускорителей серной вулканизации широко используют в технологической практике. К числу систем с взаимной активацией ускорителей относятся смеси дисульфидов и меркаптобензтиазола с органическими основаниями, дисульфидов и сульфенамидов. Известны смеси, в которых активность одного ускорителя усиливается добавкой второго, что позволяет снизить его концентрацию. Это — смеси сульфенамидов с аминами, тиокарбамидом и др.

Кинетика вулканизации в присутствии смесей ускорителей имеет начальный период замедленной вулканизации, в котором скорость процесса оказывается меньше скорости, характерной для аддитивного действия ускорителей, т. е. наблюдается их взаимное

ингибирование. Однако затем активность системы резко повышается, что свидетельствует о взаимодействии ускорителей друг с другом в начальной стадии нагревания вулканизуемой смеси. Образующийся при этом относительно стабильный комплекс в последующем взаимодействует с серой и дает ДАВ, реагирующий с каучуком и приводящий к сшиванию макромолекул каучука.

Химическое взаимодействие ускорителей активных систем обнаруживается при нагревании смеси ускорителей в инертном растворителе.

Аддитивное действие ускорителей наблюдается при сочетании сульфенамидов с моносульфидами, а также при использовании смесей ускорителей, принадлежащих к одному классу химических соединений.

11.4. ЗАМЕДЛИТЕЛИ ПОДВУЛКАНИЗАЦИИ

В производственных условиях при изготовлении резиновых смесей на вальцах, в смесителях и на последующих стадиях переработки (до вулканизации) часто наблюдаются понижение пластичности, образование нерастворимой фракции и другие изменения, характерные для процесса вулканизации. Это явление носит название преждевременной вулканизации (скорчинг, подгорание), которая нежелательна, так как отрицательно сказывается на формуемости смесей и физико-механических свойствах изделия. Примером изменений при преждевременной вулканизации служат данные, приведенные на рис. 11.8 [69]. Как видно из этого рисунка, при нагревании резиновой смеси в капиллярном пластометре при 120 °С (температура, при которой происходит смешение, каландрование и шприцевание) ее текучесть вначале повышается, а затем постепенно падает до нуля. Уменьшение текучести сопровож-

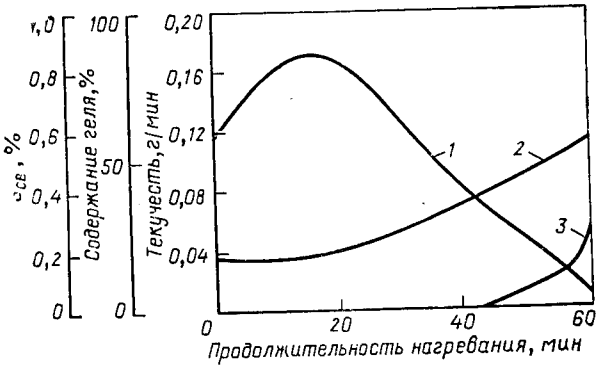
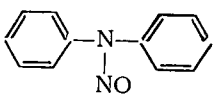


Рис. 11.8. Изменение текучести (*1*), содержания связанной серы (*2*) и геля (*3*) при нагревании в пластометре (120 °С) смеси на основе натурального каучука, содержащей 3% серы и N,N′-диэтил-2-бензтиазолилсульфенамид.

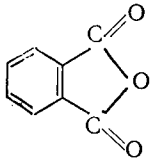
дается присоединением серы и образованием нерастворимой фракции. Аналогичные явления могут протекать и при механическом воздействии в смесителях, экструдерах и в других аппаратах, где смесь саморазогревается.

Основной причиной преждевременной вулканизации является сшивание в результате взаимодействия каучука с серой и действительными агентами вулканизации (ДАВ). Эффективность подвулканизации зависит от активности применяемых ускорителей. Поскольку в наполненных смесях в результате механохимических процессов образуется гель каучук — наполнитель, то склонность к подвулканизации зависит как от свойств полимера, так и от свойств наполнителя. Например, канальный технический углерод способствует подвулканизации в большей степени, чем термический, что коррелирует с влиянием этих наполнителей на кинетику присоединения серы к каучуку и на способность к образованию саже-каучукового геля при смешении с каучуком.

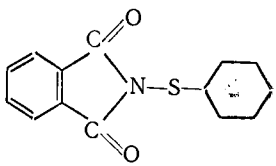
Для предотвращения преждевременной вулканизации в резиновую смесь вводят вещества, замедляющие вулканизацию при температурах переработки резиновых смесей (120—130 °С), но оказывающие минимальное влияние на скорость процесса при температуре вулканизации. Замедлителями вулканизации служат органические кислоты и их соли, ангидриды, хлоримиды, тиоимиды, фенолы, нитрозосоединения и др. [46, с. 488; 70]. В промышленности чаще других применяются следующие соединения:



N-нитрозодифениламин
($T_{пл} \geqslant 65$ °С)



фталевый ангидрид
($T_{пл} = 130$ °С)



N-циклогексилтиофтальимид
($T_{пл} = 90$ °С)

Действие замедлителей подвулканизации сводится к уменьшению скорости реакции компонентов серной вулканизующей системы с каучуком или же друг с другом при образовании ДАВ.

Как показывает анализ экспериментальных данных, наряду с основным многостадийным гетерогенным процессом ускоренной серной вулканизации возможны побочные процессы, связанные с участием молекул серы и ускорителей в радикальных реакциях, протекающих в каучуке в индукционный период вулканизации. Эти реакции могут инициироваться при распаде гидропероксидов в каучуке, так как большинство промышленных сортов натурального, да и других каучуков, до некоторой степени окислены. Кроме того, в молекулах каучука имеются слабые связи, в результате разрыва которых при нагревании происходит деструкция макромолекул с образованием полимерных радикалов. Активные груп-

пы в каучуке могут возникнуть и в результате его взаимодействия с ускорителем. Когда молекулы серы или ускорителя, диффундирующие в объем эластомера, присоединяются к этим радикалам, то развиваются неконтролируемые процессы, приводящие к сшиванию уже во время индукционного периода [25, с. 236].

При введении растворимого в каучуке N-нитрозодифениламина при температурах обработки резиновых смесей возникают стабильные азотоксидные радикалы, которые являются эффективными ингибиторами радикальных реакций в полимерных цепях. При этом свободные радикалы в натуральном каучуке дезактивируются [71], и нерегулируемого присоединения серы не происходит.

Реакция между серой и ускорителем на поверхности оксида цинка или в мицеллах стеарата цинка становится еще более эффективной, что обеспечивает получение вулканизатов с повышенными прочностными показателями.

Действие N-нитрозодифениламина как замедлителя вулканизации на указанные процессы зависит прежде всего от молекулярного строения ДАВ и проявляется до тех пор, пока последний стабилен и не взаимодействует с каучуком. Когда же начинается распад ДАВ и развивается сшивание, N-нитрозодифениламин становится неэффективным. Действительно, в смесях с сульфенамидом Ц он значительно замедляет сшивание и при 100 °С, и при 120 °С, а в смесях с меркаптобензтиазолилом — только при 100 °С и не влияет на скорость сшивания при 120 °С. Поскольку концентрация стабильных радикалов, образующихся при термических превращениях N-нитрозодифениламина невелика, то его присутствие не оказывает заметного воздействия на процесс сшивания, развивающийся по радикальному механизму. Этим, очевидно, и объясняется малое влияние N-нитрозодифениламина на сшивание при температуре вулканизации.

Присоединение фталевого ангидрида к каучуку при температурах переработки также установлено экспериментально [72]. Однако более важным является его взаимодействие с оксидом цинка или цинковой солью жирной кислоты с образованием цинковой соли фталевой кислоты [72]. При этом затрудняется (замедляется) образование цинксодержащих ДАВ и увеличиваетеся индукционный период вулканизации. Фталевый ангидрид — более эффективный замедлитель подвулканизации для серных вулканизующих систем, содержащих меркаптобензотиазол, и менее эффективен при использовании сульфенамидных ускорителей, в присутствии которых формируются полисульфидные (не содержащие ионов цинка) ДАВ.

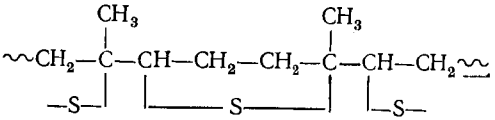
Эффективным и пригодным в серных системах с разными ускорителями и в резиновых смесях на основе различных каучуков, является N-циклогексилтиофтальимид (торговое название сантогард *PVJ*). Он не реагирует ни с каучуком, ни с оксидом цинка, а взаимодействуя с ускорителем серной вулканизации, тормозит об-

разование ДАВ. Сочетание в его молекуле фрагментов фталевой кислоты и сульфенамидного ускорителя позволяет задерживать формирование ДАВ как содержащих, так и не содержащих в структуре ионов цинка. N-циклогексилтиофтальимид менее других замедлителей подвулканизации влияет на скорость сшивания при температуре вулканизации. Механизм его действия в полной мере еще не выяснен.

Следует иметь в виду, что возможности предотвращения подвулканизации при помощи замедлителей ограничены. Достижение большего эффекта обычно сопровождается уменьшением скорости сшивания при вулканизации, что противоречит основной технологической тенденции — проводить вулканизацию как можно быстрее. Известно использование для замедления подвулканизации цеолитов, обратимо абсорбирующих активные компоненты серной вулканизующей системы [46, с. 506]. Однако главным направлением в решении этой задачи является дальнейшая разработка и расширение ассортимента ускорителей замедленного действия (типа сульфенамидов) и использование их комбинации с дисульфидами типа дитиодиморфолина.

11.5. ВУЛКАНИЗАЦИЯ СЕРОЙ БЕЗ УСКОРИТЕЛЕЙ

Вулканизация эластомеров серой без ускорителей и активаторов в настоящее время применяется только в некоторых случаях— при производстве эбонита. Эбонит получается нагреванием при высоких температурах (до 170 °С) смесей каучука с высоким содержанием серы, избыточным по сравнению с эквивалентом двойных связей исходного эластомера (для натурального каучука около 35%). В эбоните из натурального каучука основная часть серы входит в состав пятичленных тиациклопентановых колец следующей структуры:

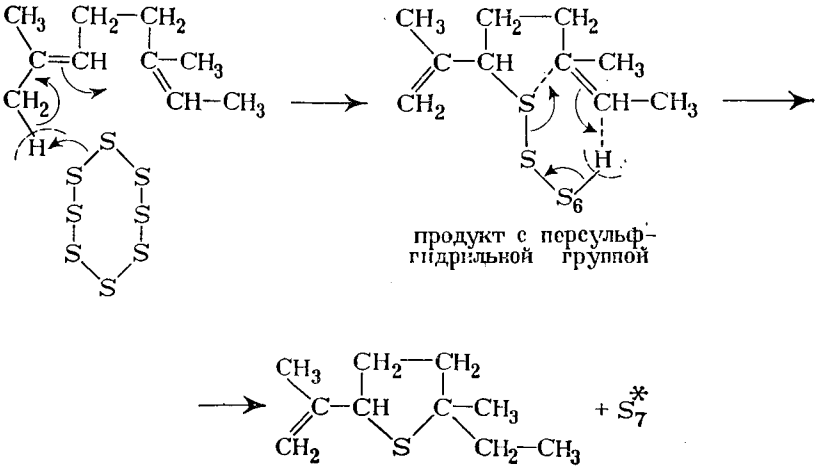


Доказательством служит то, что при пиролизе эбонита выделяются замещенные тиофены (2-метил-5-этилтиофен, 2,3-диметилтиофен и др.).

Образование циклических структур происходит по ионному механизму в результате гетеролитического распада молекул серы [17]. Циклизации обычно предшествует образование персульфгидрильных групп.

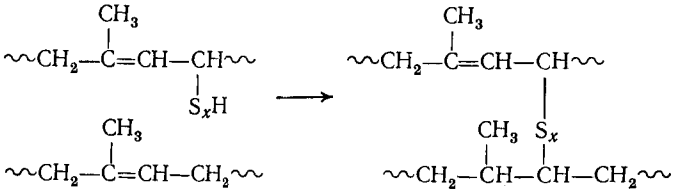
Представление о ионном механизме циклизации основано на том, что кинетика процесса зависит от диэлектрической проницае-

мости среды и что заметный термический распад молекул серы на радикалы имеет место при температуре выше 150 °С. Примером может служить реакция серы с дигидромирценом:



где S_7^* — активированная линейная цепочка серы.

Ограниченное набухание и наличие при повышенных температурах (около 150 °С) равновесного модуля указывает также на содержание в эбонитах поперечных сульфидных связей. Поперечные связи при неактивированной серной вулканизации возникают в результате реакции персульфгидрильных групп с двойной связью другой молекулы.



или в результате окисления персульфгидрильных групп:

$$2KaS_xH \xrightarrow[-H_2S]{+S} KaS_xS_xKa$$

Окисляющим агентом может быть сама сера. Число поперечных связей при одном и том же содержании серы у *цис*-бутадиенового каучука больше, чем у *цис*-изопренового, хотя содержание связанной серы в последнем выше. Двойные связи, находящиеся в положении 1,4 (*цис*-бутадиеновый каучук), более активны по отношению к сере, чем двойные связи боковых винильных групп в положении 1,2 (натрийбутадиеновый каучук). Кроме того, чем

больше *цис*-звеньев в каучуке, тем медленнее присоединяется сера, но эффективнее происходит сшивание. В результате длительного нагревания эбонитовой смеси развиваются вторичные процессы отщепления сероводорода и возникновения новых двойных связей.

Глава 12

НЕСЕРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ

В этой главе приводятся сведения о процессах вулканизации по связям C=C и C—H в цепях каучука под действием систем, не содержащих серу. Образующиеся вулканизаты характеризуются повышенными термостойкостью, стойкостью к старению и действию агрессивных сред и т. д.

Практическое применение находит вулканизация пероксидами и дисульфидами, непредельными соединениями, алкилфенолформальдегидными олигомерами, галогенсодержащими соединениями, различными дитиолами, нитрозо-, азо- и диазосоединениями. К этой группе способов вулканизации следует отнести также процессы, протекающие при действии радиационного излучения и других физических факторов. Наиболее широко применяется вулканизация пероксидами и дисульфидами, которая уже была рассмотрена в разд. 10.6 и 10.8.

12.1. ВУЛКАНИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Основанием для применения различных непредельных соединений для вулканизации явились результаты исследования их сополимеризации с каучуком методом прививки и реакций их присоединения. Интерес к этому виду вулканизации возник после открытия вулканизующего действия ди-*трет*-алкильных и арилалкильных пероксидов (см. разд. 10.6), которые удобно использовать в качестве инициаторов присоединения непредельных соединений к каучуку при вулканизации.

В связи с особенностями технологии переработки каучука в резину круг непредельных соединений, пригодных в качестве агентов вулканизации, сильно ограничен. К ним предъявляются следующие требования:

1) непредельные соединения должны быть нелетучими и нетоксичными, а их температуры вспышки и кипения достаточно высокими;

2) непредельные соединения не должны взаимодействовать с эластомером на стадиях переработки, но должны быстро присоединяться к нему при вулканизации;

3) желательно, чтобы реакции сополимеризации непредельных соединений с каучуком при вулканизации протекали под дейст-

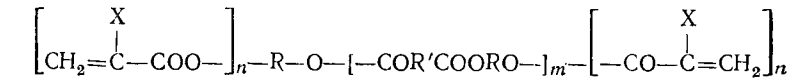
вием таких инициаторов, как, например, пероксиды, или при воздействии радиационного излучения, а не в результате термического инициирования;

4) непредельные соединения должны содержать две или несколько двойных связей в молекуле, поскольку полифункциональные соединения обычно менее летучи и менее реакционноспособны в реакциях полимеризации, но более эффективны в реакциях сополимеризации с каучуком при вулканизации в присутствии инициатора.

В качестве агентов вулканизации применяют акриловые (соли метакриловой кислоты, триметакрилаттриэтаноламин, олигоэфиракрилаты, бисметакрилатдиорганосилоксаны и т. д.), виниловые (дивинилбензол, комплексные соединения винилпиридинов, низкомолекулярные полибутадиены и др.), аллиловые (диаллилфталат, триаллилцианурат, диаллилсебацинат) и малеиновые соединения (малеиновый ангидрид, дималеинимиды, полиэфирные смолы). Лучше других изучены акрилаты, которые наиболее доступны.

Общие закономерности вулканизации непредельными соединениями обсуждены в разд. 10.7 на примере процессов, протекающих в системе каучук — соли непредельных кислот — пероксидный инициатор. Они справедливы и для других процессов вулканизации непредельными соединениями, которые, как правило, протекают как гетерогенные реакции с образованием микрочастиц привитого сополимера непредельного соединения, являющихся одновременно полифункциональными узлами сетки и частицами усиливающего наполнителя.

Олигоэфиракрилаты представляют собой соединения общей формулы



где n — число гидроксильных групп, замещенных на остатки акриловых кислот; m — степень полимеризации полиэфира; R — остаток полиола; R′ — остаток двухосновной кислоты; X — CH_3 или H.

Олигоэфиракрилаты — это жидкости различной вязкости, двойные связи в которых достаточно стабильные на стадии переработки, но вступают в реакции полимеризации под действием инициаторов радикального типа при вулканизации. Поэтому их можно использовать и как «временные» пластификаторы. С помощью олигоэфиракрилатов получают ненаполненные вулканизаты бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков с прочностью при растяжении соответственно до 15—16 и 19—23 МПа [48, с. 26 и 117]. Вулканизаты отличаются также высокой термостойкостью и большей выносливостью при многократном растяжении по сравнению с серными и пероксидными вулканизатами.

Получаемые вулканизаты характеризуются микрогетерогенным строением вулканизационной сетки, которая возникает в результате трехмерной привитой полимеризации олигоэфиракрилатов в

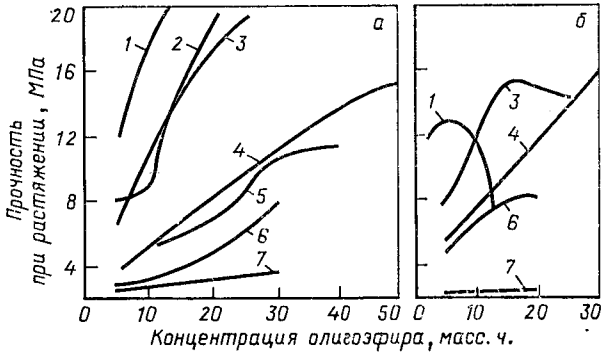


Рис. 12.1. Зависимость прочности при растяжении вулканизатов бутадиен-нитрильного (*а*) и бутадиен-стирольного (*б*) каучуков от содержания олигоэфиракрилатов в смеси [52, с. 34]:

1 — октаметакрилатди(пентаэритритадипинат); *2* — тетраметакрилат — (бисксилитан) — фталат; *3* — тетраметакрилат-(бисглицерин)-фталат; *4* — триэтиленгликольдиметакрилат; *5* — диметакрилат-(бисэтиленгликоль)-фталат; *6* — диметакрилат-(бистриэтиленгликоль)-фталат; *7* — диметакрилатди-(бутиленгликольсебацинат).

процессе вулканизации, причем полимеризация, в частности этиленгликольдиметакрилата, протекает при содержании его в смеси всего 3 масс. ч. С увеличением концентрации акрилатов растет скорость полимеризации, и количество связанного с каучуком непредельного соединения, достигая 80—100% при содержании его 5—7 масс. ч. Кинетические закономерности процесса соответствуют общим представлениям о трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов [73]. Эффективность последних в реакциях сшивания возрастает с увеличением числа двойных связей и уменьшением склонности к полимеризации.

На появление в структуре вулканизата трехмерного привитого сополимера олигоэфиракрилата в виде частиц микрофазы указывают результаты исследования резин методами электронного и ядерного магнитного резонанса, малоуглового рентгеновского рассеяния, микроскопических и электронно-микроскопических исследований [48, с. 117].

Физико-механические свойства вулканизатов сильно зависят от строения олигоэфиракрилата (рис. 12.1). Так, прочность при растяжении тем выше, чем больше двойных связей в молекуле агента вулканизации, а при использовании эфиров с двумя двойными связями она возрастает при уменьшении расстояния между ними. Эти же факторы способствуют увеличению прочности продуктов блочной трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов [73]. Следовательно, повышение прочности при растяжении вулканизатов в большой степени определяется прочностью и жесткостью микрофазы.

Ниже представлены механические показатели наполненных техническим углеродом эфиракрилатных вулканизатов бутадиен-сти-

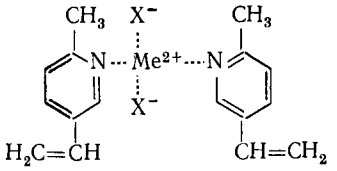
рольного каучука, а также (для сравнения) пероксидных и серных вулканизатов:

	Кумилпероксид	Этиленгликоль-бис(метакрилат)	Сера и сантокюр
Прочность при растяжении, МПа	18,9	21,4	22,8
Относительное удлинение при разрыве, %	270	400	425
Коэффициент теплового старения по прочности при растяжении	0,99	1,03	0,78
Выносливость при многократном растяжении, тыс. циклов	3700	52500	45000
Константа термической релаксации на воздухе при 130 °С, мин$^{-1}$	$0{,}09 \cdot 10^{-3}$	$0{,}15 \cdot 10^{-3}$	—

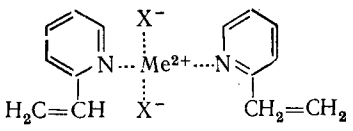
Применение олигоэфиракрилатов и солей метакриловой кислоты целесообразно прежде всего в тех случаях, когда использование технического углерода нежелательно, например при создании цветных и неокрашенных резин, пищевых резин, электроизоляционных материалов, новых видов эбонитов и т. д., а также при получении эластичных резин с повышенной твердостью. Достоинством таких систем является также низкая вязкость сырых смесей, превращающихся в прочные резины.

В случае азотсодержащих олигоэфиракрилатов, например триметакрилаттриэтаноламина, наряду с пероксидами для инициирования вулканизации пригодны галогенсодержащие соединения, например гексахлор-*п*-ксилол. Получаемые вулканизаты наряду с высокими прочностью и стойкостью к термоокислительной деструкции характеризуются низкими гистерезисными потерями, что особенно важно при получении шинных резин [74].

Виниловые и аллильные соединения. Закономерности сшивания каучука этими веществами изучены недостаточно. Лучше других исследована вулканизация комплексными соединениями винилпиридинов [75]:



комплексные соединения 2-метил-5-винилпиридина



комплексные соединения 2-винилпиридина

В приведенных соединениях Me—Zn, Co, Cd; X — Cl, Br, I. Это — твердые вещества с т. пл. 120—160 °С; они хорошо распределяются в каучуке и в условиях вулканизации присоединяются к нему в результате полимеризации под действием инициаторов радикального типа. Ненаполненные вулканизаты характеризуются повышенной прочностью при растяжении, которая, например, у резин из этилен-пропиленового каучука достигает 16—17 МПа. По всем остальным показателям они близки к вулканизатам, полученным под действием солей и эфиров метакри-

ловых кислот. Микрогетерогенная структура вулканизатов исследована методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

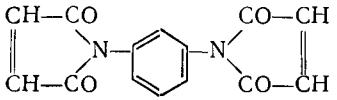
Вулканизующее действие непредельных комплексных соединений мало зависит от типа центрального иона металла, но заметно возрастает при замене 2-метил-5-винилпиридина на 2-винилпиридин и иона Cl на ион Br и особенно I.

Эффективным компонентом вулканизующей системы для этиленпропиленового каучука является дивинилбензол [55, 56]. В его присутствии вулканизуется также полиизобутилен, который под действием пероксидов деструктируется. Сшивание происходит в результате образования сильно разветвленного полимера дивинилбензола, соединенного с разными молекулами каучука [76]. Эффективными добавками при вулканизации пероксидами считают обычно такие аллильные соединения, как диаллилфталат, диаллилитаконат, триаллилцианурат [56]. По-видимому, в процессе вулканизации они полимеризуются, как и другие непредельные соединения, причем значительно эффективнее, чем аллиловый спирт и его эфиры.

Эффективными вулканизующими веществами в присутствии пероксидных инициаторов являются также некоторые олигомеры, в частности олигобутадиены структуры 1, 2. Их можно с успехом использовать для вулканизации этиленпропиленового каучука в присутствии кумилпероксида. В смесях, наполненных техническим углеродом, эти полимеры по эффективности не уступают этиленгликольдиметакрилату. Их активность объясняется присутствием винильных групп в боковой цепи.

Малеиновые соединения. В ч. II (с. 176) описано взаимодействие ненасыщенных эластомеров с малеиновым ангидридом. С натуральным каучуком реакция протекает при вальцевании, вследствие этого, а также из-за повышенной летучести малеиновый ангидрид мало пригоден в качестве вулканизующего вещества.

Более эффективными вулканизующими веществами как для ненасыщенных, так и для насыщенных эластомеров являются моно- и особенно дималеимиды. Так, смесь натурального каучука с 5% *м*-фенилендималеимида



и 0,5% кумилпероксида вулканизуется в течение 40 мин при 150 °С. При вулканизации ненасыщенных каучуков (бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного и др.) малеимидами в качестве инициаторов вулканизации помимо пероксидов можно использовать дибензтиазолилдисульфид и сульфенамидные ускорители серной вулканизации [77]. Физико-механические свойства ненаполненных вулканизатов улучшаются при увеличении концентрации *м*-фенилендималеимида до 15—20 масс. ч. При этом вулканизаты этиленпропиленового каучука имеют прочность при растяжении 10—12 МПа. Поскольку в процессе вулканизации происходит полимеризация малеимидов [78], то основным элементом вулканизационной сетки являются полифункциональные узлы, представляющие собой частички трехмерного сшитого и привитого к каучуку полимера малеимида.

При вулканизации малеимидами необходимое содержание инициатора заметно меньше, чем при использовании акриловых или виниловых непредельных соединений. Введение в фенильное коль-

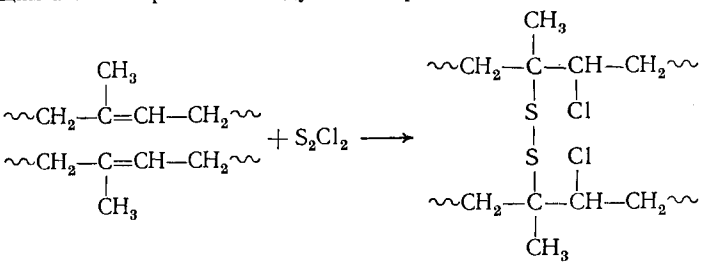
цо заместителя, приводящее к увеличению электронной плотности малеимидного кольца, увеличивает активность соединения как вулканизующего вещества [77]. Дималеимидные вулканизаты бутадиен-стирольного и изопренового каучуков обладают повышенной по сравнению с аналогичными серными вулканизатами температуростойкостью и стойкостью к старению.

12.2. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В качестве агентов вулканизации каучуков применяют различные алифатические, ароматические и гетероциклические галогенсодержащие соединения. Описано большое число таких соединений, способных в условиях вулканизации сшивать макромолекулы эластомеров, в ряде случаев — в присутствии активирующих добавок или других вулканизующих веществ [2, 25, 46—48, 79]. Практический интерес представляет возможность сочетания галогенсодержащих соединений с серой и серосодержащими ускорителями вулканизации, что позволяет повысить теплостойкость и некоторые другие показатели резин на основе промышленных углеводородных каучуков.

Из неорганических галогенсодержащих агентов вулканизации можно назвать S_2Cl_2 и SCl_2, однако они для вулканизации практически не используются.

Вулканизация каучука хлоридом серы (S_2Cl_2) впервые была описана К. Парксом в 1846 г. и получила название «холодной вулканизации», так как проводилась при комнатной температуре (в отличие от «горячей» серной вулканизации). Вулканизат после удаления непрореагировавшего S_2Cl_2 содержал одну группу SCl на каждую прореагировавшую двойную связь, поэтому предполагается (К. Майер, Г. Марк, 1928 г.), что взаимодействие макромолекул каучука с вулканизующим агентом протекает следующим образом:



Меркаптаны, амины и другие соединения, содержащие в молекулах активный водород, ускоряют процесс холодной вулканизации [80].

Из органических галогенсодержащих агентов вулканизации изучены галогенированные арилметильные производные (бензальхлорид, бисхлорметилксилол, гексахлор-*п*-ксилол и др.), алифатические соединения, содержащие одну или несколько групп CCl_3 (гексахлорэтан, 1,1,1,5-тетрахлорпентан и др.), а также соединения, содержащие группу CCl_3 в сочетании с другой реакционноспособной полярной группой (трихлоруксусная кислота, этилтри-

хлорацетат и др.), гетероциклические галогенсодержащие соединения (например, трихлормеламин, который способен вулканизовать также насыщенный этиленпропиленовый каучук).

В качестве активаторов для галогенсодержащих вулканизующих агентов применяют оксиды металлов (ZnO, PbO_2, MnO_2), координационно-ненасыщенные соли металлов ($SnCl_2$, $ZnCl_2$) и аминосоединения. Активность последних возрастает с повышением их основности [79].

Алифатические галогенсодержащие соединения являются эффективными сенсибилизаторами радиационного сшивания эластомеров [81]. Показано, что при облучении смеси натурального каучука с гексахлорэтаном и серой образуются долгоживущие радикалы, при этом гексахлорэтан распадается на свободные радикалы трех типов ($\cdot Cl$, $\cdot CCl_3$, $\cdot C_2Cl_5$). Отрыв радикалами $\cdot CCl_3$ водорода от макромолекул каучука приводит к последующему их сшиванию; доказательством этого служит образование хлороформа.

Под действием гексахлорэтана [82] в присутствии оксида цинка бутадиен-стирольный каучук вулканизуется при температуре не ниже 150 °С. Радикальный характер процесса подтверждается тем, что акцепторы свободных радикалов подавляют образование пространственной сетки, а бензойная кислота, способствующая протеканию ионных реакций, не влияет на скорость и степень вулканизации.

В соответствии с предложенной схемой процесса прежде всего происходит распад гексахлорэтана на радикалы:

$$C_2Cl_6 \rightleftarrows 2 \cdot CCl_3$$

Трихлорметильные радикалы взаимодействуют с эластомером с образованием хлороформа и макрорадикала:

$$KaH + \cdot CCl_3 \longrightarrow Ka\cdot + CHCl_3$$

Сетка образуется при взаимодействии макрорадикалов Ка• друг с другом. Наличие в вулканизате углерод-углеродных поперечных связей обусловливает его термическую стойкость.

Эффективность сшивания гексахлорэтаном бутадиен-стирольного каучука существенно возрастает в присутствии аминов, например, дифениламина или пиперидина. Их влияние, очевидно, связано с увеличением скорости распада гексахлорэтана на радикалы. В известной степени это аналогично влиянию аминов на распад пероксидов:

$$\begin{matrix} Cl_3C \\ | \\ Cl_3C \end{matrix} + NR_3 \longrightarrow \left[\begin{matrix} Cl_3C \\ | \\ Cl_3C \end{matrix} \overset{\cdot\cdot}{N}R_3 \right] \longrightarrow \cdot CCl_3 + \overline{C}Cl_3 + \cdot \overset{+}{N}R_3$$

Азотистый ион-радикал и трихлорметильный анион взаимодействуют между собой с образованием трихлорметильного радикала и регенерацией амина:

$$\overline{C}Cl_3 + \cdot \overset{+}{N}R_3 \longrightarrow \cdot CCl_3 + :NR_3$$

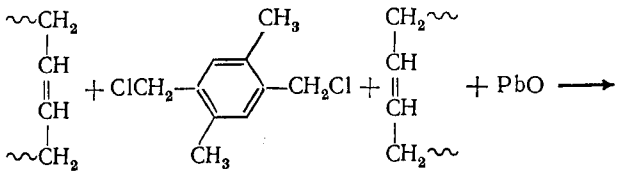
Уменьшение электронной плотности у азота понижает каталитическую активность амина.

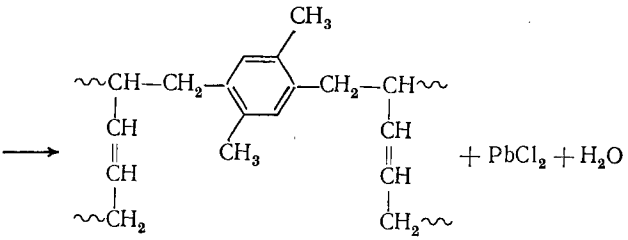
Активность гексахлорэтана возрастает при использовании его в виде канального комплекса с тиомочевиной общей формулы $C_2Cl_6 \cdot 3CS(NH_2)_2$ [82]. В этом случае в известной степени устраняется основной недостаток гексахлорэтана — его летучесть, а реакция приобретает более выраженный гетерогенный характер. В условиях вулканизации комплекс распадается на тиомочевину и трихлорметильные радикалы. Получаемые вулканизаты практически не подвержены деструкции пространственной сетки. По термостойкости вулканизаты близки к пероксидным и радиационным.

Ряд галогенсодержащих соединений предложен для вулканизации насыщенного этиленпропиленового каучука [83]: трихлорметансульфонилхлорид, трихлормеламин, октахлорпропан, гексахлормеламин, ди- и трихлорциануровые кислоты и др. В качестве активаторов рекомендуются различные комбинации соединений железа и олова с серой. В соответствии с предлагаемыми схемами реакций в качестве промежуточного продукта образуются хлорсеросодержащие соединения. Согласно [83], — это S_2Cl_2 и его комплексы с солями железа. Более вероятно [25, с. 222], что сера присоединяется к полимерным радикалам с образованием активных «подвесков» KaS_xCl. Сшивание затем происходит в результате взаимодействия этих «подвесков» друг с другом или по двойным связям цепи (они образуются в результате катализированного ионами Fe дегидрохлорирования группировок KaCl, возникающих в системе наряду с KaS_xCl). Роль нерастворимого катализатора состоит также в концентрировании активных «подвесков» в зоне реакции.

Можно полагать, что образование группировок KaS_xCl характерно и для вулканизации ненасыщенных каучуков галогенсодержащими соединениями и серой, так как радикалы $KaS_x\cdot$ малоактивны, а продукты KaS_xCl легко присоединяются к двойным связям в макромолекуле каучука.

Весьма активны для ненасыщенных каучуков агенты вулканизации типа хлорированных арилметильных соединений. Так, вулканизаты из полибутадиена и бутадиен-стирольного каучука с высокими прочностными показателями и стойкостью к термоокислительному старению получены с помощью бисхлорметил-*м*-ксилола в присутствии оксида свинца [84]. Реакции в системе протекают по ионному механизму. Кроме того, предполагается возможность конденсации вулканизующего агента с образованием олигомерных продуктов. Бисхлорметил-*м*-ксилол взаимодействует с каучуком по схеме





Термические и динамические свойства вулканизатов улучшаются, если для вулканизации наряду с галогенсодержащими используют и серосодержащие соединения.

Высокой активностью в реакциях сшивания каучуков отличается гексахлор-*п*-ксилол, который может применяться как самостоятельно, так и с серой и серосодержащими ускорителями. В отличие от гексахлорэтана и его комплексного соединения с тиомочевиной он эффективно сшивает каучук при нагревании в отсутствие каких-либо активирующих добавок. Однако он, так же как и гексахлорэтан, более активен при сшивании каучуков, содержащих подвижный водород у третичного атома углерода,— бутадиенстирольного, бутадиен-нитрильного, бутадиенового, содержащего 1,2-звенья и др. Если основным продуктом взаимодействия гексахлорэтана с каучуком является, как указывалось выше, хлороформ, то в случае гексахлор-*п*-ксилола основной продукт — хлорид водорода, а хлороформ не образуется. Следовательно, при нагревании смеси гексахлор-*п*-ксилола с каучуком радикалы $\cdot CCl_3$ не образуются, а отщепляется хлор, дегидрирующий макромолекулы каучука. Как и в случае бисхлорметил-*м*-ксилола, в вулканизационную сетку входят остатки молекул вулканизующего агента, что показано методами ИК-спектроскопии и ЯМР [85]. В сочетании с химическим анализом вулканизатов и продуктов превращения вулканизующих веществ эти данные позволили составить представление о структуре таких вулканизатов и механизме реакций [86]:

$$Ka{-}H + Cl_3C{-}C_6H_4{-}CCl_3 \longrightarrow Ka{-}CCl_2{-}C_6H_4{-}CCl_3 + HCl$$

$$Ka{-}CCl_2{-}C_6H_4{-}CCl_3 + Ka{-}H \longrightarrow Ka{-}CCl_2{-}C_6H_4{-}CCl_2{-}Ka + HCl$$

При сшивании каучука гексахлор-*п*-ксилолом в присутствии оксидов металлов образуются хлориды металлов (в основном $ZnCl_2$ и в значительно меньших количествах $CdCl_2$). Это дает основание считать, что оксид цинка участвует в прямой реакции с гексахлор-*п*-ксилолом в условиях вулканизации, превращая его в вулканизационно-неактивный продукт. Если оксид металла (магния, кальция) является акцептором HCl, образующегося при реакции гексахлор-*п*-ксилола с каучуком, то эффективность сшивания возрастает, а содержание хлорида металла уменьшается.

В вулканизационной сетке полученных резин наряду с прочными термостойкими связями обнаружены слабые координацион-

ные и адсорбционные связи, с помощью которых молекулы гексахлор-*п*-ксилола присоединяются к поверхности оксидов металлов. Энергия этих связей и верхний предел их стабильности изменяются при переходе от одного оксида металла к другому [86].

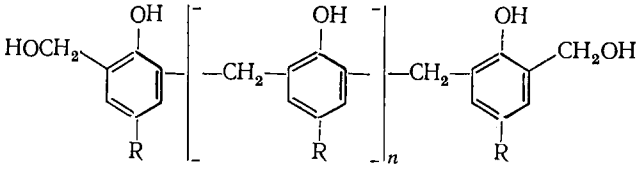
Как комплекс гексахлорэтана с тиомочевиной, так и гексахлор-*п*-ксилол могут вулканизовать каучук в присутствии свободной серы и серосодержащих ускорителей, причем степень сшивания значительно возрастает, т. е. наблюдается взаимная активация компонентов.

В качестве активатора в таких системах особенно эффективен оксид магния. Получаемая наполненная резина характеризуется более высоким сопротивлением раздиру и ударному проколу по сравнению с типовой протекторной резиной [46, 47, 85, 87].

12.3. ВУЛКАНИЗАЦИЯ АЛКИЛФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

Вулканизация алкилфенолоформальдегидными олигомерами в настоящее время находит практическое применение для изготовления тепло- и термостойких резин из бутилкаучука (диафрагмы, варочные камеры, изоляционные покрытия и т. д.). Технически ценные резины получают из *цис*-бутадиенового, бутадиен-стирольного и других каучуков [2, 46, 47, 88—91].

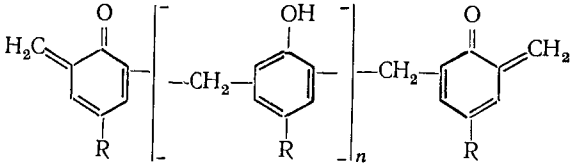
В качестве вулканизующего агента используют мономеры и олигомеры, получаемые конденсацией формальдегида с 4-алкилфенолами. Их строение схематически можно представить следующим образом:



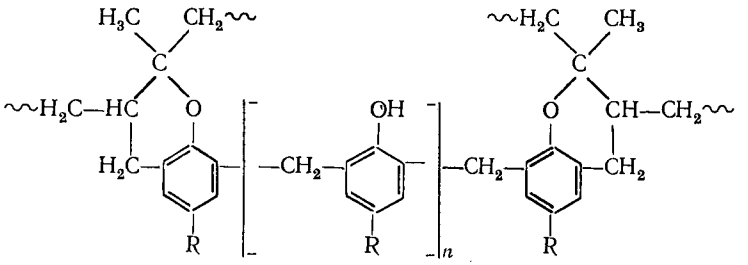
где R — алкил; $n=0$—6.

Максимальной вулканизационной активностью характеризуются олигомеры со степенью поликонденсации 5—6. При меньшей и большей степени конденсации активность уменьшается.

А. Грэт еще в 1943 г. показал, что пространственная сетка вулканизата образуется в результате взаимодействия концевых метилольных групп вулканизующего агента с двойными связями эластомера. Вначале за счет отщепления воды получается *о*-хиноидная структура:

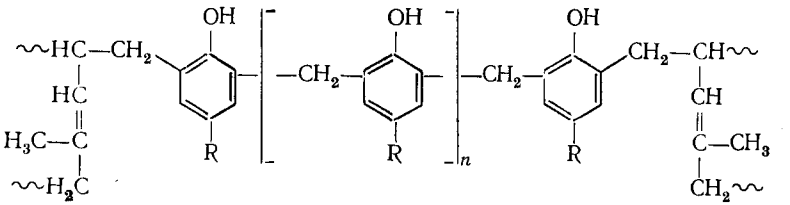


При взаимодействии хиноидной группировки с двойной связью полимера образуется хромановое кольцо. В результате реакций двух хиноидных группировок с разными молекулами полиизопрена возникают следующие структуры:

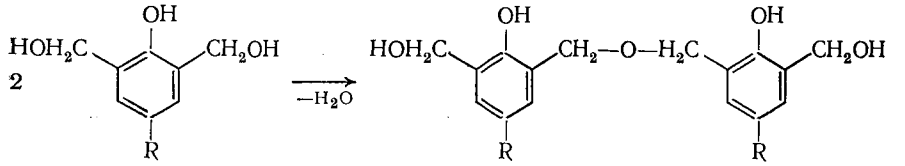


Наличие хромановых колец подтверждается анализом ультрафиолетового спектра вулканизата [92].

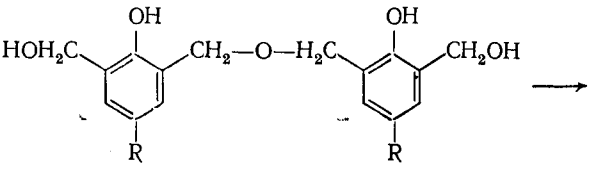
Показано, что этерификация метилольных групп не лишает олигомер, его вулканизующей способности, в то время как после этерификации фенольного гидроксила вулканизующая активность полностью утрачивается. На основании этого С. Ван-дер-Меер считает, что протекает также взаимодействие олигомера с α-метиленовой группой эластомера с выделением воды и образованием следующей структуры:

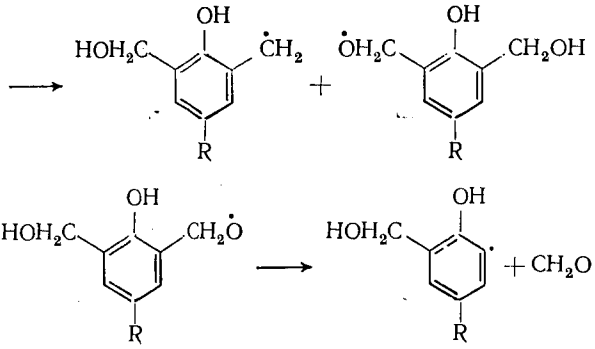


Механизм вулканизации алкилфенолоформальдегидными соединениями изучен на примере 2,6-диметилол-4-*трет*-бутилфенола [91, 92, 95]. При нагревании последнего (в отсутствие ускорителей) происходит самоконденсация с образованием оксибензиловых эфиров:



При температуре вулканизации в среде эластомера наблюдается гомолитический разрыв связи С—О эфирного мостика:





Возникающие радикалы вызывают сшивание эластомера с образованием С—С поперечных связей так же, как было описано ранее для других способов вулканизации под действием свободных радикалов (см. разд. 10.6). Эффективность сшивания соответствует расходу одной молекулы эфира на образование одной поперечной связи. Помимо этого, протекают реакции с образованием хроманового кольца и замещения по α-метиленовой группе.

Наличие связей С—С и С—О—С в вулканизатах обеспечивает возможность получения термо- и температуростойких резин. Вместе с тем присутствие хромановых и бензольных колец уменьшает гибкость поперечных связей, и поэтому такие вулканизаты, даже на основе кристаллизующихся эластомеров, оказываются менее способными к образованию ориентированной (кристаллической) фазы при деформации, чем серные и пероксидные, а ненаполненные вулканизаты обладают малой статической прочностью [91]. При термической и термоокислительной релаксации напряжения вулканизатов происходит распад не узлов сетки, а самих макромолекул эластомера. Алкилфенолоформальдегидные вулканизаты озоностойки и обладают малым коэффициентом остаточного сжатия.

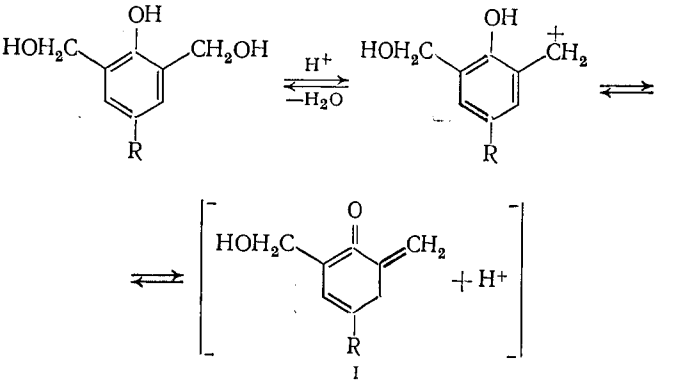
Вулканизация фенолоальдегидными смолами протекает медленнее, чем вулканизация серой, однако при такой вулканизации практически не наблюдается реверсии. Скорость и эффективность вулканизации повышаются при введении в смесь координационно-ненасыщенных галогенидов металлов $SnCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, а также органических галогенсодержащих соединений, в частности полихлоропрена, хлорсульфированного полиэтилена [88—91]. Эффективным активатором вулканизации является гексахлор-*п*-ксилол.

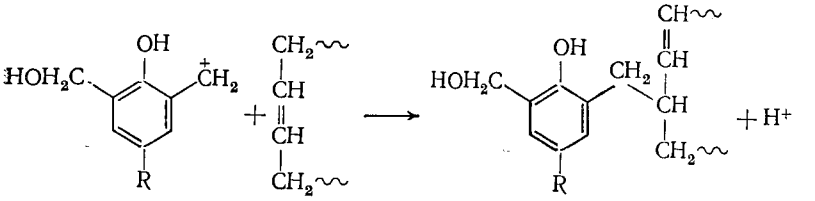
В присутствии активаторов протекают ионные реакции [90, 92]. Так, активатор вулканизации хлорид олова в реакции ненасыщенных каучуков с алкилфенолоформальдегидными производными играет роль кислот Льюиса, обусловливая ионный механизм процесса [92, 95]:

$$SnCl_2 + H_2O \longrightarrow Sn(OH)Cl + HCl$$

$$SnCl_2 + HCl \longrightarrow H[SnCl_3] \quad \text{или} \quad SnCl_2 + 2HCl \longrightarrow H_2[SnCl_4]$$

Ионы водорода участвуют далее в реакциях с вулканизующим агентом и двойными связями каучука:

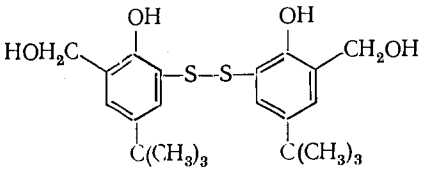




Промежуточный хинонметид I может присоединяться к двойной связи макромолекулы каучука по реакции Дильса — Альдера с образованием хромановой структуры (см. с. 312). Эти реакции облегчаются за счет атаки двойной связи макромолекул ионом водорода. При этом возможно сшивание по ионному механизму [96].

Продукты гидрогалогенирования фенолоспиртов и других алкилфенолоформальдегидных производных являются активными агентами вулканизации для различных каучуков и могут обеспечить получение технически ценных резин в отсутствие активаторов [46, 47, 94, 95]. Вулканизация протекает с заметными скоростями уже при 120—140 °С. Наиболее активно сшивается полибутадиен, несколько менее активно — НК и бутилкаучук. Бромированные продукты активнее хлорированных. Для мономерных 2,6-дибромдиметил-4-*трет*-бутилфенолов в оптимуме вулканизации выход поперечных связей составляет 1 на 1 молекулу агента вулканизации, так же как и для диметилольного мономерного продукта в присутствии активатора — хлорида олова. В процессе вулканизации в этом случае выделяется бромид (хлорид) водорода. Каталитическое действие галогенпроизводных связано, очевидно, с ускорением стадии образования хинонметида.

Прочность при растяжении и сопротивление раздиру вулканизатов значительно возрастают при использовании 2,2-дитиобис(4-*трет*-бутил-6-метилолфенола)

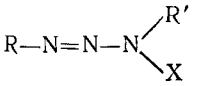


или продуктов его конденсации (в частности, смолы фенофор БС-2). Улучшение свойств объясняется образованием системы термостойких и лабильных поперечных связей [93]. Сочетание поперечных связей разной энергии позволяет реализовать ряд преимуществ протекторных резин по сравнению с серными: проведение процесса вулканизации при более высоких температурах (170—180 °С) при повышении прочности при растяжении, напряжений при заданном удлинении, твердости, теплостойкости, сопротивления разрастанию пореза [89, 93, 97].

Коллоидно-химическая сторона вулканизации алкилфенолоформальдегидными олигомерами не исследована. Нет сомнений, однако, что вулканизация, как и в смесях с олигоэфиракрилатами (имеющими близкие химическую структуру и молекулярную массу), имеет гетерогенный характер, а свойства резин зависят не только от химического строения агента вулканизации, но и предыстории данной смеси.

12.4. ВУЛКАНИЗАЦИЯ АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Возможность вулканизации каучука диазоаминобензолом была установлена Б. В. Бызовым в 1921 г. В дальнейшем оказалось, что соединения формулы



обладают вулканизующей способностью в том случае, когда R — арил, R′ — арил, арилалкил или ариламин, а X — водород или металл. Соединения, в которых R′ является алкильным радикалом, не вызывают вулканизации каучуков. Действие диазосоединений весьма эффективно. Так, при содержании в смеси 5% диазоаминобензола оптимум вулканизации натурального каучука при 143 °С достигается через 5 мин. Еще эффективнее сшиваются синтетические каучуки. По прочностным свойствам получаемые вулканизаты, однако, уступают серным.

В процессе вулканизации выделяется азот и образуются анилин и дифениламин. По-видимому, процесс протекает по радикальному механизму и аналогичен вулканизации пероксидами:

$$\underset{\text{диазоаминобензол}}{C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5} \longrightarrow \cdot C_6H_5 + \cdot NHC_6H_5 + N_2\uparrow$$

$$KaH + \cdot C_6H_5 \longrightarrow Ka\cdot + C_6H_6$$

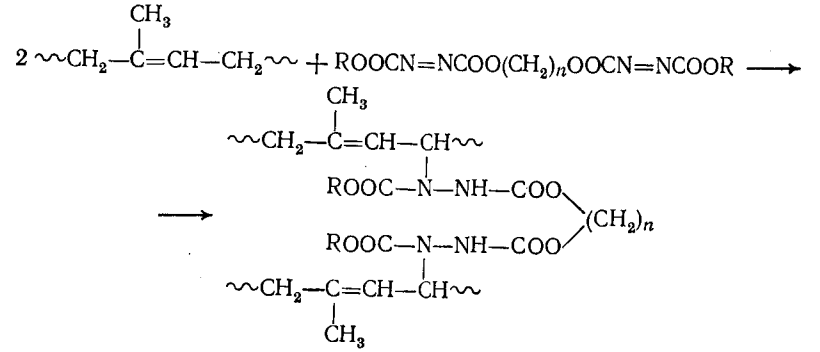
$$KaH + \cdot NHC_6H_5 \longrightarrow Ka\cdot + C_6H_5NH_2$$

$$\cdot C_6H_5 + \cdot NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5NHC_6H_5$$

$$Ka\cdot + Ka\cdot \longrightarrow \text{Сшивание}$$

За счет выделения азота в вулканизуемом изделии образуются поры. Поэтому диазосоединения используют при изготовлении губчатых изделий.

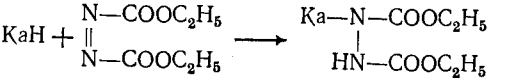
Некоторые азосоединения вызывают вулканизацию без предварительного распада с выделением азота. Таким образом протекает, например, изученная П. Флори и Н. Рабджоном (1949 г.) вулканизация натурального каучука бисазоэфирами. Образование вулканизационной сетки можно представить следующей схемой:



Участие в сшивании α-метиленовых групп подтверждено анализом структуры модельных продуктов присоединения. При небольших концентрациях вулканизующего агента наблюдается хорошая корреляция между содержанием связанного бисазоэфира и числом возникших поперечных связей, определенных по равновесному набуханию. На каждую прореагировавшую молекулу бисазоэфира приходится одна поперечная связь. Однако при значительной плотности поперечных связей эффективность сшивания под действием бисазоэфиров уменьшается, что объясняется отклонением от статистического распределения связей в вулканизационной сетке (образование вицинальных связей) и возрастанием доли внутримолекулярных реакций.

Скорость вулканизации бисазоэфирами зависит от типа заместителей у азогрупп. Эфиры с алифатическими заместителями настолько активны, что сшивание происходит уже при смешении на вальцах. По физико-механическим свойствам бисазоэфирные вулканизаты несколько уступают аналогичным серным вулканизатам, но превосходят их по термостойкости. Практического применения описываемые агенты вулканизации до настоящего времени не получили.

Моноазодикарбоксилаты, например диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты, количественно присоединяются к молекуле каучука



Такое присоединение, однако, не приводит к вулканизации: продукт взаимодействия даже при большом содержании эфира сохраняет текучесть, свойственную невулканизованному каучуку.

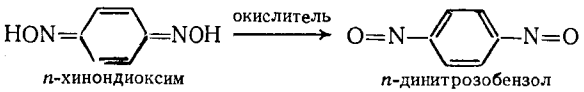
Моноазосоединения являются агентами вулканизации, если они не растворяются в каучуке и при вулканизации происходит присоединение нескольких цепей каучука к одной микрочастице агента вулканизации, диспергированного в среде каучука. Такой процесс

протекает при вулканизации бутадиен-нитрильного и бутадиен-стирольного каучуков азодикарбонамидом ($H_2NCO—N=N—CONH_2$) при температуре не выше 150—155 °С. В этих условиях азодикарбонамид не разлагается и азогруппы микрокристалликов агента вулканизации вступают в реакцию присоединения по С—Н-связям макромолекул каучука. Получаемые вулканизаты имеют комплекс свойств, характерных для микрогетерогенной сетки с полифункциональными узлами — частицами усиливающего наполнителя [98].

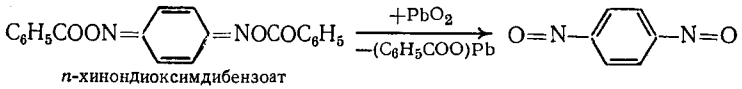
12.5. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ДИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В принципе для соединения цепей каучука в единую трехмерную сетку могут быть использованы любые ди- или полифункциональные соединения, функциональные группы в которых вступают в реакции присоединения с каучуком. Однако круг этих соединений сильно ограничивается из-за ряда дополнительных требований, предъявляемых технологами к агентам вулканизации. Помимо уже описанных бисазоэфиров к числу таких соединений относятся хиноны и их производные, динитрозобензол и его производные, дитиолы и дитиокарбоновые кислоты, гидроборан, кремнийгидриды (силаны) и т. д. Наибольшее практическое значение из перечисленных веществ имеют динитрозобензол и его производные.

Нитрозосоединения и их производные. Ароматические *м-* или *п*-динитрозосоединения являются активными агентами вулканизации непредельных эластомеров. Так как *п*-динитрозобензол способен вулканизовать бутилкаучук при комнатной температуре, то для смесей, перерабатываемых по обычной схеме резиновой технологии, более пригодны *п*-хинондиоксим и его дибензоат. При вулканизации они окисляются до *п*-нитрозобензола, который и является действительным агентом вулканизации. Для этого в смесь вводят оксиды свинца, дибензтиазолилдисульфид и т. д. Окисление *п*-хинондиоксима возможно также под действием кислорода, адсорбированного на поверхности технического углерода, или активных хиноидных групп технического углерода:



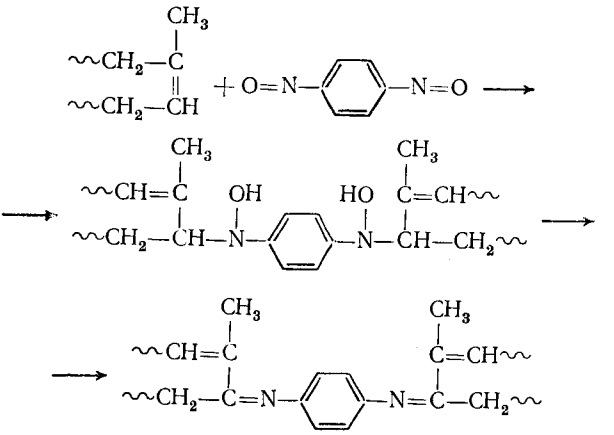
п-хинондиоксим *п*-динитрозобензол



п-хинондиоксимдибензоат

Судя по ИК-спектрам, в условиях вулканизации нитрозогруппы присоединяются к полимеру, причем происходит перемещение

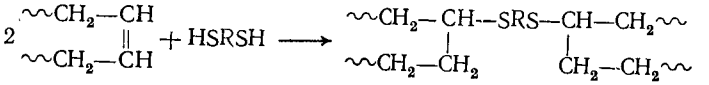
двойных связей. В результате возникает поперечная связь между двумя молекулами эластомера:



Восстановление нитрозогруппы происходит за счет отрыва активного водорода от α-метиленовой группы в макромолекуле каучука, поэтому *п*-хинондиоксимом легко вулканизуются только ненасыщенные эластомеры. Однако в присутствии пероксида *п*-хиноноксим вулканизует и насыщенный этиленпропиленовый каучук.

Поперечные связи вулканизата, полученного под действием *п*-хинондиоксима, содержат группы C=N, что обусловливает повышенную по сравнению с серными теплостойкость вулканизатов. Практическое применение *п*-хинондиоксим находит при вулканизации бутилкаучука для изготовления диафрагм, электроизоляционных резин, прокладок, варочных камер и других теплостойких изделий. Наполненные техническим углеродом резины, полученные с применением дибензтиазолилдисульфида в качестве активатора имеют прочность при растяжении примерно 16 МПа и относительное удлинение при разрыве около 350%. О хорошей стойкости к тепловому старению свидетельствует тот факт, что через 7 сут нагревания при 150 °С основные показатели вулканизатов уменьшаются на 40—50%.

Дитиолы и бистиокислоты. Реакция присоединения сульфгидрильных групп по связям C=C (см. с. 157) является основой вулканизации ненасыщенных эластомеров дитиолами и бистиокислотами. Взаимодействие бутадиен-стирольного каучука с дитиолами, например с пентаметилендитиолом, происходит при обработке смеси на холодных вальцах. При нагревании в течение 3 ч при 140 °С смеси, содержащей 2% дитиола, получают вулканизат с прочностью при растяжении 14,5 МПа и относительным удлинением при разрыве 850%. Предполагается, что процесс состоит в присоединении дитиола по схеме:



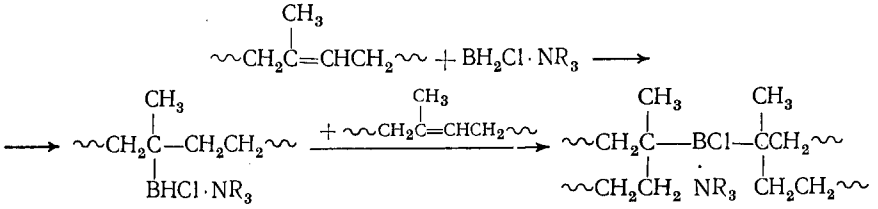
Сшивание бутадиеновых полимеров протекает быстрее, чем сшивание изопреновых. Скорость реакции зависит от длины и типа радикала R. Пиперидин и сера ускоряют процесс.

Под действием бистиокислот, например дитиоадипиновой кислоты (HSOCRCOSH), поперечные связи образуются аналогичным образом.

Дитиольные вулканизаты бутадиен-стирольного каучука, наполненные техническим углеродом, не уступают серным по механическим свойствам и превосходят их по теплостойкости. Однако вследствие специфического запаха они не нашли практического применения.

Гидроборaны и гидроорганосилоксаны. К агентам несерной вулканизации диеновых эластомеров, вызывающим сшивание в результате присоединения по двойным связям, наряду с димеркаптанами относятся хлорбораны в виде аминных комплексов и гидроорганосилоксаны [25, с. 275]. Вулканизация хлорборанами не получила распространения вследствие токсичности веществ, газовыделения при вулканизации и т. д. Отмеченные недостатки не характерны для гидроорганосилоксанов.

При использовании хлорборанов получают вулканизаты с благоприятным сочетанием прочностных и динамических свойств, высокой стойкостью к старению и озонному растрескиванию. Полагают, что сшивание происходит при последовательном присоединении молекулы хлорборана по двойным связям разных цепей каучука:



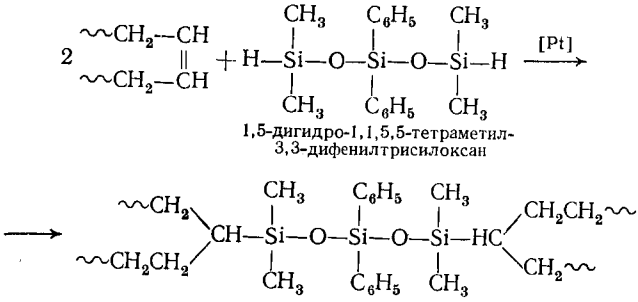
Однако хлорборановые комплексы (обычно с триэтиламином) являются полярными кристаллическими веществами, поэтому они плохо растворяются в каучуке, а процесс вулканизации является, очевидно, гетерогенным. Анализ имеющихся данных показывает с достаточной убедительностью, что свойства вулканизатов обусловлены гетерогенным характером их вулканизационной сетки [25, с. 276].

По-видимому, взаимодействие с каучуком происходит по связям B—H на поверхности твердых частиц вулканизующего агента, тогда как молекулы хлорборановых комплексов в объеме частиц претерпевают термические превращения

($n BH_2Cl \cdot NR_3 \longrightarrow R_3\overset{+}{N}H\overset{-}{Cl}$ + боразотный полимер).

Формирование вулканизационной структуры при вулканизации диеновых эластомеров гидроорганосилоксанами и свойства получаемых резин зависят от природы катализатора [25, с. 277]. В присутствии триацетилацетоната железа гидроорганосилоксаны распадаются с образованием свободных радикалов и происходит сшивание каучука в результате образования углерод-углеродных поперечных связей, которые, как и при пероксидной вулканизации, статистически распределяются в каучуке.

Присоединение гидроорганосилоксанов к каучуку происходит в присутствии соединений платины, например платинохлористоводородной кислоты $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$:



1,5-дигидро-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксан

В отличие от хлорборановой вулканизации поперечные связи в основном являются ковалентными, а вулканизат не проявляет чрезмерного пластического течения ни при 20, ни при 70 °С. Релаксация напряжения в вулканизатах при этих температурах протекает с такой же скоростью, как и в пероксидных. Несмотря на отсутствие слабых вулканизационных связей, динамическая выносливость вулканизатов в режиме многократного растяжения на порядок выше, чем у пероксидных и близка к выносливости серносульфенамидных вулканизатов. Предполагается, что эти различия связаны с образованием поперечных связей в результате гетерогенной реакции, обусловленной применением нерастворимого в каучуке платинового катализатора [25, с. 277]. На это указывают, в частности, данные рис. 12.2, свидетельствующие о том, что гидроорганосилоксановые вулканизаты в широком интервале значений густоты сетки превосходят пероксидные по прочности при растяжении и относительному удлинению.

Сочетание высокой энергии поперечных связей и хороших динамических свойств этих вулканизатов представ-

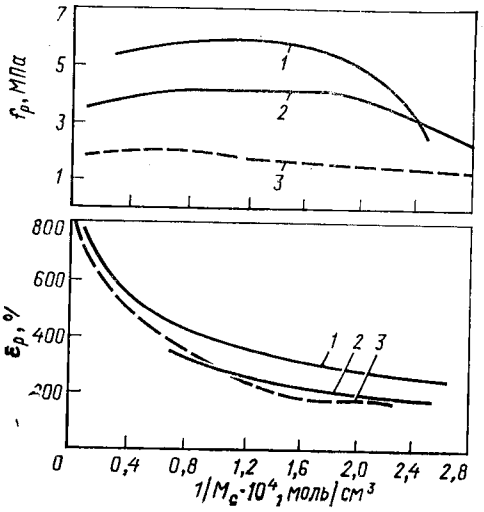


Рис. 12.2. Зависимость прочности при растяжении f_p и относительного удлинения при разрыве ε_p от густоты пространственной сетки ($1/M_c$) вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука (СКМС-30АРК) с различными гидроорганосилоксанами, полученных в присутствии катализатора Спейера при 100 °С [27, с. 279]:
1 — технический дигидридтетрасилоксан;
2 — очищенный дигидридтетрасилоксан;
3 — кумилпероксид.

ляет интерес, но применение гидроорганосилоксанов станет возможным только если удастся подобрать более доступный гетерогенный катализатор гидроксилилирования диеновых каучуков.

12.6. РАДИАЦИОННАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ

Радиационная вулканизация может протекать без нагревания и в отсутствие вулканизующих агентов [48, с. 200]. Механизм сшивания при радиационном воздействии в общем подобен механизму пероксидной вулканизации — происходит соединение двух макрорадикалов, образовавшихся при облучении эластомера, с возникновением углерод-углеродных поперечных связей.

Макрорадикалы и ион-радикалы, возникающие при действии ионизирующих излучений, не только рекомбинируют с образованием поперечных связей, но и участвуют в реакциях изомеризации, миграции двойной связи, деструкции, циклизации и др. Деструкция наиболее интенсивно протекает в эластомерах, содержащих третичный атом углерода. По этой причине бутилкаучук и полиизобутилен не вулканизуются под действием радиационных излучений. Если эластомеры облучают в присутствии кислорода, то сшивание замедляется, а деструкция усиливается.

При повышении температуры в процессе облучения скорость сшивания обычно возрастает, однако в случае *цис*-изопреновых каучуков нагревание выше 70—100 °С приводит к реверсии процесса.

Акцепторы свободных радикалов (хиноны, ароматические амины, дисульфиды, нитросоединения) ингибируют поперечное сшивание. Вещества, легко распадающиеся на свободные радикалы при облучении (например, алифатические галогенсодержащие соединения), ускоряют радиационную вулканизацию. Олигоэфиракрилаты, малеимиды и бисмалеимиды, дивинилбензол, триаллилизоцианурат и другие непредельные соединения увеличивают радиационно-химический выход. Как и при вулканизации непредельными соединениями, инициируемой пероксидами, они входят в состав вулканизационной сетки.

При облучении каучуков в присутствии серы, которая является акцептором свободных радикалов, образуются полисульфидные поперечные связи:

$$S_8 + Ka\cdot \longrightarrow KaS_8\cdot$$

$$KaS_8 + Ka\cdot \longrightarrow KaS_nKa + KaS_{8-n}Ka$$

Наряду с этим в вулканизатах, полученных при совместном действии серы и ионизирующих излучений, возникают углерод-углеродные поперечные связи. Обычные ускорители серной вулканизации не влияют или несколько замедляют скорость радиационной вулканизации. Активные наполнители типа технического углерода особенно эффективны при радиационной вулканизации вследствие образования связей полимер — технический углерод.

Радиационные вулканизаты характеризуются повышенной стойкостью к тепловому и термоокислительному старению и утомлению, повышенной износостойкостью и низкими гистерезисными потерями.

Оптимальная доза облучения для натурального каучука составляет около 70 Мрад, для этиленпропиленового (СКЭП) и фторкаучука (СКФ-26) 40—50 и 32—40 Мрад соответственно, для полихлоропрена — 40 Мрад, бутадиен-нитрильного каучука — 17 Мрад, силоксанового каучука (типа СКТВ) — 8 Мрад.

В настоящее время в промышленном масштабе осуществляется радиационная вулканизация полиэтиленовых пленок и кабельной изоляции для повышения их теплостойкости. Вулканизацию проводят в электронном ускорителе, пропуская вулканизуемое изделие на транспортерной ленте через полосу облучения. В резиновой промышленности радиационная вулканизация находится в стадии опытно-промышленной разработки.

При вулканизации совместным действием химических вулканизующих агентов и излучения радиационной обработке подвергают предварительно слабо подвулканизованные изделия после выемки из форм, что значительно снижает необходимую дозу поглощенной энергии (до 5—7 Мрад для диеновых каучуков). Подобный процесс, по-видимому, применим и для получения массивных резиновых изделий.

Глава 13

ВУЛКАНИЗАЦИЯ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ГРУППАМ

Первым эластомером, функциональные группы которого были использованы для проведения вулканизации, был полихлоропрен, синтезированный в 30-е годы. Для его вулканизации были предложены реакции замещения по связям C—Cl. Начиная с конца 40-ых годов, синтезирован ряд эластомеров, вулканизуемых в результате реакций функциональных групп, содержащих гетероатомы. К их числу относятся сополимеры бутадиена с винилпиридином, метакриловой кислотой, акролеином и другими полярными мономерами, тиоколы, хлорсульфированный полиэтилен, хлор- и бромбутилкаучук и т. д. Для сшивания этих полимеров в принципе пригодны любые ди- и полифункциональные соединения, вступающие в реакции замещения или присоединения по данной функциональной группе. Однако в действительности круг таких соединений очень ограничен из-за предъявляемых к ним технологических требований (см. гл. 10), и число рекомендованных для практического использования агентов вулканизации невелико.

Реакции с полярными функциональными группами в цепи обычно протекают под действием полярных агентов вулканизации, которые часто плохо растворимы или совсем не растворимы в мало-

полярных каучуках. В таких системах вероятна ассоциация полярных функциональных групп в цепях в отдельных микрообластях или на поверхности микрочастиц агента вулканизации. При этом вулканизация протекает как гетерогенная реакция и, следовательно, определяется закономерностями не только элементарных химических реакций, но и совокупностью коллоидно-химических факторов процесса. Представление о закономерностях этих реакций дает описанный в гл. 10 процесс вулканизации винилпиридиновых каучуков дибромалканами (см. разд. 10.9). Важным отличием формирующейся вулканизационной структуры является образование в большинстве случаев полярных вулканизационных связей, которые сближены вследствие микрогетерогенного характера реакции и ассоциированы в микрообластях. Такое состояние достаточно близко к равновесному и поэтому устойчиво при изменении температуры в широком диапазоне и при деформации резины.

13.1. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ПО ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМ И ХЛОРСУЛЬФОНОВЫМ ГРУППАМ

Для вулканизации по галогенсодержащим группам предложены оксиды и другие соединения металлов, диамины и их производные, ди- и многоатомные фенолы, тиазолы и тиурамы, применяемые также в качестве ускорителей серной вулканизации, и многие другие соединения. Выбор агента вулканизации определяется реакционной способностью группировки, содержащей атом галогена, и особенностями технологии переработки конкретной резиновой смеси.

Наиболее распространенным является способ вулканизации с использованием оксидов металлов (обычно оксидов магния, цинка и их комбинаций). В большинстве случаев оксиды металлов применяются в комбинации с органическими веществами, которые принимают активное участие в протекающих химических реакциях, а часто являются действительными агентами вулканизации. В их число входят прежде всего ускорители серной вулканизации и разнообразные алкилзамещенные производные тиомочевины.

Оксиды металлов и органические добавки отличаются сравнительно низкой реакционной способностью и поэтому вступают в реакцию не с любыми, а только с группами, содержащими активный атом галогена. Такой атом содержится в составе хлорсульфоновых групп SO_2—Cl или в группах C—Cl(Br) в α-положении к двойной связи. Поэтому вулканизация оксидами металлов применима для хлорсульфированного полиэтилена, полихлоропрена, хлор- и бромбутилкаучука.

Оксиды металлов с хлорсульфированным полиэтиленом взаимодействуют только в присутствии активаторов кислотного характера [99, с. 30, 134]. В результате реакций образуются «слабые» вулканизационные связи солевого типа. Жирные кислоты

(RCOOH) вначале превращаются в соль, а затем взаимодействуют с каучуком ($KaSO_2Cl$):

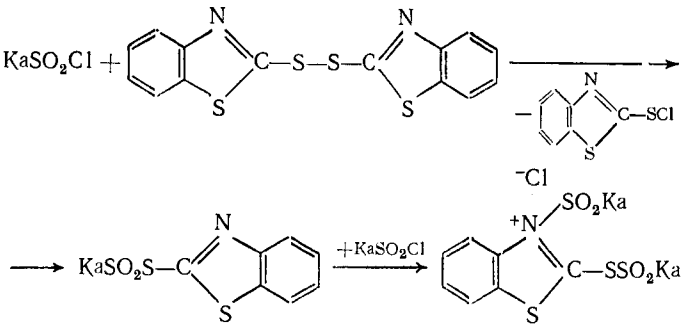
$$RCOOH + MgO \longrightarrow (RCOO)_2Mg + H_2O$$

$$KaSO_2Cl + (RCOO)_2Mg \longrightarrow KaSO_2OMgCl$$

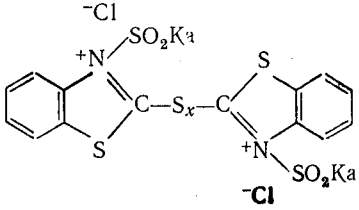
В результате сорбции полярных подвесков $KaSO_2OMgCl$ на поверхности оксида появляются вулканизационные структуры такого же типа, как и при сшивании карбоксилатного каучука оксидами металлов (см. разд. 10.4 и 13.3). Этим, по-видимому, объясняется высокая прочность ненаполненных техническим углеродом вулканизатов ХСПЭ, достигающая 18 МПа.

Наиболее систематические исследования закономерностей вулканизации по галогенсодержащим группам под действием веществ — ускорителей серной вулканизации приведены на примере хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) [25, с. 133; 99, с. 70]. По хлорсульфоновым группам (в результате замещения хлора) присоединяются меркаптобензтиазол, дибензтиазолилдисульфид, тиурамы, дитиокарбаматы металлов, дитиодиморфолин и другие соединения. В результате этих реакций образуются полярные поперечные связи и подвески, которые благодаря ассоциации и адсорбции на поверхности частиц оксидов металлов образуют микрогетерогенные вулканизационные структуры. Это обусловливает высокую прочность при растяжении ненаполненных вулканизатов ХСПЭ и комплекс их эластических свойств.

В качестве примера приведем схему сшивания хлорсульфированного полиэтилена дибензтиазолилдисульфидом:



Допускается также, что поперечная связь может включать фрагмент с двумя бензтиазолильными группами типа



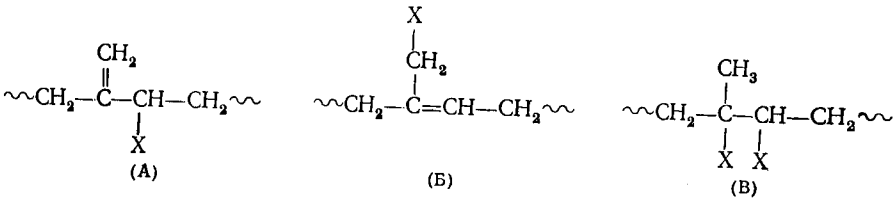
где $x \geqslant 1$.

В формирующихся вулканизационных структурах содержится довольно много слабых вулканизационных связей. Это обусловливает не только достоинства, но и недостатки вулканизатов, такие как высокие остаточные деформации, крип и низкая температуростойкость. Поэтому бензтиазолы обычно применяют в комбинации с другими ускорителями серной вулканизации — с дифенилгуанидином, тетраметилтиурамдисульфидом, дитиодиморфолином и дипентаметилентиураметрасульфидом (тетрон А). При нагревании ХСПЭ с указанными веществами (как в комбинации с оксидом магния, так и без него) образуется вулканизат с большим числом химических поперечных связей. Однако, например, вулканизаты ХСПЭ с дифенилгуанидином характеризуются невысокой прочностью, а смеси отличаются сильной склонностью к подвулканизации. Отмеченные недостатки затрудняют использование дифенилгуанидина для вулканизации ХСПЭ [25, с. 145].

Наиболее перспективны для вулканизации по галогенсодержащим группам вещества, при взаимодействии которых с полимером образуются одновременно химические поперечные связи и полярные подвески, например дипентаметилентиураметрасульфид или дитиодиморфолин. Последний способствует образованию полисульфидных серных поперечных связей (очевидно, типа $KaSO_2S_xO_2SKa$). Одновременно морфолиновые циклы, присоединяясь к молекулам каучука, образуют полярные подвески [25, с. 148; 99, с. 74]. Эти два ускорителя обеспечивают низкую склонность смесей ХСПЭ к подвулканизации и хорошие свойства вулканизатов.

Применение ускорителей серной вулканизации рекомендуется также при вулканизации полихлоропрена и галогенированных бутилкаучуков [100, 101]. Хлорбутилкаучук и бромбутилкаучук содержат атом галогена, присоединенный главным образом к α-метиленовой группе изопреновых звеньев макромолекулы, который поэтому является активным, и каучук, подобно хлорсульфированному полиэтилену, вулканизуется оксидами металлов [101].

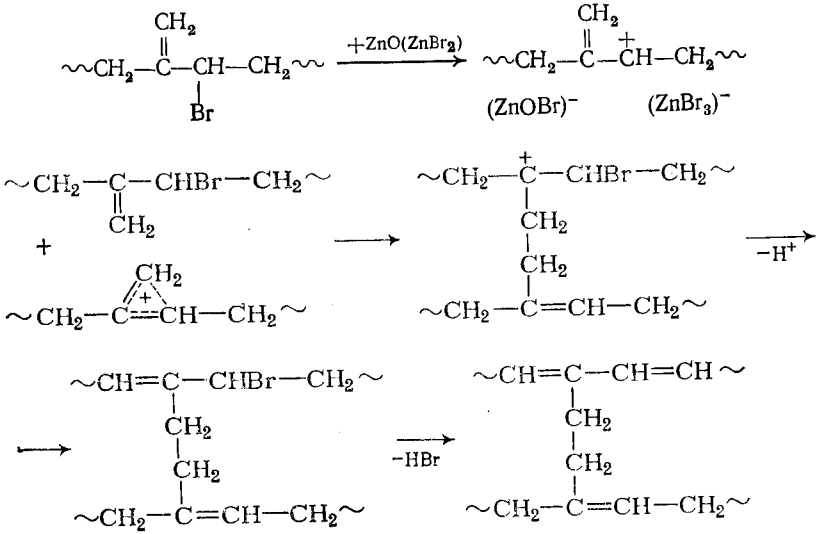
Процесс галогенирования бутилкаучука сопровождается перегруппировкой двойной связи в изопреновом звене и приводит к формированию следующих изомерных структур (X — хлор или бром):



Для бромбутилкаучука отношение изомерных структур А : Б : В = (71÷÷26) : (16÷62) : (3÷12). Однако при одинаковом общем содержании связанного брома изменения этого соотношения на свойствах получаемых резин не сказываются [102].

Оксид магния, который применяется в смесях с ХСПЭ, является слабым агентом вулканизации, поэтому обычно используют оксид цинка (в смесях с ХСПЭ и хлорполиэтиленом оксид цинка не применяют, так как он активирует дегидрохлорирование полимера).

Действительным агентом вулканизации галогенсодержащего бутилкаучука является хлорид или бромид цинка, образующийся на первой стадии процесса и катализирующий сшивание в результате реакции по двойным связям разных молекул друг с другом. Вулканизация ускоряется веществами кислотного характера, например стеариновой кислотой, канифолью, канальным техническим углеродом и др. [101]. Эти вещества ускоряют отщепление галогенводорода, под действием которого из оксида образуются соли цинка. Реакция протекает по ионному механизму [102]:



При взаимодействии с выделяющимся галогенводородом оксид цинка превращается в галогенид цинка. Комплексы типа $(ZnBr_3)^-$ дезактивируются отщепляющимся протоном

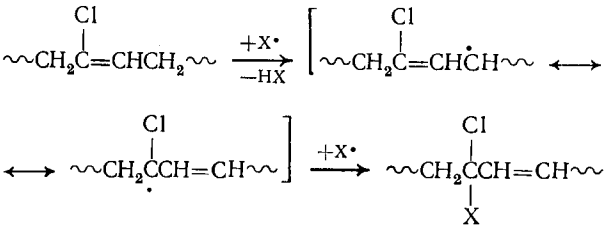
$$(ZnBr_3)^- + H^+ \longrightarrow ZnBr_2 + HBr$$

Вулканизаты галогенированного бутилкаучука с оксидом цинка, сохраняя все свойства вулканизатов обычного бутилкаучука, отличаются повышенной теплостойкостью.

Смесь оксидов цинка и магния широко используют для вулканизации хлоропреновых каучуков [100, с. 23]. Для каучуков, молекулярную массу которых регулируют при полимеризации серой, обычно применяют смесь 5 масс. ч ZnO и 4 масс. ч MgO. Необходимая скорость вулканизации полихлоропрена, регулированного

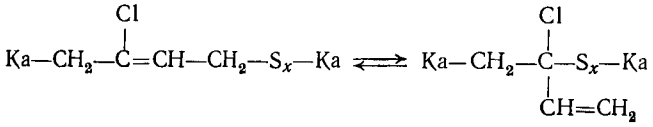
меркаптанами, достигается только в присутствии ускорителей. Активными ускорителями являются 2-меркаптоимидазолин, диаминодифенилметан, гуантин Б [дипирокатехинборат-ди-(*о*-толил)-гуанидина], различные диалкилтиомочевины и другие соединения. Каучуки, полученные с меркаптанами в качестве регуляторов молекулярной массы, в присутствии оксидов вулканизуют также серными системами, причем в качестве ускорителей применяют гуанидины и тетраметилтиураммоносульфид.

Вулканизация полихлоропренов оксидами металлов также связана с реакциями активного хлора. Еще в 1931 г. Карозерс показал, что бóльшая часть хлора прочно связана с макромолекулами каучука (он не отщепляется, в частности, при кипячении в спиртовом растворе гидроксида калия). Обычно устойчивым считают хлор в звеньях 1,4, так как он стабилизован сопряжением с двойной связью ($-CH_2-CCl=CH-CH_2-$). Хлор в 1,2-звеньях характеризуется такой же высокой реакционной способностью, как и в галогенированном бутилкаучуке. Однако последующие исследования показали, что содержание активного хлора достигает 4%, тогда как в звеньях 1,2 его содержится только 0,5—0,7%. Считают [100, с. 55; 103], что активным является хлор в звеньях 1,4, подвергшихся изомеризации в процессах полимеризации, термической и механической обработки каучука или в процессе вулканизации, например в результате реакций:



Радикалом X•, под действием которого протекают эти реакции, могут быть радикалы мономера, растущей цепи, каучука Ка• и продуктов его окисления (КаОО• и КаО•), возникших в каучуке при хранении и переработке, радикалы ускорителя при вулканизации и т. д. Такая изомеризация выгодна и энергетически, так как энергия сопряжения свободного радикала у связи C—Cl выше.

Для каучуков, полученных с серой в качестве регулятора молекулярной массы и содержащих в цепи полисульфидные связи, вероятным является также следующий процесс изомеризации:

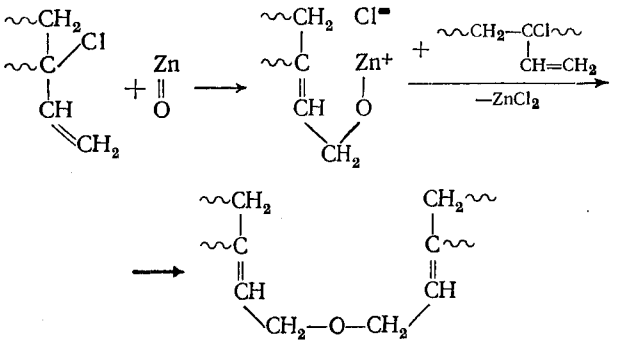


О протекании изомеризации свидетельствует тот факт, что в хлоропреновом каучуке, полученном в присутствии серы, обнаружено заметно большее содержание активного хлора, чем в каучуке, регулированном меркаптанами.

Таким образом, активным является хлор в α-положении к двойной связи в цепи.

Реакция между каучуком и оксидом цинка протекает в основном на поверхности дисперсных частиц оксида и поэтому зависит от степени его дисперсности. При сшивании образуется хлорид цинка (или смесь хлоридов цинка и магния), концентрация которого примерно эквивалентна содержанию поперечных связей и обычно не превышает 20—30% от массы введенных оксидов. Спектральные данные свидетельствуют о присоединении кислорода к каучуку и об образовании поперечных связей типа C—O—C и C—C.

В результате реакции, протекающей на поверхности оксида, образуются в основном кислородсодержащие поперечные связи:

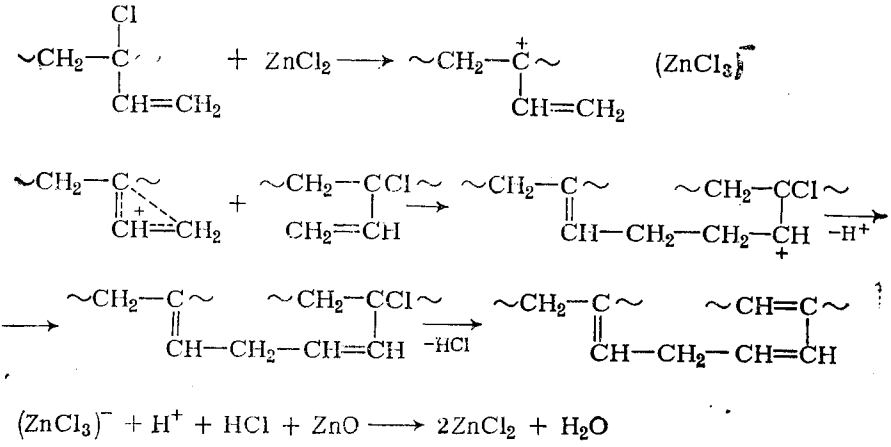


Реакция протекает в две стадии. Сначала образуются ионизированные подвески, связанные с поверхностью («слабые» вулканизационные связи). После сближения молекулы оксида цинка с другой макромолекулой каучука, содержащей группировку с активным атомом хлора, образуется поперечная связь. Поскольку активного хлора сравнительно мало, эта реакция до конца не идет и в вулканизате всегда присутствуют «слабые» вулканизационные связи. Поперечная связь малополярна и десорбируется в объем эластичной матрицы.

Связи C—O—C, возникающие между макромолекулами полихлоропрена при вулканизации оксидами металлов, обусловливают хорошие динамические свойства вулканизатов хлоропренового каучука.

При образовании хлорида цинка на поверхности оксида цинка, а также в объеме каучука (при диффузии $ZnCl_2$ с поверхности частиц оксида) развиваются ионные реакции, приводящие к образованию поперечных связей C—C. Эти реакции аналогичны тем,

которые протекают при вулканизации хлорбутилкаучука оксидами металлов:



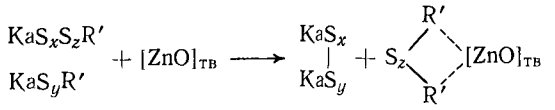
$$(ZnCl_3)^- + H^+ + HCl + ZnO \longrightarrow 2ZnCl_2 + H_2O$$

В присутствии хлорида цинка образуются также координационные связи в результате комплексообразования по простым эфирным группам в поперечных связях, а также по другим реакционноспособным группам полимерной молекулы [100, 103]. Эти слабые вулканизационные связи являются, однако, более прочными, чем адсорбционные связи на поверхности оксида цинка.

При введении оксида магния (дополнительно к оксиду цинка) сшивание замедляется, предельная степень сшивания уменьшается, но комплекс свойств резин улучшается. Роль оксида магния состоит в подавлении реакций сшивания, активируемых хлоридом цинка. Связывая в хлорид магния хлорид водорода, получающийся при вулканизации и термическом дегидрохлорировании каучука, оксид магния способствует уменьшению концентрации хлорида цинка. Кроме того, на поверхности дисперсных частиц оксида магния адсорбируется и тем самым выводится из реакционной зоны хлорид цинка, который образуется при вулканизации на поверхности частиц ZnO и диффундирует в объем каучуковой матрицы. В результате уменьшается вероятность образования поперечных связей С—С (эти реакции активируются хлоридом цинка) и преобладающими становятся поперечные связи С—О—С, образующиеся в результате гетерогенной реакции. Физико-механические свойства вулканизатов при этом улучшаются.

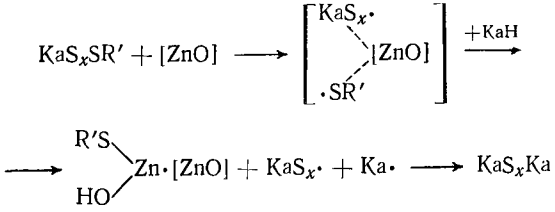
Уже отмечалось, что для полихлоропрена, полученного в присутствии серы, характерны повышенные скорость вулканизации и предельная степень сшивания. Высокое содержание активного хлора в каучуках объясняет это лишь частично. Весьма вероятно, что определенную роль играет расщепление полисульфидных связей [103].

Накопленный опыт по изучению серных вулканизатов свидетельствует, что перегруппировка полисульфидных связей при повышенной температуре не приводит к увеличению густоты сетки (см. гл. 10 и 11). Однако в молекулах полихлоропрена, регулированного серой, содержатся концевые группы, представляющие собой полисульфидные фрагменты тиурама. Эти группы, как и при вулканизации дисульфидами, реагируют друг с другом на поверхности дисперсных частиц оксида цинка. Результатом реакции является соединение макромолекул друг с другом:



где $R'—(CH_3)_2NC(S)—$.

К соединению молекул приводит и реакция полисульфидного фрагмента с активным водородом α-метиленовой группы другой молекулы полихлоропрена.



Соединение концов молекул равнозначно увеличению густоты сетки (количества активных цепей) при одинаковом количестве узлов в результате увеличения активной части сетки.

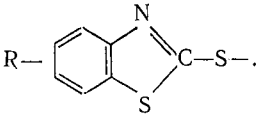
С участием активного хлора связана и серная вулканизация хлоропренового каучука, особенно при 140—160 °С [103]. Протекающие реакции напоминают аналогичные процессы в хлорированном и бромированном этиленпропиленовом каучуке [99] или сополимерах бутадиена с винилиденхлоридом [103]. Реакции серы с хлоропреновым каучуком сопровождаются дегидрохлорированием. С достаточной степенью достоверности можно считать, что при вулканизации сера присоединяется к каучуку с образованием поперечных связей, а в реакции участвуют наряду с активным хлором другие реакционноспособные атомы или группы в молекулах полихлоропрена (прежде всего атомы водорода в α-метиленовых группах). Реакции, протекающие при вулканизации системой (с повышенной стойкостью к подвулканизации), состоящей из смеси 3 масс. ч. дибензтиазолилдисульфида и 0,5 масс. ч. серы в присутствии оксида цинка, можно представить следующим образом

(Cl* — активный атом хлора в макромолекуле каучука) [100, с. 42]:

$$RSSR \longrightarrow RS\cdot + RS\cdot \qquad Ka\cdot + \ddot{S}_y + RS\cdot \longrightarrow KaS_ySR$$

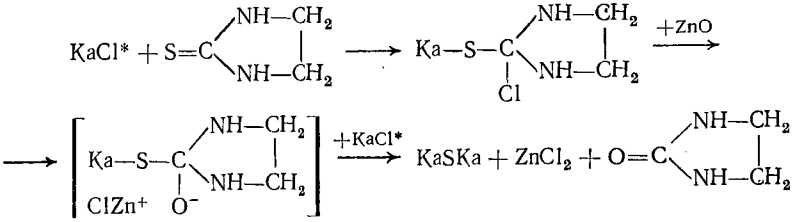
$$RS\cdot + S_8 \longrightarrow RSS_x\cdot + \ddot{S}_y \qquad Ka\cdot + RSS_x\cdot \longrightarrow KaS_xSR$$

$$KaCl^* + RS\cdot \longrightarrow Ka\cdot + RSCl$$

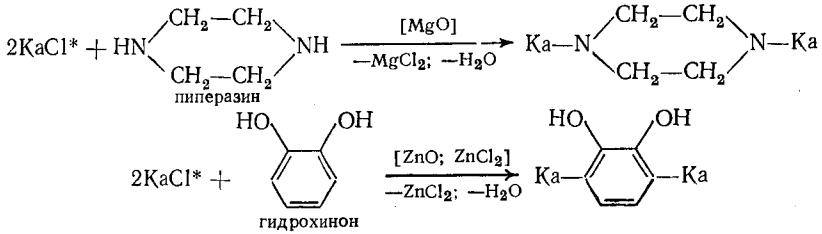
где 

Образующиеся активные подвески вступают в реакции по общему для диеновых каучуков механизму. Однако, поскольку реакции с участием α-метиленового водорода в полихлоропренах затруднены, относительно большее значение имеет сшивание в результате взаимодействия двух подвесков разных молекул на поверхности активатора (см. гл. 11).

В последнее время установлено, что ускорители вулканизации оксидами металлов галогенсодержащих каучуков являются действительными агентами вулканизации. В их присутствии оксиды металлов играют второстепенную роль — связывают газообразные продукты типа HCl и участвуют в создании слабых вулканизационных связей. Так, для вулканизации полихлоропрена 2-меркаптоимидазолином (продуктом NA-22) и оксидом цинка предложена следующая схема [45, с. 290]:



Активный хлор в полихлоропрене, галогенированном бутилкаучуке и хлорсульфированном полиэтилене, вступает в разнообразные реакции с диаминами, бисфенолами, полиальдегидами, сероводородом и т. д. Реакции протекают легко и применяются при изготовлении клеев, в том числе самовулканизующихся. Так, реакции полихлоропрена с пиперазином и бисфенолом протекают по следующим схемам [103]:



Катализатором последней реакции является хлорид цинка, образующийся в начале реакции под действием хлорида водорода, отщепляющегося при термическом дегидрохлорировании. По-видимому, вначале каучук присоединяется по кислородной связи, а затем происходит перегруппировка, так как в реакцию с каучуком вступает не гидрохинон, а соответствующий хинон.

С первичными и вторичными алифатическими аминами галогенсодержащие группы эластомеров взаимодействуют уже при комнатной температуре или при небольшом нагревании. Ароматические амины малоэффективны, поэтому для вулканизации используют производные алифатических аминов, которые разлагаются с выделением свободного амина при нагревании под действием влаги, оксидов металлов или других реагентов. Так, эффективным вулканизующим агентом для хлорполиэтилена оказалась соль себациновой кислоты и гексаметилендиамина (соль СГ) в комбинации с оксидом магния [25, с. 135]. При нагревании в среде каучука протекает следующая реакция:

$$^{-}OOC-(CH_2)_8-COO^{-} \quad {}^{+}H_3N-(CH_2)_6-{}^{+}NH_3 + MgO \longrightarrow \begin{matrix} COO \\ (CH_2)_8 \quad Mg \\ COO \end{matrix} + H_2N(CH_2)_6NH_2 + H_2O$$

Выделившийся диамин присоединяется по связям C—Cl, вызывая сшивание:

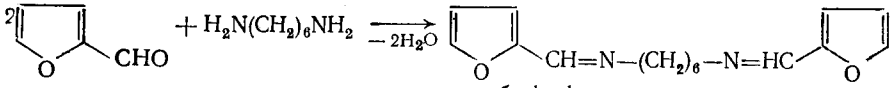
$$KaCl^{*} + H_2N(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow KaNH(CH_2)_6NHKa + {}^{-}Cl \quad {}^{+}NH_3(CH_2)_6{}^{+}NH_3{}^{-}Cl$$

Небольшие добавки серы увеличивают эффективность сшивания, очевидно, в результате соединения отдельных поперечных связей серными мостиками в микрогетерогенный полифункциональный узел.

В хлорсульфированном полиэтилене происходит непосредственное взаимодействие соли СГ и хлорсульфоновых групп с образованием дисульфонамидной поперечной связи и свободной себациновой кислоты [25, с. 134].

Практическое значение находит вулканизация диаминами фторкаучуков [104, с. 114]. В качестве агентов вулканизации используют производные диаминов, имеющих структуру внутренних солей карбаминовой кислоты, например $H_3\overset{+}{N}(CH_2)_6NHCOO^{-}$ или $H_3\overset{+}{N}(CH_2)_2NHCOO^{-}$, которые при нагревании декарбоксилируются с выделением свободного амина.

Более удобными для промышленного применения оказались другие производные диаминов — основания Шиффа, которые получают конденсацией алифатических диаминов с альдегидом, например гексаметилендиамина с фурфуролом:



бисфурфурилиденгексаметилендиимин (бифургин)

Вулканизацию полиаминами проводят в две стадии. Первая стадия состоит в формовании и нагревании вулканизуемой смеси при температуре до 150 °С. Полагают, что при реакции между фторкаучуком и диаминами вначале отщепляется фтористый водород, а диамин присоединяется по двойным связям различных молекул. При этом образуется пространственная вулканизационная сетка. Эта стадия обычно описывается следующими уравнениями:

$$Ka{-}CF_2{-}CH_2{-}Ka \xrightarrow[-H_2N(CH_2)_6NH_2\cdot 2HF]{+H_2N(CH_2)_6NH_2} Ka{-}CF{=}CH{-}Ka \xrightarrow{+H_2N(CH_2)_6NH_2}$$

$$\longrightarrow Ka{-}\underset{\displaystyle Ka{-}CH_2}{\overset{\displaystyle |}{CF}}{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}\underset{\displaystyle CH_2{-}Ka}{\overset{\displaystyle |}{CF}}{-}Ka \xrightarrow[-H_2N(CH_2)_6NH_2\cdot 2HF]{+H_2N(CH_2)_6NH_2}$$

$$\longrightarrow Ka{-}\underset{\displaystyle Ka{-}CH_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}N{-}(CH_2)_6{-}N{=}\underset{\displaystyle CH_2{-}Ka}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}Ka$$

Эффект вулканизации повышается при введении в смесь оксидов и гидроксидов металлов, которые связывают выделяющийся HF и по активности располагаются в ряд: $Ca(OH)_2 > CaO > MgO > ZnO$.

В полученных на первой стадии вулканизатах при нагревании до 200—250 °С происходят дальнейшие изменения, приводящие к повышению прочности и других показателей. Наряду с этим во второй стадии вулканизации происходит частичный распад структуры вулканизата, вызываемый, по-видимому, действием воды, образующейся при реакции фторида водорода с оксидами металлов:

$$MgO + 2HF \longrightarrow MgF_2 + H_2O$$

Вода вызывает гидролиз иминных связей, образующихся на первой стадии вулканизации:

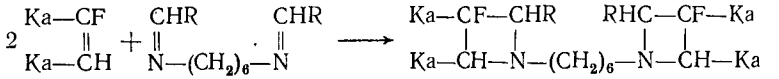
$$Ka{-}\underset{\displaystyle Ka{-}CH_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}N{-}(CH_2)_6{-}N{=}\underset{\displaystyle CH_2{-}Ka}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}Ka \xrightarrow[-H_2N(CH_2)_6NH_2]{+H_2O} 2Ka{-}\underset{\displaystyle Ka{-}CH_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}O$$

В результате нагревания на второй стадии вулканизации влага из вулканизата удаляется и его термостойкость повышается. Так, наполненные вулканизаты сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена сохраняют эластичность в течение 40 ч при нагревании до 316 °С.

Вторую стадию вулканизации фторкаучуков обычно проводят, выдерживая изделия в термостатах после выемки из форм.

При вулканизации основаниями Шиффа получают вулканизаты с повышенной термостойкостью, что объясняется изменением механизма процесса. Вслед за возникновением двойных связей в цепи под действием диамина, выделившегося в небольших количествах в начале процесса в результате гидролиза основания Шиф-

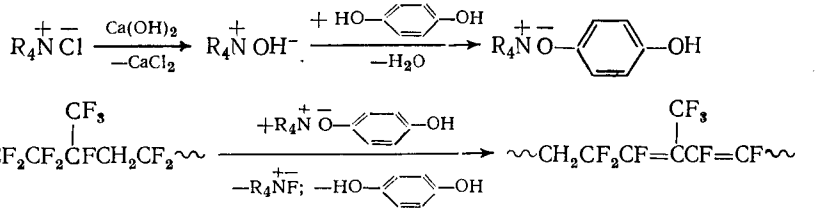
фа, агент вулканизации присоединяется к цепи с образованием стабильных четырех- и шестичленных циклов [104, с. 143]:



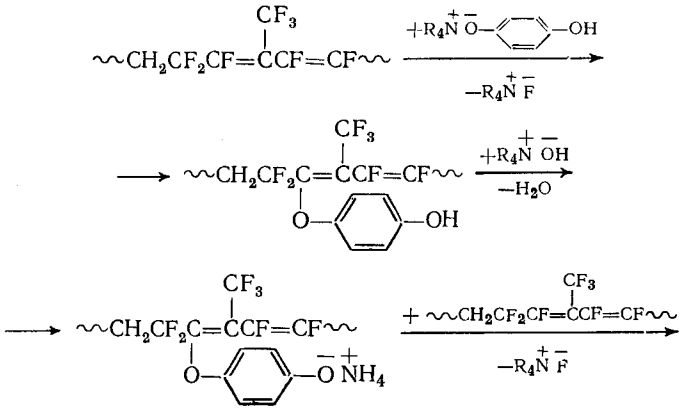
Шестичленные циклы получаются в результате присоединения основания Шиффа к участку цепи с сопряженными двойными связями.

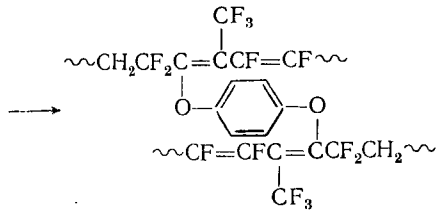
Аминные вулканизаты фторкаучуков характеризуются высокой стойкостью к действию света и озона. Так, в растянутом на 25% вулканизате после нахождения в течение 28 сут в камере при концентрации озона 1 : 10 000 появления трещин не наблюдается.

Для повышения теплостойкости вулканизатов фторкаучука типа СКФ-26 в последнее время вместо диаминов применяют бисфенолы. Сшиванию и в этом случае предшествует стадия дегидрофторирования каучука [105]. В состав вулканизующей системы вводят добавки, при взаимодействии которых друг с другом в каучуке образуются фосфониевые или аммониевые основания (фосфоний или аммонийхлориды в смеси с гидроксидом кальция). Под действием таких оснований протекает ряд последовательных реакций, приводящих в конце концов к возникновению группировки сопряженных полностью фторированных двойных связей [105, 106]:



К сшиванию после этого приводят следующие реакции:





Реакции бисфенолов как с аммонийхлоридом, так и с фосфонийхлоридом проходят на поверхности частиц гидроксида кальция, и весь процесс приобретает гетерогенный характер.

В качестве двухатомных фенолов используют гидрохинон, резорцин, дифенилолпропан (бисфенол А), гексафтордифенилолпропан (бисфенол AF) и др. Нельзя использовать двухатомные фенолы, гидроксильные группы которых связаны внутримолекулярной водородной связью. Строение четвертичной аммониевой или фосфониевой соли мало влияет на свойства вулканизатов и на скорость вулканизации, однако соли с длинными алкильными заместителями у атома азота (или фосфора) предпочтительнее, так как увеличивают и скорость вулканизации, и физико-механические показатели.

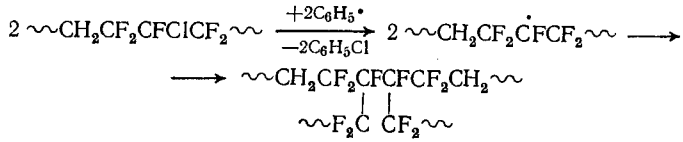
Интересно отметить, что сами по себе соли фенолов, например дикалиевая соль дифенилолпропана, приводят к получению вулканизатов с низкой теплостойкостью в напряженном состоянии, так как они недостаточно ионизированы.

Важным преимуществом получаемых вулканизатов является повышенная стойкость к накоплению остаточных деформаций, что позволяет увеличить работоспособность уплотнителей из фторкаучуков.

Вулканизация пероксидами каучуков — сополимеров гексафторпропилена и винилиденфторида (СКФ-26) недостаточно эффективна. Это связано с высокой энергией гомолитического разрыва связей С—F (около 500 кДж/моль) и С—Н (более 420 кДж/моль) во фторкаучуках. Гомолитическому распаду препятствует и сильная поляризация связей С—Н в полимерах из-за электроноакцепторного влияния соседних CF-групп.

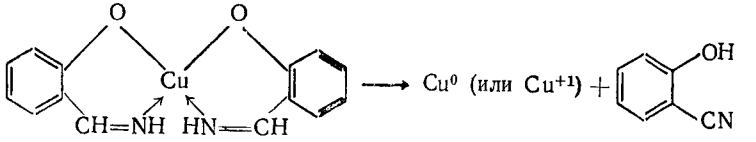
Значительно более эффективна пероксидная вулканизация каучуков типа СКФ-32 — сополимеров хлортрифторэтилена и винилиденфторида [104]. Реакция протекает по связи С—Cl, энергия которой составляет около 300 кДж/моль, под влиянием углеводородных радикалов, образующихся при изомеризации первичных пероксидных радикалов. Например, в случае бензоилпероксида — это фенильный радикал, а кумилпероксида или *п*-ди-*трет*-бутилпероксиизопропилбензола — метильный радикал (см. разд. 10.6). Вулканизацию СКФ-32 бензоилпероксидом можно представить следующим образом:

$$C_6H_5COOCC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CO\cdot \xrightarrow[-CO_2]{} C_6H_5\cdot$$

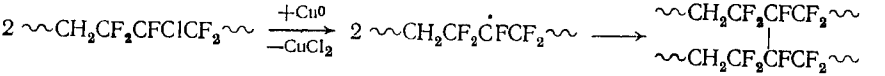


Точно так же метильный радикал $\cdot CH_3$, превращаясь в метилхлорид CH_3Cl, способствует образованию полимерного радикала и сшиванию фторкаучука.

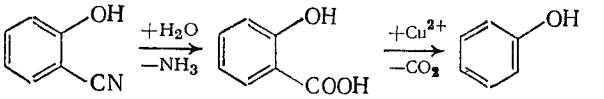
По радикальному механизму вулканизуют СКФ-32 комплексные соединения меди, в том числе получивший практическое применение салицилалимин меди [107]. При нагревании в среде каучука салицилалимин меди распадается с одновременным восстановлением Cu^{2+} в Cu^{1+} или Cu^0:



Восстановленная медь вновь окисляется до Cu^{2+}, отрывая атом хлора от макромолекулы каучука. При рекомбинации макрорадикалов образуется поперечная связь:



о-Оксибензонитрил гидролизуется до салициловой кислоты и под влиянием медных солей декарбоксилируется до фенола (гидролиз облегчается в смесях, наполненных техническим углеродом):



Получаемые продукты отличаются повышенной теплостойкостью, так как содержат стабильные связи С—С в составе полностью фторированных звеньев.

В связи с этим в последнее время предлагается активировать пероксидную вулканизацию фторкаучуков типа СКФ-26 введением в полимерную цепь небольшого количества трифторбромэтилена или трифториодэтилена. Эти сополимеры хорошо вулканизуются кумилпероксидом в комбинации с триаллилизоцианурат [108]. Последний, как и другие непредельные соединения (см. гл. 12), способствует повышению эффективности вулканизации, реагируя с макрорадикалами, образующимися при отщеплении брома или йода углеводородным радикалом из продуктов распада пероксида.

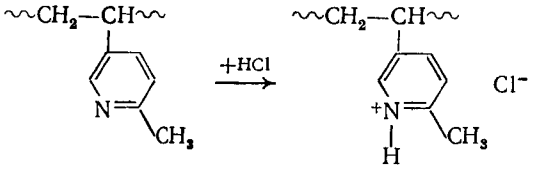
13.2. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ПО АМИНОГРУППАМ

К числу эластомеров, в цепи которых содержатся аминогруппы, относятся прежде всего винилпиридиновые каучуки — сополимеры бутадиена (или бутадиена и стирола) с 2-метил-5-винилпиридином. В последнее десятилетие появились сведения об аминоэфирном каучуке — сополимере бутадиена, стирола и фениламиноэтилметакрилата, а также о жидких каучуках с концевыми аминными и этиленииминными группами. Для всех этих эластомеров характерны реакции аминогрупп, к которым исследователи неоднократно обращались при попытках провести вулканизацию или модификацию эластомеров.

Основный характер пиридиновых групп проявляется прежде всего в том, что они, подобно, например, дифенилгуанидину, ускоряют сшивание макромолекул серой. Это проявляется, в частности, в том, что скорость серной вулканизации винилпиридиновых каучуков значительно выше, чем бутадиен-стирольных [32, с. 104]. Скорость подвулканизации бутадиен-метилвинилпиридинового каучука слишком велика даже при содержании серы менее 1%.

Общие закономерности реакций сшивания, протекающих с участием пиридиновых групп, разобраны выше (см. разд. 10.9) на примере реакции бутадиен-винилпиридиновых каучуков с галогеналкилами и бромалканами. Эти реакции протекают по ионному механизму и приводят к формированию вулканизационной структуры, включающей ассоциированные в микрообластях ионизированные тетрафункциональные поперечные связи. Ярко выраженные эффекты ассоциации вулканизационных связей характерны и для других реакций пиридиновых групп [109].

При обработке винилпиридинового каучука сильными кислотами (соляной, фосфорной, серной, азотной, щавелевой, винной и др.) получается продукт, обладающий свойствами вулканизата. В результате реакции происходит ионизация пиридиновой группировки:

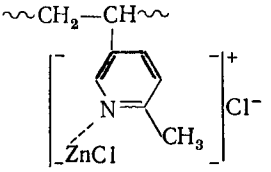


Ионизированные группы, подобно солевым группам в металлооксидных вулканизатах карбоксилатного каучука, очевидно, ассоциируют в ионные кластеры, являющиеся полифункциональными вулканизационными узлами. При добавлении к хлористоводородной соли бутадиен-метилвинилпиридинового каучука оксида цинка прочность вулканизата при растяжении возрастает до 18 МПа при высоком относительном удлинении. Улучшение прочностных свойств, очевидно, связано с адсорбцией и более эффек-

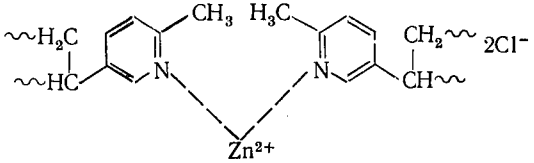
тивным взаимодействием ионизированных групп на полярной поверхности оксида.

Важной особенностью фосфорнокислых солей этого каучука является высокая огнестойкость. К каучуку, содержащему 20—30% пиридиновых звеньев, может присоединиться 10—15% фосфорной кислоты. Такие вулканизаты значительно превосходят по огнестойкости вулканизаты на основе полихлоропрена.

Ионизация полимерной цепи происходит также в результате образования комплексных соединений с солями металлов, прежде всего с хлоридами и бромидами цинка, кобальта, кадмия, железа, меди, никеля, олова и др. Реакция протекает на вальцах при добавлении к бутадиен-метилвинилпиридиновому каучуку солей металлов в водном или спиртовом растворе. Продукты реакции окрашиваются в яркие цвета, характерные для соответствующих комплексов солей металлов с пиридином. В результате образования комплекса ион металла оказывается присоединенным к полимерной цепи. Наиболее вероятны следующие продукты взаимодействия пиридиновой группы и галогенида металла (например, хлорида цинка):



I



II

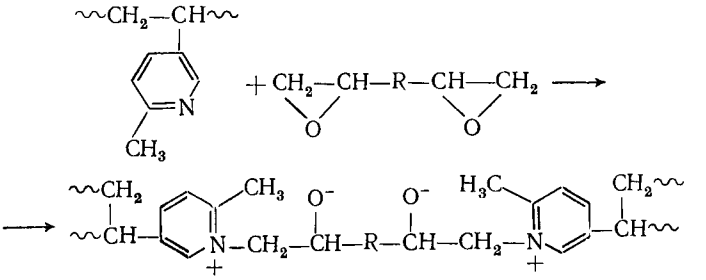
Предположение о возможной координации в таких соединениях четырех пиридиновых групп вокруг иона цинка [46, с. 218], очевидно, неверно. Во всех случаях на основе мономерных 2-метил-5-винилпиридина и 2-винилпиридина получали комплексные соединения с координационным числом 2 [75].

Свойства вулканизатов бутадиен-метилвинилпиридинового каучука с галогенидами металлов, как и металлоксидных вулканизатов карбоксилатного каучука, связаны с агрегацией ионизированных группировок I и II в ионные кластеры.

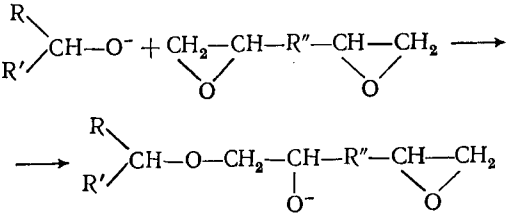
Хлорсодержащие полимеры, такие, как поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, хлорсульфированный полиэтилен, при совместном вальцевании с винилпиридиновым каучуком образуют привитые полимеры. При этом протекает реакция кватернизации, как и в случае низкомолекулярных галогенорганических соединений [109, 110].

Добавление к винилпиридиновому каучуку уже 3 масс. ч. эпоксидного олигомера вызывает процесс сшивания [111]. С увеличением содержания олигомера (до 15 масс. ч.) свойства вулканизатов вначале улучшаются и затем равновесный модуль вулканизата сохраняется практически постоянным, а прочность при растяжении несколько уменьшается.

Вулканизация винилпиридинового каучука эпоксидными олигомерами протекает с высокой скоростью и значительно быстрее, чем под действием стандартной серной системы. При равной концентрации поперечных связей эпоксидные вулканизаты превосходят серные по износостойкости, стойкости к тепловому старению, выносливости при многократных деформациях растяжения и изгиба. При взаимодействии эпоксидной группы и третичного атома азота пиридинового кольца наиболее вероятно протекание следующих реакций [111]:



Наряду с этой реакцией протекает реакция взаимодействия алкоксианиона со свободными эпоксидными группами, приводящая к отверждению эпоксидной смолы:



Поскольку эпоксидные олигомеры плохо совмещаются с каучуками, то, очевидно, в сырой смеси они распределяются в виде капель, которые затем одновременно с присоединением по пиридиновым группам отверждаются. В результате этих двух реакций образуются жесткие дисперсные частицы микрофазы, являющиеся одновременно полифункциональными вулканизационными узлами и частицами усиливающего наполнителя. Связь между структурой и свойствами таких систем подробно разбиралась на примере солевых вулканизатов (см. разд. 10.7).

При смешении винилпиридинового и карбоксилатного каучуков образуются водородные связи между водородом карбоксильной группы и азотом пиридинового кольца [32, с. 105]. Вулканизаты таких смесей характеризуются высокими прочностью и сопротивлением разрастанию трещин при многократных деформациях.

Сополимеры бутадиена, стирола и фениламиноэтилметакрилата (соотношение мономеров 70 : 25 : 5) в смесях с техническим углеродом и олигоэпоксидами устойчивы к подвулканизации, а их

эффективное сшивание происходит только при 150—180 °С. Вместе с тем аминоэфирные группы активируют сшивание эластомеров фенолоформальдегидными олигомерами или альдегидами. Наиболее перспективные области применения этих сополимеров — создание адгезивов и герметиков.

13.3. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ПО КАРБОКСИЛЬНЫМ ГРУППАМ

Вулканизацию с использованием химических превращений карбоксильных групп применяют для бутадиеновых, бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных карбоксилатных каучуков, ионных термоэластопластов и жидких каучуков с концевыми карбоксильными группами [25, с. 158; 32; с. 85; 112, с. 397]. В качестве вулканизующих агентов предложены оксиды и гидроксиды металлов, полиэпоксиды, ди- и полиамины, многоатомные спирты, ди- и полиизоцианаты и др:

При вулканизации карбоксилсодержащих каучуков такими оксидами металлов, как ZnO или MgO, получают высокопрочные резины в отсутствие усиливающих наполнителей. Степень вулканизации (судя по напряжению при удлинении 300%) зависит от содержания как карбоксильных групп в каучуке, так и оксида металла. Минимальное количество последнего составляет 3—5 масс. ч. Механические свойства ненаполненных вулканизатов различных карбоксилатных каучуков с MgO приведены ниже:

	Бутадиеновый с 3% метакриловой кислоты	Бутадиен-стирольный с 1,5% метакриловой кислоты	Бутадиен-нитрильный с 3% метакриловой кислоты
Напряжение при удлинении 300%, МПа . . .	8,0	3,0—4,5	5,0—7,0
Прочность при растяжении, МПа	33,7	30,0—40,0	40,0—50,0
Относительное удлинение при разрыве, % . . .	800	850	700—800
Остаточное удлинение, %	20	24	10—20
Эластичность по отскоку, %	72	67	45

Металлоксидные вулканизаты отличаются высокими твердостью и сопротивлением раздиру, хорошим сопротивлением истиранию и низкой остаточной деформацией при растяжении, повышенной адгезией к металлу и текстилю, хорошими износостойкостью и динамическими характеристиками.

Карбоксилсодержащие эластомеры при растяжении не кристаллизуются вследствие нерегулярной структуры, а при вулканизации не по карбоксильным группам образуют малопрочные резины (прочность при растяжении 2—3 МПа). Поэтому свойства металлоксидных вулканизатов определяются формированием при вулканизации гетерогенных вулканизационных структур, являющихся

полифункциональными узлами сетки и частицами усиливающего наполнителя одновременно.

В результате взаимодействия карбоксильных групп с оксидами металлов образуются почти исключительно внутримолекулярные средние соли, которые в неполярной среде каучука объединяются в микроагрегаты. Образование последних достаточно вероятно, так как реакция имеет гетерогенный характер, обусловленный тем, что оксиды металлов не растворяются в каучуке. Солеобразованию предшествует адсорбция карбоксильных групп на поверхности дисперсных частиц оксида. По мере протекания реакции полярность адсорбированных групп возрастает, а их стремление к десорбции уменьшается. Адсорбционные взаимодействия достаточно сильны, чтобы микроагрегаты сохранялись при обычных температурах. Однако при повышении температуры эти взаимодействия («слабые» вулканизационные связи) быстро ослабляются и прочностные свойства вулканизатов резко ухудшаются. Перегруппировкой слабых вулканизационных связей можно объяснить и повышенные остаточные деформации вулканизатов из карбоксилатных каучуков.

Обычные для диеновых каучуков наполнители, например технический углерод, не являются усилителями для металлоксидных вулканизатов карбоксилатных каучуков. Усиление обусловлено уже формированием вулканизационной структуры, так как вулканизационные узлы являются частицами усиливающего наполнителя. Поэтому введение технического углерода равноценно использованию больших количеств усиливающего наполнителя, когда улучшения физико-механических свойств уже не наблюдается. Точно так же введение усиливающего технического углерода не улучшает прочностных свойств бутадиен-стирольных термоэластопластов.

Использование комбинированных вулканизационных систем (оксиды металлов и органические пероксиды или серные системы) приводит наряду с уменьшением остаточного сжатия к значительному снижению прочностных показателей и, в частности, сопротивления раздиру вулканизатов. Причиной ухудшения физико-механических показателей является чрезмерное сшивание в эластической матрице и расширение молекулярно-массового распределения активных цепей в результате образования С—С или серосодержащих поперечных связей.

Общим недостатком вулканизатов из карбоксилатных каучуков, содержащих солевые связи, помимо относительно низкой термостойкости является их способность распадаться под действием кислот и других омыляющих агентов. Кроме того, поскольку реакция между карбоксильными группами каучука и оксидом протекает при низких температурах, эти каучуки обладают большой склонностью к подвулканизации при смешении, что является серьезным и пока неустранимым недостатком, мешающим широкому применению карбоксилатных каучуков.

При взаимодействии карбоксилсодержащих каучуков с диаминами при температурах ниже 80 °С образуются аммониевые соли, при более высоких температурах — амидные связи. Эти реакции являются межмолекулярными (очевидно, из-за заметной растворимости диаминов в каучуке) и приводят к сшиванию:

$$2\text{KaCOOH} + \text{H}_2\text{NRNH}_2 \xrightarrow{<80\,^\circ\text{C}}$$

$$\longrightarrow \text{KaCOO}^- \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{—R—}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\ ^-\text{OOCKa} \xrightarrow[-2\text{H}_2\text{O}]{>120\,^\circ\text{C}} \text{KaCONHRNHCOKa}$$

Для достижения оптимальных механических свойств вулканизаты с амидными поперечными связями необходимо усиливать техническим углеродом. Аналогичные, хотя и более сложные структуры получаются при взаимодействии с полиаминами, соединениями, содержащими амино- и иминогруппы, а также с различными N-содержащими полимерами. Этиленгликоль и подобные ему вещества способствуют диспергированию вулканизующего агента и тем самым улучшают свойства вулканизатов.

При взаимодействии карбоксильных групп эластомера с полиизоцианатами также возникают амидные поперечные связи. Вулканизация с участием, например, *п*-фенилендиизоцианата, *п*-толуилендиизоцианата, гексаметилендиизоцианата протекает при комнатной температуре с выделением CO_2.

Реакции карбоксильных групп эластомера со спиртами протекают медленно и только в присутствии таких сильных катализаторов, как ортофосфорная кислота. Более эффективно протекает сшивание под действием ди- и полиэпоксидов:

$$2\text{KaCOOH} + \text{H}_2\text{C}\!-\!\underset{\diagdown\,\diagup}{\text{O}}\!-\!\text{CH—R—CH}\!-\!\underset{\diagdown\,\diagup}{\text{O}}\!-\!\text{CH}_2 \longrightarrow \text{KaCOOCH}_2\underset{\displaystyle\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{—R—}\underset{\displaystyle\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{COOKa}$$

В присутствии щелочного катализатора (обычно третичного амина) реакция протекает с заметной скоростью при 140—150 °С. Образующиеся гидроксильные группы медленно взаимодействуют с карбоксильными. Полиэпоксиды являются более подходящими вулканизующими агентами, чем диэпоксиды, так как характеризуются меньшей летучестью и обеспечивают ценный комплекс физико-механических свойств получаемых резин. Усиление полиэпоксидами связано, очевидно, с образованием в объеме эластомера привитых частиц отвержденного олигоэпоксида. Этому предшествует микрорасслоение системы и агрегирование полиэпоксида в виде частиц микроэмульсии. Стабилизации капель способствуют как поверхностно-активные свойства самого олигоэпоксида, так и стремление карбоксильных групп эластомера собираться в ассоциаты.

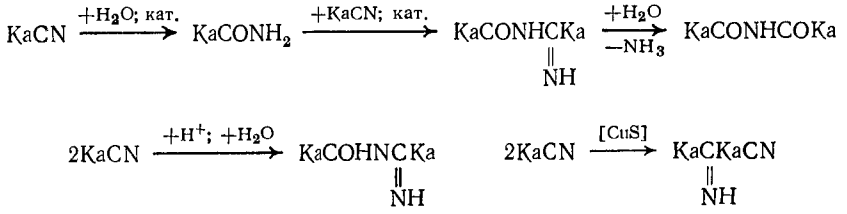
Эпоксидные вулканизаты не содержат «слабых» вулканизационных связей и поэтому отличаются высокой температуростойкостью и низким остаточным сжатием.

13.4. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ПО НИТРИЛЬНЫМ ГРУППАМ

Нитрильные группы содержатся в цепях бутадиен-нитрильных и некоторых акрилатных каучуков. Их вводят в полимерную цепь путем сополимеризации смеси мономеров с акрилонитрилом, цианэтилметакрилатом и другими мономерами. Хотя в органической химии известно большое число реакций нитрильных групп, для вулканизации эти реакции используются мало главным образом из-за отсутствия подходящих для условий переработки резиновых смесей катализаторов [25, с. 171; 113].

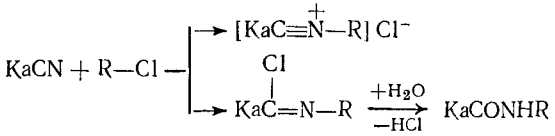
Изучено действие в качестве агентов и активаторов вулканизации эластомеров по нитрильной группе оксидов, сульфидов и солей меди, цинка, сурьмы и других поливалентных металлов. Вулканизаты с хлоридом цинка превосходят серные по сопротивлению истиранию и многократным деформациям, но уступают по эластичности и сопротивлению раздиру. Склонность резиновых смесей к подвулканизации частично преодолевается при замене $ZnCl_2$ на смесь ZnO с хлорпарафином, поливинилхлоридом или полихлоропреном. Сшивание происходит в результате димеризации и полимеризации нитрильных групп, катализируемой $ZnCl_2$ [114].

Сульфид меди CuS обеспечивает сшивание как наполненных, так и ненаполненных смесей бутадиен-нитрильных каучуков при 170—180 °С. Получаемые резины превосходят тиурамные вулканизаты бутадиен-нитрильных каучуков по прочностным свойствам, износостойкости, выносливости при многократном растяжении, а также по теплостойкости и стойкости к тепловому старению. Еще лучшими свойствами отличаются вулканизаты с пентоксидом сурьмы и диоксидом марганца. Реакции предшествуют комплексообразование нитрильной группы с ионом металла на поверхности дисперсной частицы нерастворимого агента вулканизации. В дальнейшем протекает ряд параллельных реакций, сопровождающихся частичным гидролизом нитрильных групп до амидных или карбоксильных, например:

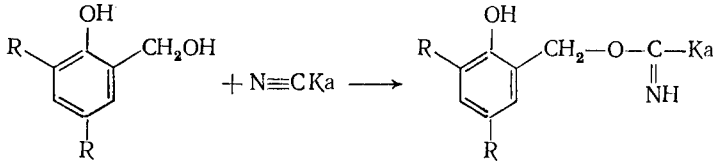


При совместной пластикации бутадиен-нитрильного каучука и поливинилхлорида (или перхлорвинила) образуются привитые сополимеры, содержащие ионные структуры. Последние являются продуктом реакции N-алкилирования нитрильных групп каучука

по связям хлор — углерод поливинилхлорида:



Эффективными вулканизующими агентами для бутадиен-нитрильного каучука являются алкилфенолоформальдегидные олигомеры. При 155 °С в течение 2 ч с каучуком связывается около 40 масс. ч. олигомера. Установлено, что имеет место непосредственное взаимодействие метилольных групп олигомера с нитрильными группами каучука по схеме:



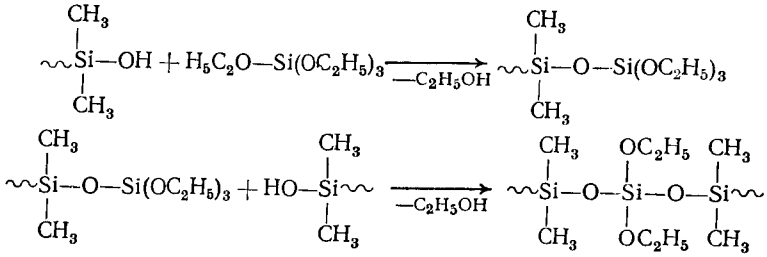
Катализатором этой реакции являются следы HCl, образующегося при гидролизе катализатора — хлоридов поливалентных металлов под воздействием следов влаги.

13.5. ОСОБЕННОСТИ ВУЛКАНИЗАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Превращение линейных каучуков в трехмерный вулканизат происходит в том случае, когда молекулы низкомолекулярных каучуков содержат на обоих концах функциональные группы, такие, как гидроксильные, карбоксильные, меркаптановые, галогенсодержащие и т. д. [16, с. 38; 27—31; 112, с. 41; 115; 116]. В результате реакции с такими каучуками бифункциональных реагентов, рассмотренных выше, происходит соединение молекул низкомолекулярного каучука и одновременно сшивание в отдельных сравнительно редких точках образующихся молекул каучука большой молекулярной массы. Сочетание процессов удлинения цепи и сшивания описано в гл. 2 и 4 на примере полиуретановых эластомеров.

Сшивание диизоцианатами и полиизоцианатами является наиболее распространенным способом вулканизации не только для низкомолекулярных полиэфиров, но и для полидиенов с концевыми гидроксильными группами [27—30]. Жидкие силоксановые каучуки с концевыми гидроксильными группами сшиваются тетраэтоксисиланом, продуктами его частичного гидролиза (этилсиликат 40) и другими кремнийорганическими соединениями. Ка-

тализаторами реакции являются оловоорганические соединения или стеарат свинца. Реакция протекает с выделением спирта по схеме:

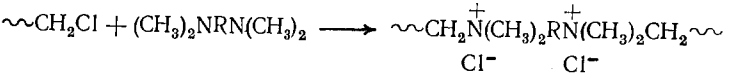


Каучуки с концевыми карбоксильными группами эффективно сшиваются олигоэпоксидами в присутствии третичных аминов в качестве катализаторов [31]. Другие реакции карбоксильных групп, описанные выше, находят меньшее применение.

Полисульфидные каучуки с концевыми сульфгидрильными группами вулканизуются окислительными агентами, обычно смесью диоксида марганца и дифенилгуанидина в качестве ускорителя:

Описано также применение в качестве окислителя $K_2Cr_2O_7$ и PbO_2. Кроме того, применяют амины, *n*-хинондиоксим и другие соединения. Сшивание обусловлено тем, что молекулы тиокола являются разветвленными (из-за применения трихлорпропана при поликонденсации) и среднее число SH-групп в молекуле больше двух [112, с. 552; 117, с. 334].

Сшивание олигодиенов с хлорсодержащими концевыми группами происходит в результате реакции с третичным полиамином (в частности, метилированным полиэтиленполиамином):



Возникающие ионизированные структуры склонны к ассоциации с образованием микрочастиц, являющихся полифункциональными узлами сетки и частицами усиливающего наполнителя. Это, очевидно, обеспечивает высокие прочностные показатели полученного эластомера.

Применение низкомолекулярных каучуков перспективно для разработки энергетически выгодных производств и получения изделий повышенного качества. Можно ожидать интенсивного исследования процессов вулканизации этих каучуков и разработки в ближайшие годы новых эффективных агентов вулканизации, реагирующих по функциональным группам.

Глава 14

СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ*

14.1. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ИХ СТОЙКОСТЬ ПРИ СТАРЕНИИ

Как указывалось в ч. II (гл. 9), старение эластомеров является одной из основных причин снижения работоспособности и сроков эксплуатации изделий из них. Помимо природы эластомеров существенное влияние на старение вулканизатов из них оказывает тип и состав вулканизующей группы, которая была использована для формирования сетчатой структуры вулканизата [61]. Эта вулканизующая группа ответственна за ту или иную структуру вулканизационной сетки (см. гл. 10, 11).

Стойкость резин к термическим, термоокислительным и механическим воздействиям в значительной степени определяется структурой вулканизационной сетки. Эффективность действия стабилизаторов также зависит от структуры вулканизационной сетки.

В процессе вулканизации образуются химические соединения вулканизующих агентов с макромолекулами, обладающие иной реакционной способностью к кислороду по сравнению с исходным эластомером. При этом изменяется также реакционная способность функциональных групп полимера. Так, образующиеся при вулканизации серные группировки увеличивают реакционную способность аллильного водорода, и этот эффект проявляется в большей степени с ростом полисульфидности поперечных связей [61].

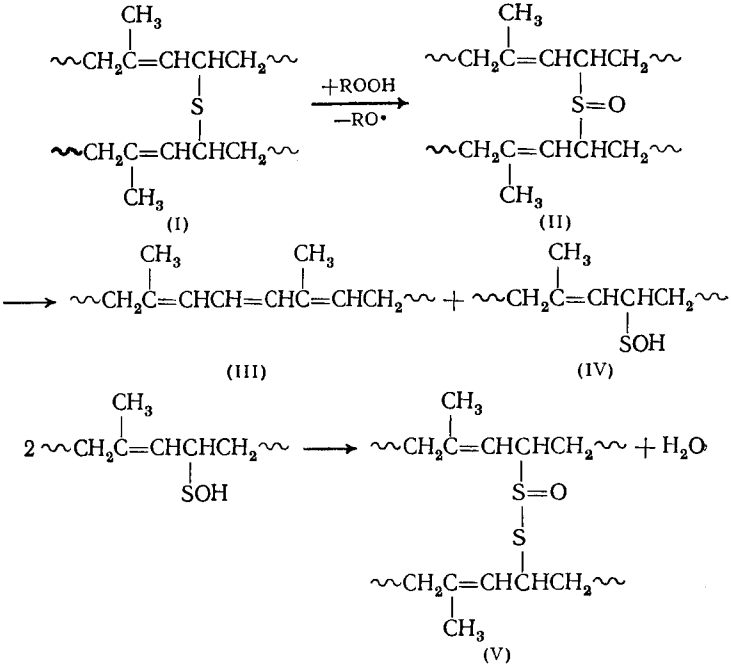
В процессе старения происходят деструкция и перегруппировка серных связей, которые могут инициировать также реакции термоокислительной деструкции цепей и в ряде случаев обусловливают антагонизм действия стабилизаторов. Не входящие в сетку продукты превращения вулканизующих агентов, ускорителей вулканизации, активаторов, стабилизаторов и других ингредиентов также влияют на реакции окисления.

Старение полимеров в подавляющем большинстве случаев вызвано действием молекулярного кислорода. Термоокислительная деструкция серных вулканизатов происходит следующим образом: на первой стадии поперечные связи (*I*) окисляются пероксирадикалами каучука или гидропероксидами в сульфоксиды (*II*); далее наблюдается разрыв C—S связи с образованием конъюгированных триенов (*III*) и тиокислот (*IV*); последние (реакционноспособное промежуточное соединение) конденсируются, образуя тиосульфинаты (*V*) и воду. Протекание таких реакций в вулканизатах долж-

---

* Глава написана З. Н. Тарасовой.

но привести к образованию одной новой связи на каждые две разрушенные:



При вулканизации одного и того же типа каучука с использованием различных вулканизующих систем получают вулканизаты разной стабильности к старению. Состав вулканизующих систем, безусловно, определяет структуру поперечных связей. Но при этом он влияет и на другие структурные параметры: величину ак-

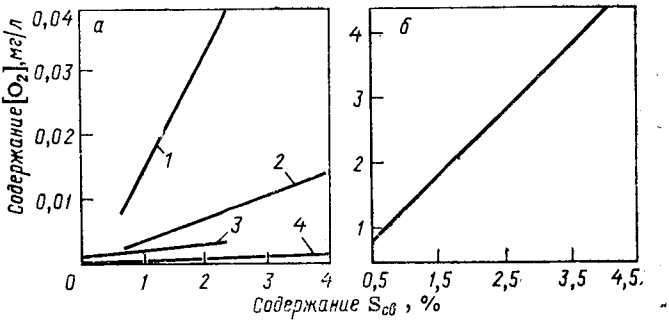


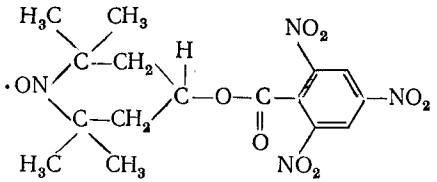
Рис. 14.1. Кинетика поглощения кислорода вулканизатами натурального каучука в зависимости от состава вулканизующей системы (*а*) и содержания органически связанной серы (*б*) [5]:

1 — сера+дифенилгуанидин; *2* — сера+меркаптобензтиазол; *3* — ТМТД без серы; *4* — кумилпероксид.

тивной части сетки, микроструктуру цепей сетки, возможность внутримолекулярного присоединения остатков ускорителей и вулканизующих агентов.

По скорости поглощения кислорода вулканизаты различного типа с равным содержанием поперечных связей располагаются в ряд: полисульфидные > дисульфидные > моносульфидные > углерод-углеродные (рис. 14.1). Как видно из рисунка, между скоростью окисления и содержанием общей связанной серы наблюдается линейная зависимость.

Различная подвижность атомов водорода в серных вулканизатах обусловливает и различную термоокислительную стойкость эластомера. При исследовании термоокислительной деструкции вулканизатов *цис*-изопренового каучука с помощью химического зонда — стабильного азотоксидного радикала RNO·, имеющего строение



было показано, что радикалы RNO· гибнут в результате таких реакций

$$RNO\cdot + KaH \longrightarrow RNOH + Ka\cdot$$

$$RNO\cdot + Ka\cdot \longrightarrow RNOKa$$

Скорость гибели азотоксидного радикала в процессе термоокисления вулканизатов различной структуры соответствовала приведенному выше ряду.

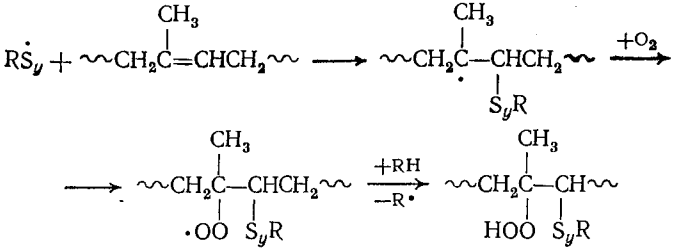
Важным обстоятельством старения вулканизатов является термический распад полисульфидных связей, который может инициировать термоокислительную деструкцию по схеме (черта означает, что реакция протекает в клетке)

$$RS_xS_yR \rightleftharpoons \dot{R}S_x + \cdot S_yR \xrightarrow{+RH} \overline{\dot{R}S_x + RS_yH + R\cdot} \longrightarrow RS_xR + RS_yH$$

$$RS_yH \rightleftharpoons \dot{R}S_{y-1} + \cdot SH \xrightarrow{+RH} RS_{y-1}R + H_2S$$

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot \xrightarrow{+RH} ROOH + R\cdot \text{ и т. д.}$$

или



Легкий распад полисульфидов обусловлен снижением энергии диссоциации благодаря резонансной стабилизации пертиильных радикалов «трехэлектронной связью» [61]

а также сопряжением с обобщением электронов

Интенсивность деструкции серных соединений увеличивается также вследствие разложения гидропероксидов по реакции

$$ROOH + RH \longrightarrow RO\cdot + R\cdot + H_2O$$

и повышения концентрации алколсирадикалов, диспропорционирование которых ведет к термоокислительной деструкции.

Структура цепей сетки, т. е. природа сшитого каучука, имеет определяющее влияние на термоокислительную стойкость вулканизатов, полученных с использованием одинаковых вулканизующих систем (рис. 14.2). Вулканизаты насыщенных каучуков обладают наибольшей стойкостью к старению. В диеновых эластомерах определяющее влияние оказывают заместители у двойной связи вследствие их индукционного и стерического эффекта. Присутствие нуклеофильных заместителей в цепи макромолекулы каучука снижает стойкость к окислению, а электрофильные заместители вызывают повышение термоокислительной стойкости каучуков и вулканизатов на их основе.

По стойкости к окислению вулканизованные каучуки, полученные с помощью одной и той же вулканизующей системы, располагаются в ряд: *цис*-полиизопрен<*цис*-полибутадиен<бутадиен-стирольные сополимеры<полихлоропрен<бутадиен-нитрильные каучуки<бутилкаучук<полисилоксан. Сравнение строения полибутадиена с полиизопреном позволяет понять причину различной скорости их окисления. Двойная связь снижает плотность электронного облака у α-метиленового атома углерода, именно поэтому полибутадиен относительно трудно окисляется.

У полиизопрена отрицательный эффект двойной связи перекрывается положительным *I*-эффектом метильной группы, которая в силу своей нуклеофильности создает у α-метиленового атома углерода вы-

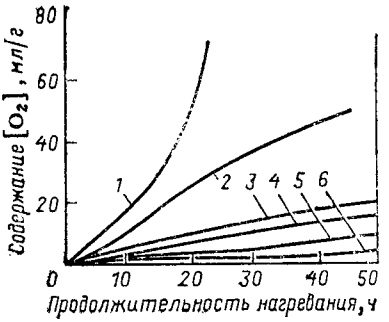
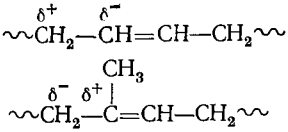


Рис. 14.2. Кинетика поглощения кислорода при 130 °С вулканизатами различных каучуков:

1 — натурального; *2* — стереорегулярного полибутадиена; *3* — бутадиен-стирольного; *4* — полихлоропрена; *5* — бутилкаучука; *6* — полисилоксана.

сокую плотность электронов. Этим объясняется более легкая окисляемость натурального и изопренового каучуков по сравнению с бутадиеновым каучуком:



При замене нуклеофильных боковых метильных групп в полимере на электрофильные, фенильные или цианогруппы, либо хлор окисление замедляется в результате большей стабильности связи атомов водорода, стоящих у α-метиленового углеродного атома.

Роль заместителей при окислении полимера существенна также с точки зрения пространственного эффекта.

Стабильность вулканизатов, полученных с использованием теплостойких полимеров (полисилоксанов, фторсодержащих эластомеров) в значительной степени зависит от структуры поперечных связей. Стабильность поперечных связей должна быть не ниже, чем стабильность главных молекулярных цепей.

Если в карбоцепных эластомерах поперечные углерод-углеродные связи обеспечивают наибольшую стабильность сетки при термоокислительной деструкции, то в случае силоксановых резин стабильность этих связей оказывается низкой и не позволяет полностью реализовать теплостойкость исходного полимера.

В теплостойких полимерах строение макромолекул цепей также имеет определяющее значение на устойчивость резин к старению. Старение полисилоксановых резин связано с окислением органического обрамления и деструкцией цепей. Слабыми местами являются поперечные связи С—С, которые легче подвергаются окислительной деструкции, чем боковые метильные группы.

Скорость гомолитического разрыва С—С-связи у фторированных полимеров еще меньше, чем у углеводородных полимеров вследствие высокой энергии этой связи. Поэтому весьма важное значение имеет стабильность вулканизационных структур.

14.2. ВЛИЯНИЕ БОКОВЫХ ПОДВЕСКОВ СЕРЫ И УСКОРИТЕЛЕЙ

Модификация цепей сетки серных вулканизатов в результате внутримолекулярного присоединения циклической серы и подвесков ускорителей (см. гл. 11) снижает стабильность вулканизатов к термоокислительному старению. Введение серы и бензтиазолильных подвесков в равных соотношениях к связанной сере повышало скорость поглощения кислорода (рис. 14.3). Введение циклически связанной серы в вулканизат *цис*-полибутадиена в количестве 0,8 масс. ч. увеличивало константу скорости релаксации при 130 °С

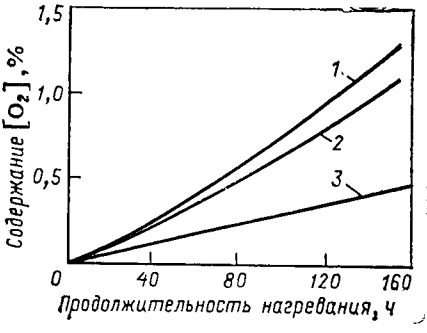


Рис. 14.3. Кинетика поглощения кислорода вулканизатом *цис*-полиизопрена, содержащим боковые подвески и циклические сульфиды в количествах, эквивалентных 0,5 масс. ч. серы:

1 — циклические сульфиды; *2* — боковые подвески; *3* — контрольный.

в 1,9 раз, а присоединение бензтиазолильных группировок в количестве, эквивалентном 0,2 масс. ч. серы, — в 1,5 раза. По-видимому, это связано с повышением реакционной способности атома водорода у α-метиленовой группы под влиянием индукционного эффекта присоединенного атома серы.

Модификация молекулярных цепей каучука серой и подвесками ускорителя повышает эффект механической активации. При вулканизации с использованием тетратиодиморфолина образуется сетка со значительно меньшей степенью модификации по сравнению с вулканизующей системой, содержащей сульфенамид Ц 1,5 масс. ч. и серу 1,0 масс. ч. [$S_{цикл}$=3,5 и 16% (отн.) соответственно], при этом состав поперечных связей был примерно одинаков. Для этих вулканизатов константы релаксации ($K_р$) при 110 °С оказались равными 10,3 и 16,4·10^{-3} $мин^{-1}$, а константы динамической ползучести ($K_{кр}$) 16,1 и 36,2·10^{-3} $мин^{-1}$.

Ди- и полисульфидные активные подвески ускорителя при повышенных температурах могут подвергаться термоокислительной деструкции и переходить в нереакционноспособные моносульфидные подвески или циклические сульфиды, следствием чего является уменьшение степени сшивания вулканизатов и увеличение степени модификации цепей сетки.

14.3. ВЛИЯНИЕ ИНГРЕДИЕНТОВ, НЕ ВХОДЯЩИХ В СЕТКУ

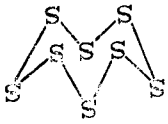
Часть агентов вулканизации, ускорителей, активаторов и стабилизаторов остаются в вулканизате в неизменном виде или накапливаются в виде продуктов реакции, образуя не входящий в сетку материал. В наполненных резинах содержатся различные наполнители: технический углерод, кремнеземные наполнители.

Сера и кислород находятся в одной группе периодической системы элементов Менделеева, что, с одной стороны, обусловливает некоторые общие их свойства и некоторую аналогию при взаимодействии с углеводородами, с другой стороны, имеет место различие в свойствах серы и кислорода в связи с разным числом вакантных орбиталей, принимающих участие в образовании соединений. Сера является менее электроотрицательным элементом, чем кислород.

Сера и кислород дают аналогичные продукты, пертиильные и гидропероксидные группы, однако, связи О—О у пероксида водо-

рода крайне слабы. Энергия диссоциации S—S связи у сероводорода и диэтилдисульфида составляет 302 кДж/моль.

Природная сера обычно имеет циклическую структуру S_8



энергия диссоциации связи S—S в ней составляет примерно 268 кДж/моль.

Разрыв связи S—S в молекуле S_8 происходит под действием свободнорадикальных, нуклеофильных и электрофильных агентов

$$R\cdot + S_8 \longrightarrow RS_7S\cdot$$

Свободная сера замедляет окисление каучуков (рис. 14.4), так как эта реакция конкурирует с реакцией развития цепей

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$$

Однако персульфенильные радикалы менее реакционноспособны, чем пероксирадикалы, и быстро тормозят кинетические цепи. Изомеризация радикала $RS_x\cdot$ в отличие от алкоксирадикала энергетически маловероятна. Поэтому при присоединении серы полимер деструктируется значительно в меньшей степени, чем при окислении. В процессе термоокислительной релаксации пероксидных вулканизатов СКЭПТ, протекающей в результате окислительной деструкции главных цепей, свободная сера действует как ингибитор.

Серосодержащие ускорители вулканизации (тиурамы, тиазолы, сульфенамиды) являются превентивными антиоксидантами, разлагающими гидропероксиды по молекулярному механизму, и поэтому замедляют окисление каучуков. Вместе с тем свободные ускорители и продукты их превращений могут взаимодействовать с полисульфидными связями, приводя к их распаду и к инициированию термоокислительной деструкции каучука.

Технический углерод существенно влияет на протекание термоокислительных процессов, причем может действовать и как ингибитор, и как катализатор окисления. В присутствии технического углерода уменьшается скорость поглощения кислорода натуральным и синтетическим каучуками. В случае вулканизатов технический углерод ускоряет окисление под влиянием одних

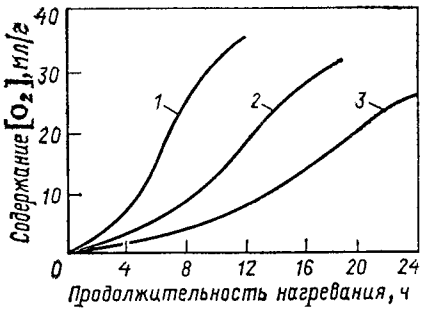


Рис. 14.4. Зависимость содержания кислорода, поглощенного вулканизатами полибутадиена при 100 °С, от содержания в них свободной серы:

1 — свободная сера отсутствует; *2* — 0,25 масс. ч.; *3* — 0,6 масс. ч.

факторов и замедляет под влиянием других. Это зависит от молекулярной структуры каучуков, характера примеси и состава резин.

Технический углерод является акцептором свободных радикалов особого полифункционального типа. Он представляет собой кристаллы из конденсированных колец атомов углерода, на поверхности которых имеются функциональные группы — гидроксильные, карбоксильные, карбонильные, хиноидные, метиленовые и свободнорадикальные группировки. Это делает возможным взаимодействие технического углерода с макромолекулами каучука, макрорадикалами и с компонентами резиновой смеси.

Технический углерод может ускорить окисление вследствие поверхностного катализа разложения пероксидов на свободные радикалы, адсорбции антиоксиданта и увеличения растворимости кислорода. Окисление ингибируется действием технического углерода как акцептора свободных радикалов, разложением пероксидов на стабильные продукты и дезактивацией металлов переменной валентности. Обрыв окислительных цепей в присутствии технического углерода можно представить схемой:

$$R\cdot + C \longrightarrow RC$$
$$ROO\cdot + C \longrightarrow ROOC$$
$$R\cdot + C(H) \longrightarrow CH + C\cdot$$
$$ROO + C(H) \longrightarrow ROOH + C\cdot$$

где R· — макрорадикал каучука; С — частица технического углерода.

Увеличение числа окисленных групп на поверхности технического углерода усиливает его ингибирующее действие. Технический углерод влияет на эффективность действия антиоксидантов, способствуя повышению защитного действия серосодержащих производных и снижению защитного действия аминов и фенолов.

В состав технических резин обычно вводят пластификаторы. Известно, что пластификаторы влияют на процессы вулканизации смесей и старение вулканизатов. Вулканизация в присутствии пластификаторов существенно изменяет структуру вулканизационной сетки. Для таких вулканизатов характерно снижение величины константы C_2 уравнения Муни — Ривлина.

Пластификация полимеров может влиять на кинетику радикальных реакций продолжения и обрыва кинетических цепей окисления. Даже химически инертные пластификаторы, введенные в сравнительно небольших количествах, существенно повышают скорость окисления вследствие увеличения интенсивности молекулярных движений.

Общие закономерности распада цепей и узлов вулканизационной сетки в набухших вулканизатах сохраняются. Влияние микроструктуры цепей сетки на процесс распада соответствует их стойкости к окислению. Вулканизаты с различными типами поперечных связей по термоокислительной стойкости располагаются в следующий ряд: —C—C—>—C—S—C—>—C—S_x—C—. Кон-

станты скорости распада цепей сетки при термоокислительном воздействии в набухшем состоянии по сравнению с ненабухшим выше в 3—4 раза, а полисульфидных поперечных связей более чем в 10 раз. Степень развития вторичных процессов сшивания в различных условиях близка к единице.

Влияние природы растворителя определяется его способностью вступать в сопряженный процесс окисления с макромолекулами каучука с передачей окислительной цепи по схеме:

$$ROO\cdot + R'H \longrightarrow ROOH + R'\cdot$$
$$R'\cdot + O_2 \longrightarrow R'OO\cdot \text{ и т. д.}$$

где R′ — радикал растворителя.

При этом важную роль играют наличие подвижного атома водорода в молекуле растворителя и растворимость кислорода в данном растворителе.

14.4. ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТОВ В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ

В процессе старения наблюдаются необратимые изменения вулканизационных структур, вызываемые действием нагревания, излучений, механических и химических факторов. Для исследования закономерностей изменения структуры вулканизатов при термоокислительных и термомеханических воздействиях широко применяется химическая релаксация напряжения. Два направления реакций, ведущих к изменению структуры вулканизатов в процессе старения, можно представить следующим образом:

Термические реакции и (или)	Окислительные реакции
Деструкция полимерной цепи	Сшивание полимерной цепи
Деструкция поперечных связей	Изменение структуры поперечных связей

Баланс этих изменений определяет стойкость к старению вулканизационных сеток.

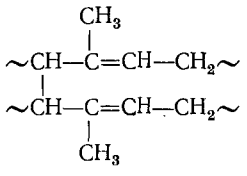
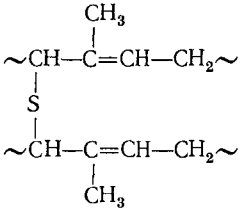
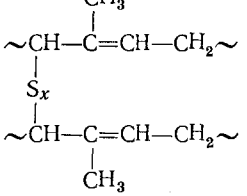
Интенсивность протекания распада цепей и узлов сетки и образования новых связей определяется структурой вулканизационной сетки и, прежде всего, строением макромолекул, а также и составом вулканизующей системы и условиями вулканизации.

В общем случае константа скорости релаксации напряжения (k_p) вулканизатов при термическом и термоокислительном воздействии складывается из констант скоростей распада узлов и цепей сетки и линейно зависит от молекулярной массы отрезка цепи между узлами:

$$k_p = 2\beta_1 + \beta_2 (\overline{M}_c)_0/m$$

где β_1 и β_2 — константы скорости распада узлов и цепей сетки соответственно; $(\overline{M}_c)_0$ — среднечисловая молекулярная масса цепи между узлами в исходном вулканизате; m — молекулярная масса мономерного звена.

Таблица 14.1. Механизм деструкции вулканизатов натурального каучука с различной плотностью сетки при повышенной температуре

Тип вулканизата	Структура сетки	Термическая деструкция	Окислительная деструкция
Пероксидный или радиационный		Беспорядочный распад цепей	Беспорядочный распад цепей
Тиурамный		Распад поперечных связей	Беспорядочный распад цепей
Серный		Распад поперечных связей и обменные реакции	Беспорядочный распад цепей и обменные реакции

Механизм распада в зависимости от структуры вулканизатов и общий характер релаксационных зависимостей приведены в табл. 14.1.

Если вулканизаты содержат полисульфидные или солевые связи, k_p не зависит от степени сшивания, так как распад происходит преимущественно по узлам. При вулканизации карбоксилсодержащего каучука оксидами металла, которые при набухании каучука в смеси ксилола и уксусной кислоты полностью растворяются, молекулярная масса цепи между узлами после релаксации изменяется незначительно. Константы скорости распада вулканизационных сеток, полученных различными методами вулканизации натурального, *цис*-полибутадиеновых и бутадиен-стирольного каучуков, приведены в табл. 14.2 и 14.3.

Анализ этих данных свидетельствует о том, что процессы распада по цепям и узлам взаимосвязаны: тип поперечных связей влияет на стойкость к деструкции цепей сетки, а структура макромолекул каучука влияет на реакционную способность поперечных связей. С увеличением содержания полисульфидных связей, а также среднего числа атомов серы повышается скорость химической

Таблица 14.2. Константы скорости релаксации вулканизатов натурального каучука и цис-полибутадиена различной структуры при 110 °С на воздухе [143]

Показатели	Натуральный каучук				*цис*-Полибутадиен			
Относительное содержание поперечных связей, % от общ.								
C—C	100	—	—	—	100	—	—	—
C—S_x—C	—	76	90	100	—	57	71	85
Среднее значение x	—	4,5	6,3	9,0	—	3,9	5,1	6,1
Содержание S в циклах, % от $S_{св}$	—	16	22,4	28	—	5,0	7,9	17
Константа скорости релаксации, 10^{-3} мин	1,6	16,4	25,3	31,2	1,5	3,2	4,9	10,3

релаксации. Вулканизаты с одинаковым составом поперечных связей по стойкости к термоокислительной деструкции располагаются аналогично соответствующим эластомерам: *цис*-полиизопрен < *цис*-полибутадиен < бутадиен-стирольный каучук.

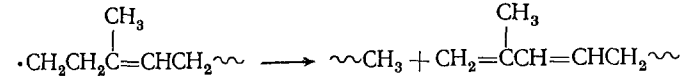
Места разрыва в дальнейшем стабилизуются различными путями в зависимости от природы полимера, типа поперечных связей, присутствия низкомолекулярных соединений (акцепторов свободных радикалов). Это приводит к тому, что сетка становится более густой или более редкой. В процессе старения также изменяется структура поперечных связей — содержание атомов серы в связях уменьшается или образуются циклические сульфиды.

При исследовании изменения количества и типа поперечных связей при нагревании *цис*-изопренового, бутадиен-стирольного, карбоксилатного и *цис*-бутадиенового каучуков при температурах 130—163 °С установлено, что в вулканизатах *цис*-полиизопрена густота сетки снижалась, в вулканизатах полибутадиена и бутадиен-стирольного каучука — увеличивалась.

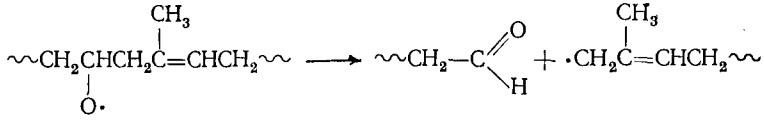
Таблица 14.3. Константы скорости распада узлов и цепей сетки вулканизатов натурального и бутадиен-стирольного каучуков различной структуры при 130 °С на воздухе

Каучук	Характер поперечных связей	Константы скорости распада, $мин^{-1}$	
		цепей $\beta_1 \cdot 10^5$	узлов $\beta_2 \cdot 10^3$
Натуральный	—C—S_x—C—	4,7	2,0
	—C—C—	0,5	0,015
Бутадиен-стирольный (СКСЗО-АРК)	—C—S_x—C—	0,80	0,95
	—C—C—	0,125	0,04

Вторичные процессы стабилизации распавшихся связей зависят от типа поперечных связей и природы макромолекул. Преимущественный распад в вулканизатах *цис*-полиизопрена определяется стабилизацией макрорадикалов по реакциям диспропорционирования

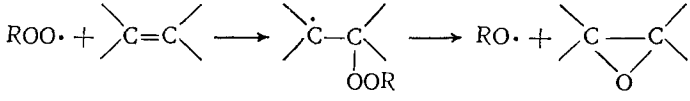


и алкоксирадикалов



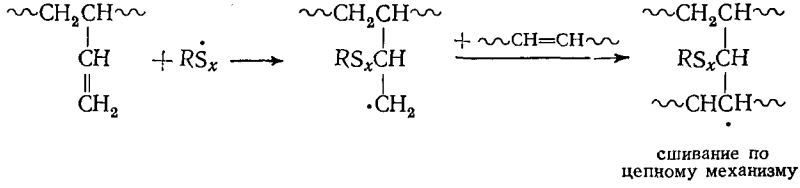
Затраты энергии на разрыв связи С—С в первом случае в значительной степени компенсируются образованием двойной связи, а во втором — образованием карбонильной группы.

В вулканизатах полибутадиена и его сополимеров окислительная цепь развивается преимущественно за счет присоединения пероксирадикалов к двойной связи и последующим образованием эпоксисоединений без разрыва главной цепи:



Реакции присоединения характерны для двойных связей в боковых ответвлениях структуры 1, 2.

Высокая склонность полибутадиена к термополимеризационным процессам выражается в значительном увеличении густоты вулканизационной сетки при термической деструкции в вакууме:



сшивание по цепному механизму

Изменение структуры вулканизатов при старении в поле действия механических сил (утомление под действием многократных деформаций или усталостном износе) происходит более интенсивно, чем при старении в статических условиях. Однако относительное влияние структурных параметров сеток при этом сохраняется. Вулканизаты на основе *цис*-полиизопренов преимущественно деструктурируются, вулканизаты же из полибутадиена и его сополимеров сшиваются. Для серных вулканизатов всех исследованных видов каучука наблюдается общий характер перегруппировки сер-

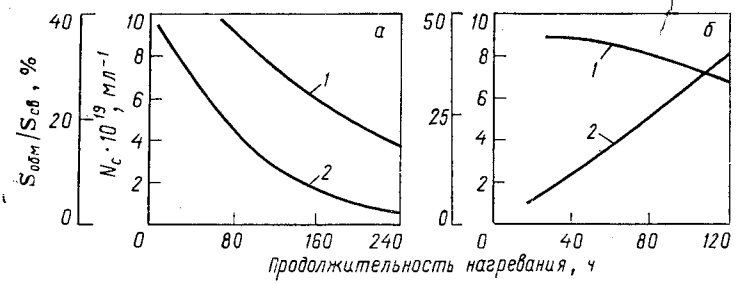


Рис. 14.5. Изменение содержания поперечных связей и обменоспособной серы от продолжительности нагревания полисульфидного вулканизата натурального (*а*, *1* и *2* соответственно) и бутадиен-стирольного (*б*, *2* и *1* соответственно) каучуков при 130 °С.

ных связей в направлении образования более стойких, содержащих меньшее число атомов серы.

Не влияя принципиально на характер термической деструкции серных вулканизатов, динамическое нагружение увеличивает скорость протекающих при этом деструктивных процессов и реакций вторичного сшивания. Константы динамической ползучести (крипа) $K_{кр}$ в зависимости от структуры вулканизационной сетки оказались в 1,5—3 раза выше соответствующих констант химической релаксации напряжения $K_р$. Степень механической активации термического распада поперечных связей определяется структурой вулканизационной сетки. В вулканизатах с С—С связями коэффициент активации $K_а$ — отношение $K_{кр}/K_р$ — равен 1, а в вулканизатах с полисульфидными связями $K_а$ колеблется от 1,5 до 3, увеличиваясь с ростом числа атомов серы в связях. Воздействие динамического фактора не связано непосредственно с реакциями окисления, а проявляется в механической активации термического распада поперечных связей вулканизационной сетки, далее вызывающего развитие окислительных цепей.

Вторичное сшивание проявляется в значительной степени в вулканизатах, содержащих полисульфидные связи (рис. 14.5). Причем на вторичное сшивание влияет также состав стабилизирующей системы.

14.5. СТАБИЛИЗАЦИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ АНТИОКСИДАНТАМИ

Анализ исследований в области стабилизации вулканизатов показывает, что в ряде случаев структура вулканизационной сетки определяет стойкость резин к процессам старения не в меньшей степени, чем вводимые антиоксиданты. Относительная эффективность действия последних также зависит от структуры вулканизата и состава не входящих в сетку ингредиентов и продуктов реакций, развивающихся в процессе вулканизации.

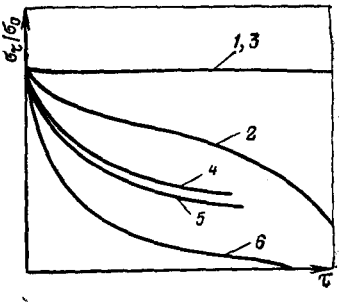


Рис. 14.6. Химическая релаксация напряжения σ_τ/σ_0 пероксидных (*1—3*) и полисульфидных (*4—6*) вулканизатов натурального каучука в вакууме (*1, 4*) и на воздухе (*2, 3, 5, 6*):
3, 5 — в присутствии сильного антиоксиданта.

Влияние структуры поперечных связей отчетливо проявляется в скорости релаксации напряжения вулканизатов, полученных с использованием различных вулканизующих систем (рис. 14.6). Пероксидные вулканизаты обладают высокой стойкостью к термическим воздействиям. В вакууме до температуры 150 °С падение напряжения очень незначительно. На воздухе проявляется типичная деструкция цепей сетки, развивающаяся автокаталитически. Введением сильных антиоксидантов можно повысить стойкость этого вулканизата до значений, наблюдающихся в вакууме.

Вулканизаты с полисульфидными связями характеризуются падением напряжения по экспоненциальной зависимости значительно быстрее, чем пероксидные. Вследствие распада полисульфидных связей имеет место падение напряжения и в вакууме. Вводя сильные антиоксиданты, также можно повысить стойкость сетки к термоокислительным воздействиям, однако предел повышения ее определяется термической стойкостью вулканизационной сетки, т. е. и в этом случае нельзя достичь стабильности, характерной для несерных вулканизатов.

Резина представляет собой многокомпонентную и многофазную систему, свойства которой зависят не только от состава и технологии получения смесей, но и от взаимодействий между компонентами этой системы в процессе ее приготовления в дальнейшей эксплуатации. Поэтому защита резин от старения носит специфический характер и не может быть исчерпана только стабилизацией каучука. Так константа релаксации напряжения на воздухе при 130 °С и растяжении на $E=60\%$ для натурального (НК) и бутадиен-стирольного (СКС-30 АРКМ) каучуков с введением различных ингибиторов меняется следующим образом (в $мин^{-1}$):

	НК	СКС-30АРКМ
Без ингибитора	$16{,}45\cdot10^{-3}$	$9{,}0\cdot10^{-3}$
N-изопропил-N-фенил-*п*-фенилендиамин	$4{,}04\cdot10^{-3}$	$4{,}9\cdot10^{-3}$
Фенотиазин	$5{,}3\cdot10^{-3}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$
Бис(2-гидрокси-5-метил-3-*трет*-бутилфенил)метан	$4{,}2\cdot10^{-3}$	—
Бис(4-гидрокси-2-метил-5-*трет*-бутилфенил) сульфид	$3{,}59\cdot10^{-3}$	$4{,}4\cdot10^{-3}$
Тридодецилфенилфосфат	$9{,}85\cdot10^{-3}$	$3{,}2\cdot10^{-3}$
Тиополифосфат	$7{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$

Примечание. Состав вулканизующей группы (масс. ч): сера — 2,0; сульфенамид Ц — 0,8.

Введение дополнительных ингибиторов в вулканизаты оказывается эффективным, если уже введенные ингибиторы создают со стабилизаторами каучука системы взаимоусиливающего действия. Одним из существенных факторов, влияющих на эффективность защитного действия ингибиторов, является структура вулканизационной сетки.

Увеличение содержания ускорителя и серы в серных вулканизатах ведет само по себе к увеличению стабильности резин к термоокислительным и термохимическим воздействиям, вследствие образования связей меньшей сульфидности. При этом повышается относительная эффективность действия ингибиторов. Так, увеличение содержания сульфенамидом Ц (с 0,8 до 2,0 масс. ч.) снижает константу скорости релаксации в 2,7 раза, в присутствии же диизопропилдитиофосфата цинка константа скорости релаксации снижается в 4,4 раза.

Совместное действие стабилизаторов каучука и вводимых дополнительно ингибиторов может вызывать синергический и антагонистический эффект, что необходимо учитывать при разработке стабилизующих систем для резин.

Таким образом изготовление резин, долговечных в условиях эксплуатации, достигается путем создания вулканизационных сеток, стойких к начальному акту распада связей, и применением стабилизаторов, подавляющих процессы деструкции при вулканизации и при старении.

Эффективность действия антиоксидантов зависит не только от структуры вулканизационной сетки, но и от природы ускорителей вулканизации, поскольку совместное действие ускорителей и антиоксидантов может вызывать как синергический, так и антагонистический эффект.

В процессе стабилизации вулканизатов наибольшее значение имеет гетеросинергизм, обусловливаемый действием ингибиторов, обрывающих цепи (ароматические амины, замещенные фенолы), и серосодержащих соединений, разлагающих гидропероксиды по молекулярному механизму. Такими соединениями являются дитиокарбаматы, тиазолы и их цинковые соли, тиурамы, ксантогенаты, сульфенамиды, которые обычно применяют в серийных вулканизующих системах.

Антагонистический эффект часто наблюдается при применении серосодержащих ускорителей вулканизации с некоторыми вторичными аминами, аминосульфидами и бисфенолами. Антагонизм может иметь место, если компоненты образуют при взаимодействии неактивный комплекс или вследствие передачи водорода от более сильного ингибитора к радикалу более слабого ингибитора.

Снижение эффективности некоторых фенольных антиоксидантов в присутствии серосодержащих ускорителей при окислении каучука при 130 °С происходит в результате реакции рекомбинации радикалов и дополнительного инициирования окисления. Известно, например, что такие ускорители, как сульфенамид Ц и тиу-

рам Д распадаются при температурах выше 100 °С с образованием свободных радикалов (Уск•).

$$Уск + In\bullet \longrightarrow Уск—In$$

$$КаН + Уск\bullet \longrightarrow Ка\bullet + стабильный\ продукт$$

Первая реакция конкурирует с реакцией феноксильного радикала с радикалом ROO• и тем самым понижается эффективность антиоксиданта, а вторая приводит к дополнительному инициированию окисления каучука. В результате антиоксидант расходуется быстрее и индукционный период окисления снижается.

При хранении и эксплуатации резиновых изделий введенный противостаритель претерпевает различные изменения, связанные с его химическими превращениями, а также с физическими потерями вследствие улетучивания или вымывания. Особенно заметны такие потери при эксплуатации резиновых и латексных изделий при повышенных температурах, при контакте с водой или с органическими жидкостями.

Весьма эффективным способом предотвращения физического расхода антиоксидантов является фиксация последних на макромолекулах каучука. В настоящее время фиксированные на цепях антиоксиданты получаются реакцией *п*-нитрозоаминов и *п*-нитрозофенолов, которая может быть осуществлена в процессе синтеза эластомера (таким образом получают модифицированный *цис*-полиизопрен СКИ-3-01), взаимодействием водных дисперсий эластомеров и *п*-нитрозопроизводных, вулканизацией смесей, содержащих *п*-нитрозопроизводные.

Реакция эластомеров с *п*-нитрозоаминами протекает по нитрозогруппе согласно схеме, приведенной на с. 162. В процессе термоокислительного старения эффективность защитного действия присоединенного к цепи *п*-нитрозодифениламина не уступает низкомолекулярному антиоксиданту. Однако защитное действие последнего после экстракции резины снижается почти в 4 раза, в то время как защитное действие фиксированных антиоксидантов после экстракции в ряде случаев даже повышается. Использование фиксированных на цепях антиоксидантов в вулканизатах *цис*-полиизопрена способствует восстановлению подвергшихся деструкции активных цепей сетки и повышению износостойкости полимера.

Вследствие участия радикалов ингибиторов во вторичных механохимических реакциях присутствие низкомолекулярных антиоксидантов приводит к возрастанию интенсивности истирания резины, поскольку взаимодействие радикала ингибитора (In•) с макрорадикалами (R•)

$$R\bullet + In\bullet \longrightarrow R—In$$

снижает вероятность вторичного сшивания. Взаимодействие же макрорадикалов с радикалами фиксированного на цепях антиоксиданта сопровождается образованием трифункционального узла и,

следовательно, восстановлением части эластически активных цепей сетки в соответствии с реакцией

$$\overline{R\cdot + R{-}In\cdot} \longrightarrow R{-}In{-}R$$

Таким образом была установлена принципиальная возможность повышения износостойкости резин применением в их рецептуре фиксируемых стабилизаторов.

Гетерогенность вулканизатов (см. гл. 10—13) влияет на стабильность вулканизатов при старении, а также на эффективность защитного действия антиоксидантов.

Для создания стойких к старению резин представляется перспективным использование приемов структурной стабилизации, в том числе создание микрогетерогенных вулканизатов с определенным уровнем и распределением микрогетерогенных областей.

* * *

Рассмотрение приемов получения эластомеров, их химических реакций, формирования в них сетчатых структур показывает, что эластомеры представляют собой весьма реакционноспособный класс органических полимеров. С одной стороны, это позволяет получать целый ряд ценных продуктов путем химической модификации натурального и синтетических каучуков, расширяя области их применения. С другой стороны, реакционная способность эластомеров остро ставит задачу их стабилизации с целью предотвращения вредного воздействия кислорода воздуха озона, солнечного света и других атмосферных факторов, а также ряда химически агрессивных веществ и сред, сокращающих сроки службы изделий из эластомеров и снижающих их физико-механические свойства. Химия эластомеров открывает, таким образом, широкие перспективы для улучшения эксплуатационных характеристик одного из важнейших классов промышленных полимеров, играющего огромную роль во всех отраслях народного хозяйства.

Задача специалистов по переработке этих материалов и изготовлению из них изделий состоит во многом в том, чтобы повысить качество синтетических эластомеров проведением направленных их химических превращений. В этом заключается одно из важнейших условий интенсификации производства на базе существующих и новых материалов на основе эластомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М.* Общая технология резины. М., Химия, 1978. 528 с.
2. Вулканизация эластомеров. Пер. с англ. А. А. Донцова. М., Химия, 1967. 428 с.
3. *Гуль В. Е., Кулезнев В. Н.* Структура и механические свойства полимеров. М., Высшая школа, 1972. 320 с.
4. *Трилор Л.* Введение в науку о полимерах. Пер. с англ. Н. А. Платэ. М., Мир, 1973. 240 с.

5. *Бартенев Г. М., Вишницкая Л. А.* — Высокомол. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 1324—1330.
6. *Mark J. E.* — Rubb. Chem. Technol., 1975, vol. 48, N 3, p. 495—512.
7. *Dušek K., Prins W.* — Adv. Polymer Sci., 1969, vol. 6, N 1, p. 1—102.
8. *Аскадский А. А.* Деформация полимеров. М., Химия, 1973. 448 с.
9. *Saville B., Watson A. A.* — Rubb. Chem. Technol., 1967, vol. 40, N 1, p. 101—148.
10. *Flory P. J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca. Cornell Univ. Press, 1953. 672 p.
11. *Bristow G. M., Watson W. F.* — Trans. Farad. Soc., 1958, vol. 54, N 7, p. 1567—1579.
12. *Чарлсби А.* Ядерные излучения и полимеры. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1962. 522 с.
13. Пневматические шины. Сб. статей/Под ред. П. Ф. Баденкова, В. Ф. Евстратова, П. И. Захарченко. М., Химия, 1969. 392 с.
14. *Мейсснер Б.* Некоторые соотношения между строением вулканизатов и их свойствами. 3-й Международный симпозиум по резине, Готвальдов, ЧССР, август 1971. Препринт докл.
15. *Гуль В. Е.* Структура и прочность полимеров. М., Химия, 1978. 328 с.
16. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., ВИНИТИ, 1975. Т. 6, 172 с.
17. *Bateman L. e. a.* — In: The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances/Ed. by L. Bateman. London, McLaren a. Sons Ltd., 1963, p. 449—561.
18. *Малышев А. И., Помогайло А. С.* Анализ резин. М., Химия, 1977. 232 с.
19. *Tobolsky A. B., Lyons P. F.* — J. Polymer Sci., 1968, pt A-2, vol. 6, N 8, p. 1561—1566.
20. *Lal J.* — Rubb. Chem. Technol., 1970, vol. 43, N 3, p. 664—686.
21. *Слюсарски Л. К., Михаляк И. К.* Исследования прочности вулканизатов. Международная конференция по каучуку и резине, Киев, 10—14 октября 1978. Препринт докл.
22. *Davies K. M.* The practical consequences of vulcanizate structure changes at high temperatures. Rubbercon-77, Brighton. 16—20.05.1977. Preprint.
23. *Lantenschlaeger F. K.* The structure of accelerated sulphur vulcanizates based on model compound vulcanization. Rubbercon-77, Brighton, 16—20.05.77. Preprint.
24. *Макарова Л. В., Захаров Н. Д.* — Каучук и резина, 1966, № 5, с. 14—18.
25. *Донцов А. А.* Процессы структурирования эластомеров. М., Химия, 1978. 288 с.
26. *Gehman S. D.* — Rubb. Chem. Technol., 1969, vol. 42, N 2, p. 659—660.
27. *Lykin A. S., Sbytov Yu. G., Tunkel I. M.* — Rubb. Chem. Technol., 1972, vol. 45, N 6, p. 1597—1603; *Лыкин А. С. и др.* — Высокомол. соед., 1975, сер. А, т. 17, № 2, с. 318—323.
28. *Morton M., Rubio D. C.* Synthesis and properties of uniform polyisoprene networks. Rubbercon-77, Brighton, 16—20.05.77. Preprint.
29. *Морозов Ю. Л. и др.* Влияние природы и содержания жестких блоков на свойства полибутадиенуретанов. Международная конференция по каучуку и резине, Киев, 10—14 октября 1978. Препринт докл.
30. *Ханель Х., Герке К.* Синтез модельных сеток регулярной структуры из олигобутадиена. Международная конференция по каучуку и резине, Киев, 10—14 октября 1978. Препринт докл.
31. *Хабарова Е. В. и др.* — В кн.: Исследование нового сырья для резиновой промышленности. Труды НИИРП. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1979, вып. 5(12), с. 96—118.
32. *Захаров Н. Д.* Новые типы каучуков и области их практического использования. Ярославль, ЦБТИ, 1962. 190 с.
33. *Eizenberg A.* — Macromolecules, 1970, vol. 3, N 2, p. 147—150.
34. *Зубов П. И., Михеев А. И., Киселев М. Р.* — Коллоид. ж., 1972, т. 34, № 4, с. 614—617; 1973, т. 35, № 5, с. 967—969; 1974, т. 36, № 3, с. 551—552.
35. Усиление эластомеров. Пер. с англ./Под ред. К. А. Печковской. М., Химия, 1968. 483 с.

36. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977, 304 с.
37. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ./Под ред. Ю. К. Годовского. М., Химия, 1979. 440 с.
38. *Dannenberg E. M.* — Rubb. Chem. Technol., 1975, vol. 48, N 3, p. 410—444.
39. *Kraus G.* — Rubb. Chem. Technol., 1978, vol. 51, N 2, p. 297—321.
40. *Lykin A. S., Anfimova E. A., Petrova S. B.* Investigation of vulcanization network structure of carbon black vulcanizates. Rubbercon-77, Brighton, 16—20.05.77. Preprint.
41. *Лялина Н. М. и др.* — В кн.: Релаксационные явления в твердых телах. М., Металлургия, 1968, с. 295.
42. *Бартенев Г. М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., Химия, 1979. 288 с.
43. Block Copolymers/Ed. by D. C. Allport, W. H. Janes. London, Applied Sci. Publ. Ltd., 1973. 620 p.
44. *Лыкин А. С. и др.* — В кн.: Химическая технология. Сер.: Каучук и резина. Ярославль, ЯПИ, 1974, вып. 2, с. 65—73.
45. *Гофманн В.* Вулканизация и вулканизующие агенты. Пер. с нем./Под ред. И. Я. Поддубного. Л., Химия, 1968. 464 с.
46. *Блох Г. А.* Органические ускорители вулканизации каучуков. Л., Химия, 1972. 560 с.
47. *Блох Г. А.* Органические ускорители вулканизации и вулканизующие системы для эластомеров. Л., Химия, 1978. 240 с.
48. *Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичёв В. П.* Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., Химия, 1976. 368 с.
49. Rubber Technology/Ed. by M. Morton. N. Y., Van Nostrand Reinhold Co., 1973. 603 p.
50. *Резниковский М. М., Лукомская А. И.* Механические испытания каучука и резины. М., Химия, 1968. 331 с.
51. *Скотт Дж. Р.* Физические испытания каучука и резины. Пер. с англ./Под ред. М. М. Резниковского и Л. С. Присса. М., Химия, 1968. 315 с.
52. *Sheele W.* — Rubb. Chem. Technol., 1961, vol. 34, N 5, p. 1306—1401; 1970, vol. 43, N 3, p. 588—604.
53. *Тарасова З. Н. и др.* — Каучук и резина, 1977, № 6, с. 18—23.
54. *Ходжаева И. Д. и др.* — Коллоид. ж., 1979, т. 41, № 2, с. 315—319.
55. *Loan L. D.* — Rubb. Chem. Technol., 1967, vol. 40, N 1, p. 149—176.
56. *Lenas J. P.* — Industr. Eng. Chem., Prod. Res. Devel., 1963, vol. 2, N 3, p. 202—208.
57. *Кавун Е. Н., Шершнев В. А., Догадкин Б. А.* — Коллоид. ж., 1971, т. 33, № 4, с. 562—567; 1973, т. 35, № 2, с. 271—275; Каучук и резина, 1969, № 6, с. 14—16; *Догадкин Б. А., Шершнев В. А.* — Коллоид. ж., 1958, т. 20, № 1, с. 124—127.
58. *Донцов А. А., Тарасова З. Н., Шершнев В. А.* — Коллоид. ж., 1973, т. 35, № 2, с. 211—225.
59. *Otoca E. P.* — J. Macromol. Sci., 1971, pt C, vol. 5, N 2, p. 275—294.
60. *Догадкин Б. А., Анфимов Б. Н.* — Коллоид. ж., 1969, т. 31, № 4, с. 502—507; 1970, т. 32, № 2, с. 207—212.
61. *Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н.* Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М., Химия, 1980. 264 с.
62. *Banerjee S. e. a.* — Rubb. Chem. Technol., 1969, vol. 42, N 3, p. 744—758; 1974, vol. 47, N 2, p. 267—281.
63. *Shipman G. G., Golub M. A.* — J. Polymer Sci., 1962, vol. 58, N 6, p. 1063—1072.
64. *Kruze J.* — Rubb. Chem. Technol., 1973, vol. 46, N 3, p. 653—785.
65. *Campbell R. H., Wise R. W.* — Rubb. Chem. Technol., 1964, vol. 37, N 3, p. 635—649, 650—667.
66. *Догадкин Б. А., Туторский И. А.* — ДАН СССР, 1957, т. 112, № 3, с. 449—452; Коллоид. ж., 1958, т. 20, № 3, с. 279—287.

67. *Тарасова З. Н. и др.* — Каучук и резина, 1973, № 2, с. 8—11; Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1973, т. 3, вып. 2, с. 137—141.
68. *Догадкин Б. А., Павлов Н. Н.* — Высокомол. соед., 1962, т. 4, № 1, с. 52—62.
69. *Беляцкая О. Н. и др.* — Высокомол. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 498—504; 1963, т. 5, № 1, с. 161—170.
70. *Trivette C. D., Morita E., Maender O. W.* — Rubb. Chem. Technol., 1977, vol. 50, N 3, p. 570—600.
71. *Лякина С. П. и др.* — Высокомол. соед., 1973, сер. А, т. 15, № 12, с. 2773—2781; Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1975, т. 18, № 7, с. 1152—1155; Каучук и резина, 1976, № 6, с. 15—18.
72. *Кашина А. А., Догадкин Б. А., Добромыслова А. В.* — Высокомол. соед., 1972, сер. А, т. 14, № 2, с. 278—286.
73. *Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В.* Полиэфиракрилаты. М., Наука, 1967. 372 с.
74. *Курносова Н. В., Кавун С. М., Тарасова З. Н.* — Каучук и резина, 1976, № 6, с. 25—27; Коллоид. ж., 1975, т. 37, № 6, с. 1174—1178.
75. *Донцов А. А. и др.* — Каучук и резина, 1968, № 2, с. 19—22; Высокомол. соед., 1974, сер. А, т. 16, № 7, с. 1498—1504.
76. *Тарасова З. Н. и др.* — Химия высоких энергий, 1969, т. 3, № 3, с. 427—433.
77. *Tawney P. O. e. a.* — J. Appl. Polymer Sci., 1964, vol. 8, N 9, p. 2281—2293.
78. *Нудельман З. Н., Бутягина Н. Д.* — Каучук и резина, 1970, № 6, с. 7—10.
79. *Шершнев В. А. и др.* — Высокомол. соед., 1972, сер. Б, т. 14, № 1, с. 8—11; в кн.: Труды Юбилейной конференции МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1970. М., МИТХТ, 1972, с. 178—179; Каучук и резина, 1972, № 4, с. 20—22.
80. *Glazer J., Schulman J.* — J. Polymer Sci., 1954, vol. 14, N 1, p. 169.
81. *Тарасова З. Н. и др.* — Высокомол. соед., 1962, т. 4, № 8, с. 1204—1209.
82. *Сиднев В. А., Шершнев В. А., Догадкин Б. А.* — Каучук и резина, 1966, № 2, с. 15—18; 1967, № 3, с. 17—20; Производство шин, РТИ и АТИ, 1967, № 2, с. 4—7.
83. *Wei P., Rehner J.* — Rubb. Chem. Technol., 1962, vol. 35, N 1, p. 133; N 4, p. 1091—1100; *Wei P., Serniuk J., Rehner J.* — Pubb. Chem. Technol., 1966, vol. 39, N 4, p. 1094—1104; *Furukawa J. e. a.* — J. Soc. Rubb. Industr., Jap., 1963, vol. 36, N 7, p. 601; N 8, p. 697—704.
84. *Эпштейн В. Г. и др.* — Каучук и резина, 1967, № 10, с. 31—34; *Захаров Н. Д., Мигулина Н. Н., Чеканова А. А.* — В кн.: Химическая технология. Сер.: Каучук и резина, Ярославль, ЯПИ, 1974, вып. 2, с. 36—39.
85. *Соколова Л. В., Шершнев В. А., Судзиловская Т. Н.* — Высокомол. соед., 1977, сер. Б, т. 19, № 3, с. 189—192; *Судзиловская Т. Н., Шершнев В. А., Шапиро Ю. Е.* — Коллоид. ж., 1977, т. 39, № 4, с. 816—819.
86. *Шершнев В. А., Соколова Л. В.* — Каучук и резина, 1979, № 4, с. 13—16; *Судзиловская Т. Н., Шершнев В. А.* — Высокомол. соед., 1977, сер. А, т. 19, № 10, с. 2264—2268.
87. *Гончарова Л. Т., Фомина В. А., Шварц А. Г.* — Производство шин, РТИ и АТИ, 1975, № 9, с. 1—3.
88. *Шварц А. Г., Каменский Б. З.* — Каучук и резина, 1963, № 2, с. 8; *Ронкин Г. М., Левитин И. А., Шварц А. Г.* — Каучук и резина, 1964, № 4, с. 15—19.
89. *Сапронов В. А. и др.* — Каучук и резина, 1965, № 2, с. 2—7.
90. *Бугров В. П., Пащенко Н. М., Копылов Е. П.* — Высокомол. соед., 1969, сер. А, т. 11, № 8, с. 1742; *Никитин Ю. Н., Эпштейн В. Г., Поляк М. А.* — Высокомол. соед., 1970, сер. Б, т. 12, № 12, с. 882—885.
91. *Шершнев В. А., Гинзбург Л. В., Догадкин Б. А.* — Каучук и резина, 1963, № 5, с. 20—23.
92. *Гинзбург Л. В. и др.* — Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 1, с. 55—62.
93. *Шварц А. Г. и др.* — Каучук и резина, 1968, № 3, с. 6—9; Высокомол. соед., 1970, сер. Б, т. 12, № 1, с. 3—5.
94. *Гинзбург Л. В. и др.* — Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 2, с. 357—360.

95. *Гинзбург Л. В., Шершнев В. А., Догадкин Б. А.* — ДАН СССР, 1963, т. 152, № 2, с. 335—338.
96. *Giller A.* — Gummi u. Asbest, Kunststoffe, 1965, Bd 18, N 11—12, S. 1304—1320, 1422—1448; Kautschuk u. Gummi, 1961, Bd 14, N 7, S. 201—207; Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe, 1966, Bd 19, N 14, S. 188—197.
97. *Шершнев В. А., Шварц А. Г., Беседина Л. И.* — Производство шин, РТИ и АТИ, 1973, № 3, с. 11—13.
98. *Донцов А. А., Тургумбаева Р. Х., Щербина И. В.* Исследование вулканизации эластомеров производными азодикарбоновой кислоты. Международная конференция по каучуку и резине, Киев, 10—14 октября 1978. Препринт докл.; Каучук и резина, 1975, № 12, с. 10—12.
99. *Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П.* Хлорированные полимеры. М., Химия, 1979. 232 с.
100. *Захаров Н. Д.* Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. М., Химия, 1978. 272 с.
101. *Шмарлин В. С. и др.* Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 80 с.
102. *Tongerloo A. van, Vukov R.* — In: Proceedings of the International Rubber Conference-1979, Venice, 1979, p. 70—79.
103. *Захаров Н. Д.* — В кн.: Современные достижения в области физико-химии латексов, структуры вулканизатов и технологии переработки латексов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971, с. 111—181.
104. *Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н.* Фторкаучуки и резины на их основе. М., Химия, 1966. 235 с.
105. *Schmiegel W. W.* — Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe, 1978, Bd 31, N 3, S. 137—148.
106. *Лаврова Л. Н. и др.* — Каучук и резина, 1980, № 11, с. 22—24.
107. *Нудельман З. Н. и др.* — Каучук и резина, 1980, № 8, с. 20—21.
108. Пат. 4035565, 1977 г.; 4115481, 1978 г. (США).
109. Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1972. Т. 1, 1224 с.
110. *Берлин А. А. и др.* — Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 10, с. 1839—1847.
111. *Захаров Н. Д. и др.* — Каучук и резина, 1966, № 5, с. 14—16.
112. Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова. Л., Химия, 1976. 752 с.
113. *Френкель Р. Ш., Ерохина З. А., Сокол М. В.* Бессерная вулканизация каучуков. Тем. обзор. Сер.: Производство шин, АТИ и РТИ. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 58 с.
114. *Захаров Н. Д., Кузнецова В. А.* — Высокомол. соед., 1968, сер. А, т. 10, № 2, с. 331—338.
115. *Петров Г. Н. и др.* Синтез и применение эластомеров на основе углеводородных олигомеров с концевыми функциональными группами. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 66 с.
116. *Петров Г. Н., Кофман Л. С.* Успехи в области синтеза олигомерных эластогенов и резин на их основе. Международная конференция по каучуку и резине, Киев, 10—14 октября 1978. Препринт докл.
117. *Соболев В. М., Бородина И. В.* Промышленные синтетические каучуки. М., Химия, 1977. 392 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Агенты вулканизации 163, 209 сл., 223 сл., 226 сл., 245 сл., 302 сл., 311 сл.
  действительные 278 сл., 293 сл.
  пероксидные 227 сл.
  серные 223 сл., 228
  солевые 228
Адгезивы 183
Акрилатный каучук 120 сл.
Акрилонитрил 34 сл., 52, 67, 79, 113, 161
Альдегидамины 274
Альпекс 190
Анионная полимеризация 49 сл., 52 сл., 68
Антагонистический эффект 360
Антиоксиданты (Стабилизаторы) 31, 99 сл., 163, 196 сл., 352 сл., 358 сл.
Атактическая структура 63 сл., 102

Белки 14, 19 сл., 23, 25
Бензоилпероксид 36 сл., 48, 248 сл.
Бензохинон 42
Бики уравнение 232
1,4-Бис(*трет*-бутилперокси)-1,1,4,4-тетраметилбутан 248
Блочная полимеризация 101, 106
Бразильская гевея 9, 14 сл., 17
2-Бромбутадиен-1,3 39
Бутадиен 34 сл., 38 сл., 41, 52, 60, 62, 67, 76 сл., 83
Бутадиен-винилпиридиновый каучук 114 сл., 269 сл.
Бутадиеновый каучук 63, 95
цис-Бутадиеновый каучук 50, 63, 95, 103 сл.
Бутадиен-нитрильный каучук (СКН) 64 сл., 68, 95, 97, 113 сл.
Бутадиен-стирольный каучук 48, 68, 78, 95, 97, 104 сл., 111 сл., 260
Бутадиен-α-метилстирольный каучук 95
Бутилкаучук 50, 65, 68, 79, 95, 104 сл., 115 сл.
трет-Бутилпероксид 248
Блок-сополимеры 75 сл., 79
  получение 76 сл.

Вальцевание 77 сл.
Виниловые (этиленовые) производные 34 сл., 68
Винилцианид см. Акрилонитрил
Волокнообразующие полимеры (Волокна) 7 сл., 80
Время релаксации 85 сл., 94 сл., 239
Вулканизаты 101 сл., 209 сл.
  металлоксидные 230
  наполненные 105
  ненаполненные 105
  свойства 104 сл., 209 сл.
  — механические 222 сл.
  солевые 254 сл.
  стабилизация 346 сл.
  старение 346 сл.
  структура сетки 222 сл.
Вулканизующие серноускорительные системы 209 сл., 277
Вулканизационная структура 278 сл.
Вулканизация 8, 12, 32 сл., 86, 137
  агенты см. Агенты вулканизации
  по аминогруппам 337 сл.
  галогеналкилами 269 сл.
  по галогенсодержащим группам 323 сл.
  дибензтиазолилдисульфидом 260 сл.
  дитиоморфолином 262 сл.
  замедлители 297 сл.
  изменение свойств 211 сл.
  ингибиторы 359 сл.
  индукционный период 241
  по карбоксильным группам 340 сл.
  кинетика 241 сл., 275 сл., 286
  методы 210 сл.
  несерная см. Несерная вулканизация
  низмолекулярных каучуков 344 сл.

Вулканизация
по нитрильным группам 343 сл.
оптимум 186, 241 сл., 285
органическими дисульфидами 260 сл.
пероксидами 224, 247 сл.
плато 242
преждевременная см. Подвулканизация
реверсия (Перевулканизация) 241, 265, 284, 292, 313
серная см. Серная вулканизация
скорость 242 сл., 273 сл.
солями непредельных кислот 254 сл.
тиурамная 264 сл.
ускорители 12, 23, 32 сл.
формирование структуры 241 сл.
по функциональным группам 322 сл.
по хлорсульфоновым группам 323 сл.
эластомеров 209 сл.
Высокоэластическое состояние 81
Вязкотекучее состояние 81, 142
Вязкоупругость 89 сл.

Галогенирование эластомеров 165 сл.
Гевеяплас 32, 79, 182 сл.
Гель 70
Гель-каучук 19, 29
Гель-фракция 151, 219 сл.
Гель-эффект 41
Гетеролитический разрыв 36, 49, 55
Гетеросинергизм 360
Гибкость макромолекул цепи 82, 84 сл., 86, 89, 92, 141
Гидридный перенос 55, 62
Гидрированный каучук 180
Гидрирование эластомеров 180 сл.
Гидропероксид изопропилбензола (Гипериз) 36 сл.
Гидропероксид кумола 158
Гистерезис (Запаздывание) 91
Гистерезисные потери 91 сл., 211, 239
Глобулы 100
Глубина превращения мономера 73
Гомолитический разрыв 36, 312
Гомополимеры 64, 76, 79, 94
— гетероцепные 94
Графитация 235
Гуттаперча 28, 181, 184
Гуанидины 274
Гутта — Смоллвуда уравнение 231 сл.

Дегидрополиконденсация 71
Действие
брома 165 сл.
иода и фтора 172
световой энергии 151 сл.
ультразвука 150 сл.
хлора 168 сл.
Денатурация 23
Деструкция 142, 154 сл., 158 сл., 285, 346, 348 сл., 355
Деформация 89, 213 сл.
высокоэластическая обратимая 7 сл., 85, 87, 89
остаточная 91, 211
полимера 81
эластомеров 88
Дибензтиазолилдисульфид 260 сл., 289 сл.
Диены 34 сл., 45, 55
Диизопропенил (2,3-Диметилбутадиен-1,3) 35
Диизопропилксантогенатдисульфид (Дипроксид) 43 сл.
п-Ди (*трет*-бутилпероксиизопропил) бензол 248
2,3-Диметилбутадиен-1,3 (Диизопропенил) 35, 39
Диметилсилоксановый каучук 123
Динамическая выносливость (работоспособность) вулканизатов 239 сл., 346
Динитрил азобисизомасляной кислоты 36 сл.
Диоксан 53 сл.
Дипроксид (Диизопропилксантогенатдисульфид) 43 сл.
Диссипация (рассеяние) энергии 235
Дитиоамины 260
Дитиокарбаматы 274, 295
Дитиоморфолин 292 сл.
Дифенилгуанидин 274, 296
2,3-Дихлорбутадиен-1,3 39
трет-Додецилмеркаптан 43 сл.

Замедлители
полимеризации 42, 45 сл.
подвулканизации 297 сл.
Золь-каучук 19, 29
Золь-фракция 219 сл., 228, 237

Изобутилен 34 сл., 50
Изомеризация 183 сл.
син-анти-Изомеризация 62
цис-транс-Изомеризация 183 сл., 223, 261
Изопрен (2-Метилбутадиен-1,3) 9 сл., 25 сл., 35, 39, 50 сл., 76, 83
Изопреновый каучук 49 сл., 95, 97, 106 сл.

цис-Изопреновый каучук 16, 95, 104 сл., 108
Изопрена полимеры 55
Изотактическая структура 63 сл., 102
Ингибиторы
вулканизации 359 сл.
окисления 29, 194 сл.
полимеризации 41 сл., 45 сл., 99
Инициаторы полимеризации 36 сл., 49 сл., 53 сл., 68, 77 сл., 97, 99, 108 сл.
Инициирование
полимеризации 34, 36 сл., 48, 65
сополимеризации 65
Интервал высокоэластичности 81 сл.
Ионизирующие излучения 77 сл.
Ионная (каталитическая) полимеризация 49 сл., 68, 95
Ионно-координационная полимеризация 49, 55 сл.

Каландрование 209
Карбоксилатный каучук 114 сл., 230
Катализаторы
окисления 194 сл.
полимеризации 50 сл., 55, 58 сл., 63, 76 сл.
Циглера — Натта 55, 63, 103, 107, 181
Каталитическая полимеризация см. Ионная полимеризация
Катионная полимеризация 50 сл.
Каучук 8 сл., 104 сл.
акрилатный 120 сл.
бутадиен-винилпиридиновый 114 сл., 269 сл.
бутадиен-нитрильный 64 сл., 68, 95, 97, 113 сл.
бутадиен-α-метилстирольный 95
бутадиен-стирольный 44, 68, 78, 95, 97 сл., 111 сл., 260
бутадиеновый 63, 95
цис-бутадиеновый 50, 63, 95, 103 сл.
виды 264
гидрированный 180
диметилсилоксановый 123
изопреновый 16, 49 сл., 95, 97, 104 сл., 108
карбоксилатный 114 сл., 230
назначения общего 11, 33, 95, 108
— специального 11, 95
натрийбутадиеновый 10, 106
натуральный см. Натуральный каучук
Каучук
низкомолекулярный 344 сл.
низкотемпературный 48
полисульфидный (Тиокол) 71, 75, 94 сл., 128 сл.
пропиленоксидный 127
регулярного строения 102
силоксановый 11, 75, 94 сл., 121 сл., 200
синтетический см. Синтетический каучук
стереорегулярный 11, 94
типы 277
фторсилоксановый 124
хлоропреновый 10, 95, 100
эмульсионный 10
эпихлоргидриновый 127 сл.
эпоксидный 94, 127 сл.
этиленпропиленовый 50, 95, 97, 104 сл., 116 сл.
Кинетика
вулканизации 241 сл.
гидрохлорирования 172 сл.
окисления 195 сл.
поглощения кислорода 347, 349, 351
полимеризации 45 сл.
поликонденсации 71 сл.
термодеструкции 144
циклизации 188 сл.
Коагуляция латекса 21 сл., 30 сл., 100, 182
Кок-сагыз 16
Консервирование латекса 22 сл.
Консервирующие средства 22 сл.
Константа
поликонденсации равновесная 71
релаксации 359
скорости распада узлов и цепей сетки 356
— релаксации 356
сополимеризации 66 сл.
эластичности 216 сл.
Конформации макромолекул 83 сл., 90
Концентрирование латекса 23 сл.
выпариванием 23 сл.
отстаиванием 24
центрифугированием 23 сл.
электродекантацией и фильтрованием 24
Коэффициент сшивания 219 сл.
Кристаллизация 28 сл., 82, 88, 110, 185
Креп светлый 29 сл.
Крепы 31 сл.
Кросс-полимеризация 252, 261, 269
Ксантогенаты 274
Кумилпероксид 248 сл.

Латекс 8 сл., 14 сл., 30, 79
вязкость 20 сл.
заряд глобул 21
коагуляция 21 сл., 30 сл.
консервирование 22 сл.
концентрирование 23 сл.
натуральный 18 сл.
поверхностное натяжение 21
свойства 20 сл.
— концентрированных 24
— тиксотропные 21
синтетический 100
состав 18 сл.
Левулиновая кислота 26
Левулиновый альдегид 26

Маллинза уравнение 233
Маллинза — Патрикеева Эффект 234
Метод золь — гель анализа 221 сл.
Межполимер 78
Меркаптобензтиазол 275, 292 сл.
Метакрилат магния 254 сл.
Метакриловая кислота 35, 67, 340
2-Метилбутадиен-1,3 (Изопрен) 35
Метилметакрилат 52, 78 сл.
α-Метилстирол 35
Методы вулканизации 210 сл.
Механизм
окисления эластомеров 191 сл.
полимеризации 33 сл.
скольжения цепей 234 сл.
Механодеструкция 148 сл.
Механохимическая деструкция 178
Механохимические реакции 147 сл.
Микрогель 45
Мицеллы 98 сл., 140, 285 сл.
Модификация эластомеров 79 сл., 108, 159 сл., 172, 182 сл.
Модифицированные полимеры 79 сл.
Модуль
внутреннего трения 289
вулканизата 241
динамический 239, 270
равновесный 217
сдвига 213 сл., 217
упругости 232 сл.
эластичности 87 сл., 211, 271
Молекулярная масса 29 сл., 73, 82, 93, 101 сл., 150, 213 сл.
регуляторы 42 сл., 48, 99, 108 сл.
среднемассовая 30
среднечисловая 29 сл.
средняя 29 сл., 43, 47, 49, 53, 74
Молекулярно-массовое распределение (ММР) 29 сл., 49, 53, 63, 72 сл., 82, 93 сл., 101 сл., 219, 227
Мономеры полимеризации 39
Муни — Ривлина уравнение 216 сл.

Набухание каучука 236 сл.
Надмолекулярные образования 136, 140
Напряжение сдвига 21
Натрийбутадиеновый каучук 10, 106
Натуральный каучук (НК) 11, 14 сл., 95, 104 сл.
деструкция 355
— термическая 142 сл.
кристаллизация 28 сл., 82, 88, 110
молекулярная масса 29 сл.
молекулярно-массовое распределение 29 сл.
образование в растении 16 сл.
окисление кислородом 29
полимер изопрена 25 сл.
получение 14 сл.
свойства 14 сл., 149 сл.
сорта 30 сл.
стереоизомер 28 сл.
строение молекулярное 24 сл.
цис-1,4-структуры 27
технический 30 сл.
типы 30 сл.
шинный 32
Низкомолекулярный каучук 344 сл.
Низкотемпературный каучук 48
Некаль 98
Некаучуковые вещества 19 сл., 32
Несерная вулканизация 302 сл.
азо- и диазосоединениями 315 сл.
алкилфенолоформальдегидными олигомерами 311 сл.
виниловыми соединениями 305 сл.
галогенсодержащими соединениями 307 сл.
гидроборанами и гидроорганосилоксанами 319 сл.
дитиолами и бистиолами 318 сл.
дифункциональными соединениями 317 сл.
малеиновым ангидридом 306 сл.
непредельными соединениями 302 сл.
нитрозосоединениями 317 сл.
радиационное 321 сл.
хлоридом серы 307
холодная 307
Нитрозан К 162 сл.

Обрыв цепи 41 сл., 55, 57, 62
Озонирования метод 25 сл.
Окисление натурального каучука 29
Окисление эластомеров 191 сл., 353 сл.
под действием оксида азота 204 сл.
ингибиторы 194 сл.
катализаторы 194 сл.

Окисление эластомеров
кинетика 192 сл.
кислородом 192 сл.
озоном 202 сл.
пероксидами 202 сл.
Окислительная деструкция 150, 179 сл., 190, 355
Оксид цинка 244 сл., 266, 273, 286
Олигоэфиракрилаты 303 сл.
Оптимум вулканизации 186, 241 сл., 285

Передача цепи 42 сл.
Перевулканизация (Реверсия) 241, 265, 284, 292, 313
Пероксиды 202 сл., 247 сл.
Пероксидная вулканизация 247 сл.
Пиперилен 39
Пластикация 9, 29, 44, 78 сл., 160, 209
Пластификаторы 352
Плато вулканизации 242
Пленкообразующие полимеры 7 сл.
Плиоформ 190
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) 285 сл.
Подвулканизация (Подгорание) 241, 297 сл.
Полиалкиленгликоли 71
Поли-*п*-бензамид 86
Полибутадиен 10 сл., 41, 48, 59 сл., 83, 85, 94, 103 сл., 138, 181, 253, 356
Поливинилхлорид 86
Полидиметилсилоксан 86, 121 сл.
Полиизобутилен 86
Полиизопрен 10, 12, 28 сл., 41, 59, 80, 83, 85, 102, 106 сл., 138
Поликонденсация 34, 68 сл.
кинетика 71 сл.
линейная 69 сл.
неравновесная 70 сл.
равновесная 70 сл.
трехмерная 70
Полимеризация 34 сл.
анионная 49 сл., 52 сл., 68 сл.
блочная 101, 106
влияние температуры 47 сл.
замедлители 42, 45 сл.
изопрена 25 сл.
ингибиторы 41 сл., 45 сл., 99
инициаторы 36 сл., 49 сл., 53 сл., 68, 77 сл., 97 сл., 108
инициирование 34, 36 сл., 48, 65
ионная (Каталитическая) 49 сл., 68, 95
ионно-координационная 49 сл., 55 сл.
катализаторы 50 сл., 55, 58 сл., 63, 76 сл.
Полимеризация
катионная 49 сл.
кинетика 43, 45 сл.
механизм 33 сл.
обрыв цепи 34, 41 сл.
передача цепи 42 сл.
привитая 78 сл.
продукты 94 сл.
радикальная 36 сл., 50 сл., 67 сл., 97 сл.
разветвление цепи 44 сл.
в растворе 95 сл.
растворители 96
рост цепи 34, 39 сл., 43 сл., 45
скорость 39, 46 сл., 52
совместная см. Сополимеризация
стационарный период 46 сл.
цепная 34
эмульсионная 10, 36, 43, 95, 97 сл., 108
Полимеры
аморфные 89
бутадиена 94
волокнообразующие 7, 80
изопрена 83, 94
линейные 69, 76, 83
модифицированные 75 сл.
пленкообразующие 7 сл.
разветвленные 76
хлоропрена 94
Полиметилметакрилат 86
Полипропилен 55
Полирекомбинация 71
Полисилоксаны 71
Полистирол 86
Полисульфидный каучук (Тиокол) 71, 75, 94 сл., 128 сл.
Полиуретаны 69 сл., 71, 75, 125 сл.
Полихлоропрен 41, 108 сл., 138, 322
Полиэтилен 79, 82 сл., 86
Получение синтетических каучуков 93 сл.
Преждевременная вулканизация см. Подвулканизация
Привитой сополимер 76 сл., 78 сл.
Применение каучуков 10, 108, 110, 112 сл., 120 сл., 124, 127 сл., 129 сл., 182
Принцип Флори 72
Пропиленоксидный каучук 127
Пространственно-сшитые структуры 148 сл.
Прочность 101 сл., 222 сл.

Работоспособность (динамическая выносливость) вулканизатов 239 сл., 346
Радиационная вулканизация 321 сл.
Радиационно-химический выход 155

Радикальная полимеризация 36 сл., 50 сл., 67 сл., 97 сл.
Разветвление цепи 44 сл., 62 сл.
Разветвленные структуры 93, 148 сл.
Развитие полимерной цепи 50
Рассеяние (диссипация) энергии 235
Реакции
с аминосоединениями 164 сл.
внутримолекулярные 136 сл., 246
диспропорционирования 41 сл., 46 сл., 51, 85, 194
межмолекулярные 137
модификации 79 сл.
полимераналогичные 136, 244
присоединения 176
транс-присоединения 169, 172
рекомбинации 41 сл., 46 сл., 51, 77, 194
эластомеров 135 сл.
— *с* бромом 165 сл.
— *с* галогенводородами 172 сл.
— галогенирования 165 сл.
— гидрирования 180 сл.
— *с* глиоксалем 175 сл.
— замещения 157 сл.
— изомеризации 183 сл.
— *с* иодом 172
— *с* малеиновым ангидридом 176 сл.
— механохимические 147 сл., 178
— *с* надкислотами 179 сл.
— *с* нитрилами 160 сл.
— *с* нитрозосоединениями 162 сл.
— *с* озоном 202 сл.
— окисления 191 сл.
— полимераналогичные 136
— присоединения 157 сл., 176 сл.
— *с* соединениями азотсодержащими 160 сл.
— — серосодержащими 157 сл.
— сополимеризации привитой 182 сл.
— *с* формальдегидом 175 сл.
— *с* фторидом водорода 174 сл.
— *с* фтором 172
— *с* хлоридом водорода 172 сл.
— *с* хлорноватистой кислотой 179 сл.
— *с* хлором 168 сл.
— циклизации 183 сл., 186 сл.
— *с* эфирами азодикарбоновой кислоты 160 сл.
этерификации 69
Реверсия (Перевулканизация) 241, 265, 284, 292, 313
Регуляторы молекулярной массы 42 сл., 48, 99, 108 сл.
Резины 8, 33, 103 сл., 148, 240, 359
ненаполненные 179, 212
Резотропин 164
Релаксация напряжения 225
Релаксационная спектрометрия 92
Ронгалит 38
Рост цепи 45, 51, 53 сл., 55, 71

Свойства
вулканизатов 209 сл., 222 сл., 305
изменение при вулканизации 211 сл.
латекса 20 сл.
механические эластомеров 80 сл., 92, 222 сл.
мономеров 35 сл.
прочностные 92 сл.
релаксационные 89, 92
синтетического каучука 93 сл., 101 сл., 103 сл.
эластомеров физические 80 сл.
Сегмент макромолекулы 84
Серная вулканизация 32 сл., 159, 186, 223 сл., 243, 272 сл.
кинетика 286
механизм 273 сл., 289 сл.
стадии 278 сл.
типы структур 283
без ускорителей 300 сл.
ускорители 273 сл.
Серные вулканизующие системы
с аминными ускорителями 295 сл.
с дибензтиазолилдисульфидом 289 сл.
с дитиокарбаматами металлов 295
с комбинированными ускорителями 296 сл.
с меркаптобензтиазолом 292 сл.
с сульфенамидами 290 сл.
Серум 20 сл., 22 сл., 32
Силоксановый каучук 11, 75, 94 сл., 121 сл., 200
Синдиотактическая структура 63 сл., 102
Синергизм 196
Синергетический эффект 360
Синтекс 190
Синтетический каучук 9 сл., 95
виды 103 сл.
классификация 94 сл.
полимеризация 36 сл.
получение 33 сл., 93 сл.
свойства 93 сл., 101 сл.
строение 101 сл.
Сквален 27 сл.
Скорость
вулканизации 242, 273 сл.
полимеризации 46 сл., 52
Скорчинг см. Подвулканизация
Смокед-шитс 30 сл.
Совместная полимеризация см. Сополимеризация

Солюбилизация 99, 287
Сополимеризация 64 сл., 76
привитая 182 сл.
Сополимеры 64 сл., 182 сл.
бутадиена и акрилонитрила 64 сл.
гетероцепные 94
диенов с виниловыми углеводородами 94
привитые 75 сл., 303 сл.
Сопротивление разрушению 92
Спектр времени релаксации 92
Стабилизация вулканизатов 346 сл., 358 сл.
Стабилизаторы см. Антиоксиданты
Старение вулканизатов 346 сл.
— влияние ускорителей 350 сл.
— ингредиентов 351 сл.
стойкость 346 сл.
структурные изменения 354 сл.
Старение резин 12, 183
— эластомеров 147, 160, 191 сл., 203
Стационарный период полимеризации 46 сл.
Стеклообразное состояние 81
Степень
вулканизации 211 сл.
изомеризации 184 сл.
набухания объемная равновесная 218
поликонденсации 72
полимеризации 47 сл., 51, 93
сшивания 217, 220, 223, 243 сл.
цикличности 189
Стереоизомеры 63 сл., 82
Стереоблок-полимеры 63
Стереорегулярный каучук 11, 94
Стереорегулярные полимеры 49, 55 сл., 63 сл.
Стирол 34 сл., 40, 67, 76, 79, 178 сл., 183
Стойкость при старении 346 сл.
Стопперы 99
Структура
атактическая 63 сл., 102
вулканизационной сетки 273 сл., 346 сл., 355
изотактическая 63 сл., 102
каучука 93 сл.
полимеров 54
сетки вулканизата 212 сл., 222 сл.
синдиотактическая 63 сл.
Структурные изменения 200 сл., 147, 150 сл., 155 сл., 158 сл., 212
при старении 354 сл.
Сульфенамиды 275, 290 сл.
сульфенамид М 275, 291
сульфенамид Ц 275
Сшивание 8, 12, 70, 93, 152, 154, 209
поперечные 241 сл.
Сшивки (поперечные связи) 87, 213 сл.

Тангенс угла механических потерь 237 сл.
Тау-сагыз 16
Теломеры 44
Теломеризация 44
Температура
полимеризации 47 сл., 110
стеклования 81, 238
текучести 81
Теория высокоэластичности 213 сл.
Термическая деструкция 142, 355
Термоокислительная деструкция 348 сл.
Термопрен 190
Термоэластопласт 77, 94, 130 сл., 237 сл.
Тетрагидрофуран 53 сл.
Тетрагидрофурановый каучук 128
Тетраметилтиурамдисульфид 264 сл.
Тетранитрометан 42
Тетраэтилтиурамдисульфид 108 сл.
Технический углерод 352 сл.
Течение каучука 8, 87, 89 сл., 231
Тиазолы 275
Тиоколы см. Полисульфидный каучук
Тиурамдисульфиды 260, 262 сл.
Тиурамная вулканизация 264 сл.
Тиурамы 274
Тринитробензол 42

Ультразвуковые колебания 77 сл.
Упругость гуковская 89
Уретановые каучуки 84 сл., 124 сл.
Уретановые эластомеры 11, 124 сл.
Ускорители вулканизации 12, 23, 32 сл., 243, 360 сл.
серной 269 сл., 273 сл.
Утомление резин 12, 190

Фенолоформальдегидные смолы 71
Ферменты 17, 22, 25
Физические состояния полимеров 81 сл., 90
Флокуляция 32
Флори — Ренера уравнение 218
Формирование вулканизационной структуры 241 сл., 278 сл.
Фотохимическая деструкция 151 сл.
Фриделя — Крафтса катализаторы 50, 167
Фторкаучук 95, 117 сл., 200
Фторсилоксановый каучук 124
Функция распределения Гаусса 84, 86

Химическая активность эластомеров 157 сл.
Химические превращения эластомеров 135 сл.
под действием ионизирующих излучений 152 сл.
— кислорода 192 сл.
— механических воздействий 147 сл.
— озона и пероксидов 202 сл.
— световой энергии 151 сл.
— ультразвука 150 сл.
при нагревании 142 сл.
1-Хлорбутадиен-1,3 39
2-Хлорбутадиен-1,3 (Хлоропрен) 35
Хлорбутилкаучук 116
Хлорированный полиэтилен 94
Хлоркаучук 108, 170
Хлорнаирит 171
Хлоропрен (2-Хлорбутадиен-1,3) 35, 39
Хлоропреновый каучук 10, 95, 100
Хлорсульфированный полиэтилен 94 сл., 129 сл.

Цепная полимеризация 74, 76
Циглера — Натта катализатор 55, 63, 103, 107, 181
Циклизация 75, 183 сл.
Циклокаучук 108, 188 сл.

Шинный каучук 32 сл.
Шприцевание 209

Эбонит 300 сл.
Экструзия 209
Эластичность 101 сл., 222 сл.
Эластомеры
вулканизация 209 сл.
гидрирование 180 сл.
деструкция 142, 151 сл., 158 сл., 285, 346, 348 сл., 355
деформация 88
диеновые 139 сл.
модификация 79 сл., 108, 159 сл., 172, 182 сл.
окисление 191 сл., 351 сл.
получение 95 сл.
свойства 80 сл., 92, 104 сл., 222 сл.
структурные изменения 147, 150 сл., 155 сл., 158 сл., 200 сл.
химическая активность 137 сл.
химические превращения 135 сл.
Эластопар 163
Эмульгаторы полимеризации 98, 108
Эмульсионная полимеризация 10, 36, 43, 95, 97 сл., 108
Эпихлоргидриновый каучук 127 сл.
Эпоксидный каучук 94, 127 сл.
Эпоксидирование 205
Этилен 35, 62, 65
Этиленпропиленовый каучук 50, 95, 97, 104 сл., 116
Этиленовые (виниловые) производные 34 сл., 68
Эффект
клетки 141, 143, 152 сл., 250, 267
Маллинза — Патрикеева 234
смягчения 234

Борис Аристархович Догадкин,
Анатолий Андреевич Донцов,
Владимир Андреевич Шершнев

ХИМИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Редакторы *И. А. Захарьянц,*
Н. Л. Маршавина, Г. М. Медникова
Художник *Б. Г. Дударев*
Художественный редактор *Н. В. Носов*
Технический редактор *Г. И. Косачева*
Корректор *В. М. Беляева*

ИБ № 1246

Сдано в набор 30.03.81. Подписано в печать 09.07.81.
Т 21299. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. 2.
Гарнитура литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 23,5. Усл. кр.-отт. 23,5. Уч.-изд. л. 27,16.
Тираж 6400 экз. Заказ № 1650. Цена 1 р. 20 к.
Изд. № 2179.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

ВО II КВАРТАЛЕ 1982 ГОДА
ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ КНИГА

ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ КАУЧУКИ

Авторы: Могилевич М. М., Туров Б. С., Морозов Ю. Л., Уставщиков Б. Ф. — 15 л., ц. 75 к.

В книге рассмотрены современные методы синтеза и химической модификации жидких углеводородных каучуков, особенности их получения, механизм отверждения и применение в производстве шин, резиновых технических изделий и лакокрасочных материалов.

Издание предназначено для инженерно-технических работников промышленности синтетического каучука, шинной, резино-технической и лакокрасочной отраслей промышленности. Полезно научным работникам, а также преподавателям, аспирантам и студентам химико-технологических вузов.

Книгу можно заказать предварительно, еще до выхода из ее печати, через местные книжные магазины, распространяющие научно-техническую литературу, или через отделы «Книга — почтой» следующих магазинов:

103050, Москва, ул. Медведева, 1, отдел «Книга — почтой» магазина № 8.

198147, Ленинград, Московский пр., 54, магазин № 21, «Книги по химии».

Индивидуальные покупатели оформляют заказы на почтовых открытках с указанием своего адреса, а учреждения и предприятия — гарантийными письмами.

Рекомендуем своевременно оформить заказ.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»