

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. ПИСАРЕНКО и академик П. А. РЕБИНДЕР

К ВОПРОСУ ВУЛКАНИЗАЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

За 100 лет со времени открытия процесса вулканизации каучука серой проведено очень много исследований в этой области, однако и до настоящего времени важнейшая как в теоретическом, так и в практическом отношении проблема вулканизации не может считаться достаточно полно решенной.

Основой наиболее признанной теории вулканизации каучука являются «мостичные» представления, согласно которым вулканизирующий агент (сера) связывает макромолекулы каучука в пространственные сетки по основным валентностям.

Образование пространственных структур в процессе вулканизации хорошо объясняет понижение ненасыщенности каучука и изменение его физических свойств: падение растворимости, резкое повышение прочности, модулей, эластичности и затруднение пластического течения. Однако ряд экспериментально установленных фактов никак не может быть согласован с «мостичной» теорией вулканизации, особенно при рассмотрении вулканизации синтетических каучуков. Вследствие этого ряд советских ученых (¹⁻⁶) отмечал недостатки этой теории и необходимость учета физико-химических и коллоидных процессов, протекающих при вулканизации каучука.

В дальнейшем Б. А. Догадкиным с сотрудниками (⁷) показано, что даже в случае введения ускорителей вулканизации, способствующих повышению содержания в вулканизатах «мостичной» серы, общее ее количество остается ничтожным и достигает всего для натурального каучука 7—10%, а для синтетического 2—6% от связанной серы.

Таким образом, 90—98% связанной серы не участвует в образовании «мостиков». Так как вулканизаты можно получить с очень малым содержанием связанной серы, равным всего 0,1—0,2% от веса каучука, то количество «мостичной» серы будет совершенно ничтожно.

Это указывает на большое значение в процессе вулканизации серы, вступающей во взаимодействие с каучуком внутримолекулярно, с присоединением по месту двойных связей и образованием полярных групп. Известно, что у невулканизованного натурального каучука макромолекулы связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами. Эти силы невелики и поэтому натуральный каучук мало прочен и термопластичен. У пластиков, обладающих сильными постоянными диполями, обеспечиваемыми вхождением в полярные группы чаще всего кислорода, азота и хлора, полярность сильно увеличивает притяжение между полимерными цепями.

Все пластики можно расположить в ряд, на одном конце которого находится невулканизованный каучук с углеводородными макромолекулами, связанными слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, а на другом конце — производные целлюлозы с более сильными полярными

межмолекулярными связями, обеспечивающими высокую твердость, жесткость и прочность структуры.

Работы В. А. Каргина, А. П. Александрова, Б. А. Догадкина, П. П. Кобеко, С. Н. Журкова и др. по изучению свойств пластиков в различных условиях дали весьма ценные результаты, позволяющие по изменению механических свойств судить о молекулярной структуре высокомолекулярных соединений.

Необходимо отметить, что особенно резко изменяются свойства некоторых пластиков с повышением температуры, так как тепловое движение ослабляет притяжение постоянных диполей. Ослабление связей дает уменьшение периодов релаксации, снижение модулей, особенно

при малых скоростях деформаций, и понижение прочности. Все эти свойства являются признаком структурирования при взаимодействии полярных групп, а не «мостиков», связывающих цепи по основным валентностям.

Таким образом, изучение механических свойств вулканизатов синтетических каучуков при различных температурах позволяет проследить изменение межмолекулярных взаимодействий в зависимости от типа каучука, степени вулканизации и дозировки вулканизующих агентов и установить значение различных типов связи в образовании пространственных структур.

А. П. Писаренко (*) показал, что с повышением температуры вулканизации синтетических каучуков до 190—200° роль обычных вулканизующих агентов уменьшается все

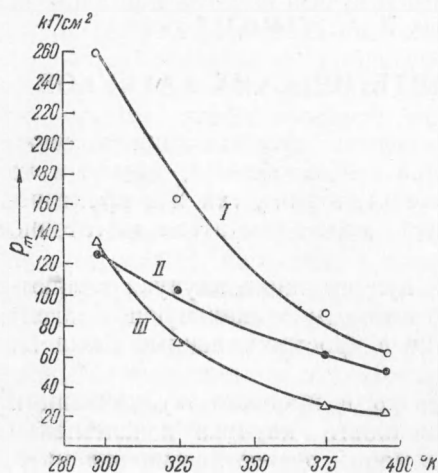


Рис. 1. Изменение прочности вулканизатов синтетических каучуков при повышении температуры испытания. I — дивинилнитрильный, II — натрий-бутадиеновый, III — полихлоропреновый

в большей степени, а получаемые вулканизаты более обратимы, чем обычные. Это указывает на возрастание роли межмолекулярных связей цепей не по основным валентностям, а вследствие взаимодействия полярных групп и водородных связей, которые могут возникнуть благодаря введению при вальцевании значительных количеств кислорода. Кроме того, даже такие группы, как CH_2 ; $\text{CH}=\text{CH}$; $\text{CH}=\text{CCl}_3$, как указывает Марк (9), обуславливают энергию притяжения на цепь длиной в 5 Å, при координационном числе 4 в 1000—1300 кал/моль, что на макромолекулу дает величины, вполне сравнимые с прочностью химических связей.

Согласно полученным нами результатам, с повышением температуры испытания вулканизаты синтетических каучуков обнаруживают значительное уменьшение модулей упругости, разрывной прочности и даже предельного удлинения.

Необходимо отметить, что снижение показателей зависит от типа каучука, из которого изготовлен вулканизат (см. рис. 1).

Изучение нами процесса вулканизации каучуковых частиц в синтетических и натуральных латексах показало, что в условиях, когда невозможно предположить «сшивание мостиками серы» макромолекул каучука из отдельных частиц латекса, отлитые пленки все же обнаруживают эффект вулканизации — приобретают повышенную прочность, эластичность, малую растворимость и набухаемость в растворителях. Вулканизация и в этом случае может быть объяснена повышением полярности молекул каучука при присоединении внутримолекулярно серы

или другого вулканизирующего агента и увеличением сил межмолекулярного взаимодействия, обусловливаемого полярными группами.

Согласно «мостичной» теории следовало бы ожидать повышения прочности вулканизатов при увеличении количества химически связанной и «мостичной» серы вследствие связывания по основным валентностям атомами серы молекулярных цепей каучука в пространственную сетку. Однако повышения прочности натрий-бутадиенового каучука, даже в случае введения сравнительно большого количества серы (до 12% на каучук), нами не обнаружено.

Кинетика изменения свойств вулканизатов при набухании в парах полярных и неполярных растворителей также позволяет судить о характере межмолекулярных связей, образующихся между цепями в процессе вулканизации.

Можно полагать, что при поглощении полимером растворителя с ростом набухания, узлы пространственной сетки, не обусловленные чисто химическими связями, будут разрушаться во все большем числе вследствие раздвижения звеньев цепи, что приведет к падению прочности и уменьшению периодов релаксации.

Проведенное нами изучение кинетики набухания вулканизатов синтетических каучуков в паровой фазе полярных и неполярных растворителей установило падение прочности и эластичности резин почти пропорционально количеству поглощенного растворителя, причем это падение обратимо, так как при удалении растворителей показатели полностью восстанавливаются (см. рис. 2).

Указанное явление аналогично изменению свойств при набухании невулканизирующихся и не имеющих двойных связей пластиков типа поливинилацетата, поливинилхлорида, поливинилиденхлорида и др., у которых межмолекулярные связи осуществляются полярными группами. При изучении структурирующего действия наполнителей на натрий-бутадиеновый каучук выяс-

нено, что степень структурирования пропорциональна активности наполнителя. Так, наиболее активный наполнитель — газовая сажа уже при смешении с каучуком в значительной мере переводит каучук в нерастворимое состояние, причем неопределенность каучука при этом не изменяется.

Изучение упруго-вязких свойств системы по методу, аналогичному разработанному в нашей лаборатории (⁴, ⁶, ¹⁰⁻¹²), показало, что с повышением активности наполнителя обычно возрастает модуль упругости E_1 , обе вязкости: истинная — релаксационная η и вязкость упругого последействия η_2 , а также и эластичность системы. При термообработках каучуко-сажевых смесей при высоких температурах (200—225°) получается нормальный тип вулканизатов. Неопределенность каучука при

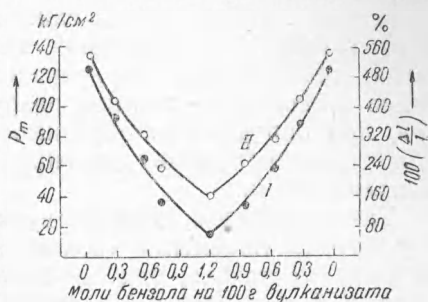


Рис. 2. Изменение прочности (I) и разрывного удлинения (II) в зависимости от поглощения и потери паров бензола

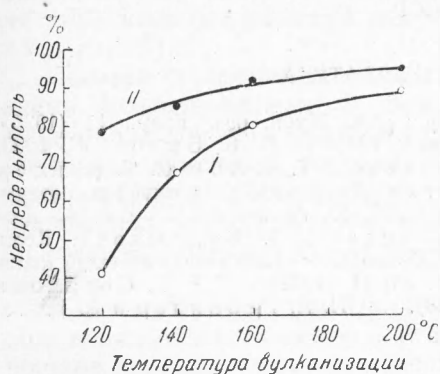


Рис. 3. Изменение неопределенности при вулканизации натрий-бутадиенового каучука с сажей (II) и без сажи (I) в зависимости от температуры вулканизации

получается нормальный тип вулканизатов. Неопределенность каучука при

этом снижается всего на 5—8%, а вулканизаты, при добавлении некоторых пептизаторов, можно многократно механически разрушать и вновь завулканизовывать.

При вулканизации натрий-бутадиенового каучука в присутствии серы также сохраняются особенности структурирующего действия сажи, особенно при повышении температур до 200°. На рис. 3 показано изменение неопределенности сажевой и бессажевой резиновых смесей при равнозначных (по связанной сере) режимах термообработок. Уменьшение степени падения неопределенности в присутствии сажи, а также более легкое механическое разрушение структуры сажевых вулканизатов, при определении обратимости процесса, позволяет предположить «блокирование» сажей двойных связей каучука при структурировании наполнителями.

Таким образом, эффект вулканизации может быть достигнут как трудно разрушаемыми «жесткими» межмолекулярными связями типа «серных мостиков», так и «эластичными» и в значительной степени обратимыми полярными связями.

Введение в вулканизаты пептизаторов и веществ, сольватирующих полярные группировки, особенно в случае исключения кислородного структурирования, способствует обратимости процесса.

Выражаем благодарность чл.-корр. АН СССР В. А. Каргину за ценные советы при обсуждении этой работы.

Институт физической химии
Академии наук СССР,
Центральный научно-исследовательский институт
заменителей кожи МЛП СССР и
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности МХП СССР

Поступило
28 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер и В. А. Маргаритов, Журн. рез. пром., 11 (1935).
² Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, 1947. ³ Б. В. Бызов, ЖРФХО, часть хим., 53, в. 1, 2, 3 (1921). ⁴ П. А. Ребиндер, Г. А. Аб и С. Я. Вейлер, ДАН, 31, № 5 (1941). ⁵ В. А. Маргаритов, Физико-химия каучука и резины, 1941. ⁶ Я. Б. Арон и П. А. Ребиндер, ДАН, 52, № 3 (1945). ⁷ Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин, А. Добромыслова и Л. Сапожкова, Колл. журн., 10, 4 (1948). ⁸ А. П. Писаренко, Вопросы технологии заменителей кожи, ЦНИКЗ, 1941. ⁹ H. Mark, Ind. Eng. Chem., 34, 11 (1942). ¹⁰ Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, Колл. журн., 10, 3 (1948). ¹¹ П. А. Ребиндер и Е. Е. Сегалова, ДАН, 71, № 1 (1950).