

# ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ОЛИГОМЕРОВ.

## КАУЧУКИ И РЕЗИНЫ.

Синтетический каучук получали полимеризацией бутадиена, полученного одностадийным каталитическим разложением этилового спирта, в присутствии металлического натрия в качестве катализатора процесса.

Ненасыщенные олигомеры отверждаются по механизму полимеризации, другие по механизму поликонденсации и т.д.

Во всех случаях результат протекания образования пространственной структуры:

- рост молекулярной массы;
- образование систем зацеплений;
- потеря текучести и потом полное отверждение и переход в твердое состояние.

Название и обозначение	Формула мономерных звеньев	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	T <sub>ст</sub> , °C	Параметр растворимости (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Натуральный каучук (НК, NR) Изопреновый каучук (СКИ, IR)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \end{array}$ <p style="text-align: center;"><b>цис-1,4</b></p>	913	-70-72	16,6
Бутадиеновый (ПБ, СКД, BR)	$\sim\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$ <p style="text-align: center;"><b>цис-1,4</b></p>	910-920	-68-71	16,2
Бутадиен-стирольный (БСК, СКС, SBR)	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\sim$	960-990	-95-110	16,6-17,2
Бутадиен-нитрильный (БНК, СКН, NBR)	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\sim$	943-986	-74-14	17-17,5
Хлоропреновый (ПхП, CR)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \end{array}$ <p style="text-align: center;"><b>транс - 1,4</b></p>	1200-1240	-40	19,2
Бутилкаучук (БК, ИР)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	910	-67-70	16,6
Эпихлоргидриновый (ЭхГ, СКЭхГ, CD)	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \sim\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{O}\sim \\   \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	1270-1360	-28-42	--
Этилен-пропиленовый (ЭПК, СКЭП, EPM)	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\sim$	850	-58-65	16,4
Тройной сополимер этилена, пропилена и несопряженного диена (ЗПТ, СКЭПТ, EPDM)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH} \\   \quad   \\ \text{CH}-\text{CH} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	870	-58	16,4
Силоксановый (КК, СКТВ, СКФВ, MS)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \sim\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}\sim \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	980	-130	14,9
Фторкаучук (СКФ, ФК, FKM)	$\sim\text{F}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{C}}\sim$	1820-1830	-18-38	19,9
Фторсилоксановый (СКТФТ, ФКК, FMS)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CF}_3 \\   \\ \sim\text{Si}-\text{O}\sim \\   \\ \text{CH}_2-\text{CF}_3 \end{array}$	1300	73-75	--
Уретановые (ПУ, КУ, AU)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\    \quad \quad \quad    \\ \sim\text{C} \quad \quad \quad \text{N} \quad \text{R} \quad \text{NH} \quad \text{C} \quad \text{O}\sim \\   \quad \quad \quad   \\ \sim\text{R} \quad \quad \quad \text{O}\sim \end{array}$	1200-1250	-30-55	20-25

В соответствии с международной классификацией эластомеры по химическому составу распределяются на следующие группы:

- М – карбоцепные с полностью насыщенной полимерной цепью;
- N – азотсодержащие;
- O – кислородсодержащие;
- R – карбоцепные с ненасыщенной полимерной цепью;
- A – содержащие в цепи кремний и кислород;
- T – серосодержащие;
- U – гетероцепные, содержащие в цепях углерод, кислород и азот;
- Y – термопластичные.

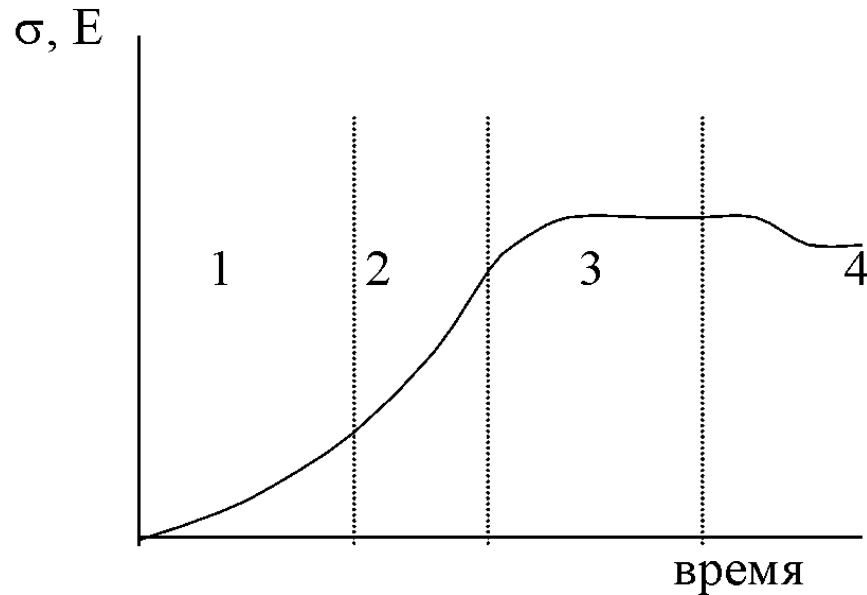
Каучуками общего назначения является натуральный, синтетические изопреновые, бутадиеновые и бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные, хлоропреновые.

Этиленпропиленовые и изобутилен - изопреновые (бутилкаучуки) представляют группу крупнотоннажных эластомеров специального назначения.

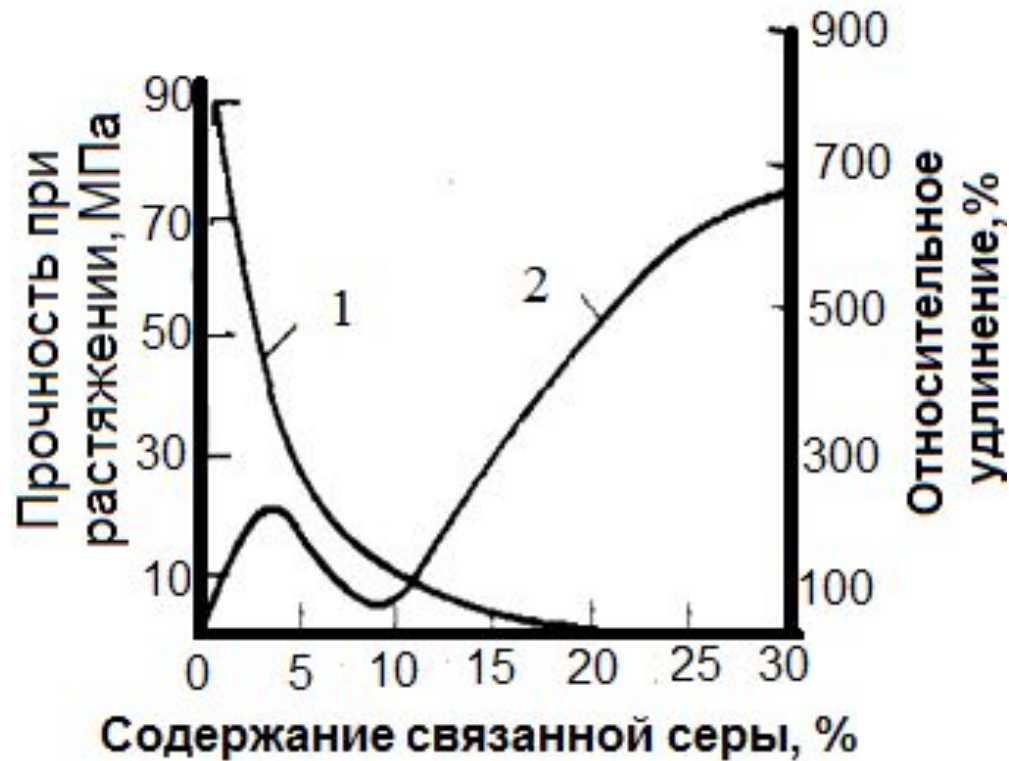
К малотоннажным эластомерам специального назначения относятся силоксановые, фторсилоксановые, эпихлоргидрированные, акрилатные, фторкаучуки, полиуретаны и некоторые другие

# Вулканизация каучуков

*Вулканизация каучуков* – это технологический процесс, при котором каучук превращается в резину в результате соединения линейных макромолекул поперечными связями в пространственную вулканизационную сетку. В результате вулканизации каучук теряет растворимость и термопластичность, приобретает прочность, высокую эластичность, ряд новых ценных свойств.



**Степень вулканизации:**  $\gamma = M_n / M_{\text{сегмента}}$  или  $1/\gamma = s + \sqrt{s}$   
 $s$  - содержание золь-фракции.



Влияние содержания связанной серы на прочность при растяжении и относительное удлинение вулканизатов НК: 1 – относительное удлинение, 2 – прочность при растяжении

Количество серы на 100 мг каучука

1- предельное содержание связанной серы в мягких резинах, и 2 - в эбонитах.

В процессе вулканизации различными вулканизирующими агентами химическая природа образующихся поперечных связей может различаться. Природа вулканизационных связей оказывает существенное влияние на свойства вулканизата. Это влияние обусловлено, с одной стороны, длиной поперечной связи, а с другой стороны, устойчивостью образовавшейся связи при действии тепла и химических агентов. Так, например, при вулканизации серой образуются различные связи:

Тип связи	Энергия связи, кДж/моль	Тип связи	Энергия связи, кДж/моль
$\text{—C—S}_x\text{—C—}$	<270	$\text{—C—S—C—}$	286
$\text{—C—S—S—C—}$	270	$\text{—C—C—}$	353

Это приводит к различию в теплостойкости и стойкости к старению получающихся вулканизатов. Полисульфидные связи, склонные под действием тепла и химических агентов к распаду и перегруппировке, ухудшают теплостойкость вулканизатов, способствуют накоплению остаточной деформации под действием постоянных напряжений, уменьшают стойкость к перевулканизации.

Большинство резин на основе непредельных каучуков получается вулканизацией с использованием в качестве вулканизирующего агента – серы. Для введения в резиновые смеси используют тонкодисперсную молотую серу, получающуюся дроблением природной серы. Каучук является растворителем серы: с повышением температуры растворимость возрастает. При температуре 140° С растворимость серы в НК составляет 10 г на 100 г каучука.

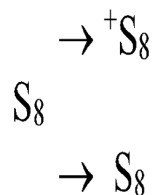
При охлаждении резиновых смесей наблюдается выделение серы в виде мелких капель; сера частично диффундирует на поверхность и кристаллизуется на ней, или, как говорят, «выцветает». Выцветания не происходит при обычной температуре, если содержание серы в резиновой смеси не превышает содержания, соответствующего растворимости ее в данном каучуке при комнатной температуре. Ингредиенты, вводимые в резиновую смесь, особенно наполнители, пластификаторы и регенерат уменьшают выцветание серы.

Избыток серы, выделившийся при охлаждении смеси в виде дендритов или ромбических кристаллов, при повторном нагревании легко растворяется, причем получают вполне однородные вулканизаты. Однако кристаллизация серы снижает клейкость резиновых смесей, что иногда создает технологические трудности.

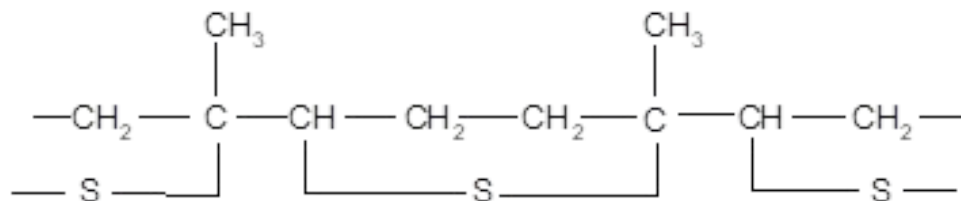
Растворимость серы (г на 100 г каучука) при разных температурах в различных каучуках:

	25°С	40°С	50°С	80°С		
Натуральный	1,3	1,55—2,0	3,3	5,1		
Бутадиен-стирольный СКС-30 АРК	1,0	1,8	3,4	6,1		
Бутадиен-нитрильный: СКН-26	0,4	0,8	1,5	3,0		
		<b>СКН-40</b>	<b>0,3</b>	<b>0,5</b>	<b>1,1</b>	<b>2,1</b>
Бутилкаучук	—	0,06	0,8	1,7		
Этиленпропиленовый	—	0,5	0,9	2,0		

В отсутствие ускорителей вулканизации структурирование непредельных каучуков проходит очень медленно и требует затрат большого количества энергии. При повышенной температуре (выше 150°C) происходит раскрытие восьмичленного цикла серы по ионному или радикальному механизму в зависимости от природы примесей, содержащихся в каучуке и переход ее серы в активное состояние.



Активированная сера взаимодействует с реакционноспособными участками молекул каучука (например, с  $\alpha$ -метиленовыми группами или двойными связями). При этом образуется некоторое количество поперечных полисульфидных связей или персульфгидрильных групп, которые в дальнейшем перегруппировываются с образованием связей различных типов—полисульфидных с меньшей сульфидностью, дисульфидных и др. Основная часть серы в отсутствие ускорителей вулканизации присоединяется к цепочкам НК внутримолекулярно с образованием циклических сульфидов:





**Ускорителями вулканизации** обычно называют химические соединения, которые вводят в смесь каучука с другими ингредиентами для ускорения процесса вулканизации серой и улучшения физико-механических свойств резины.

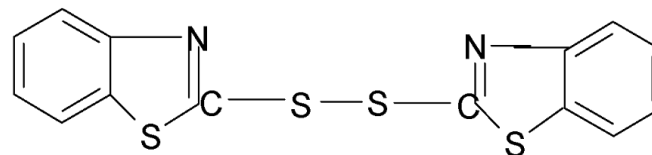
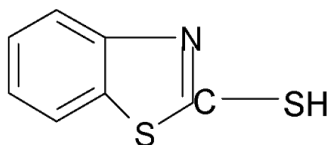
Некоторые ускорители одновременно являются вулканизирующими веществами. Так, например, тиурамы и полисульфидные ускорители при температуре вулканизации могут вулканизовать некоторые каучуки без применения элементарной серы. Активность большинства ускорителей повышается при введении так называемых активаторов, например, оксида цинка, стеариновой кислоты и др.

В качестве ускорителей используются органические полисульфиды:

- Тиурам
- Каптакс
- Альтакс

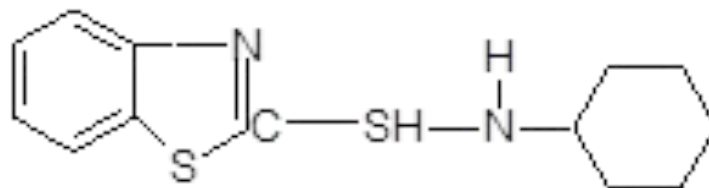
**Тиазолы** – один из наиболее распространенных классов органических ускорителей вулканизации каучуков.

Основной представитель этого класса – 2-меркаптобензтиазол (тиазол МБ, каптакс) – получают конденсацией анилина с сероуглеродом и серой в присутствии нитробензола:



При вулканизации в присутствии тиазолов при температурах 135–160 °С наблюдается широкое плато вулканизации. Необходимы активаторы вулканизации.

Сульфенамиды обычно получают взаимодействием МБТ и соответствующего амина с окислением получившейся соли:



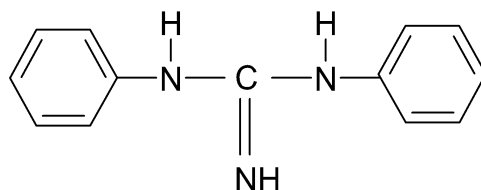
Наиболее широкое применение находит ускоритель этого класса – N-Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид.

Особенностью сульфенамидных ускорителей является то, что кинетика вулканизации в их присутствии характеризуется наличием индукционного периода и очень высокой скоростью в главном периоде

Большой индукционный период и повышенная критическая температура действия (около 120°C) обеспечивают резиновым смесям, содержащим сульфенамидные ускорители, стойкость к подвулканизации даже при интенсивных методах переработки, при которых температуры смесей существенно повышаются.

Применение сульфенамидных ускорителей обеспечивает широкое плато при высоких температурах (до 160°C) вулканизации. Необходимо присутствие активаторов вулканизации – оксидов цинка, кадмия, кальция, жирных кислот. Структура вулканизатов отличается набором поперечных связей различной сульфидности (преобладают полисульфидные).

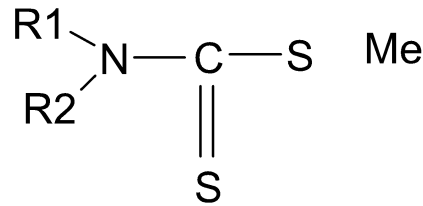
**Гуанидины**, или производные иминомочевины, получают действием аммиака в присутствии сульфата меди на соответствующее производное тиомочевины. Наибольшее применение имеет дифенилгуанидин.



Гуанидины обладают основными свойствами и являются ускорителями вулканизации средней активности. Несмотря на относительно низкую критическую температуру действия (около 111°C), дифенилгуанидин (ДФГ) обеспечивает медленное начало вулканизации и медленное течение ее в главном периоде. Вследствие замедленного действия ускорителя резиновые смеси, вулканизуемые в присутствии дифенилгуанидина, стойки к подвулканизации при смешении и переработке.

При вулканизации (140—160°C) с ускорителями класса гуанидинов не наблюдается явно выраженного плато вулканизации, напряжения при определенных удлинениях при увеличении длительности процесса продолжают возрастать, а относительное удлинение уменьшаться. Гуанидины активируются оксидами металлов, главным образом оксидом цинка. Жирные кислоты замедляют процесс вулканизации

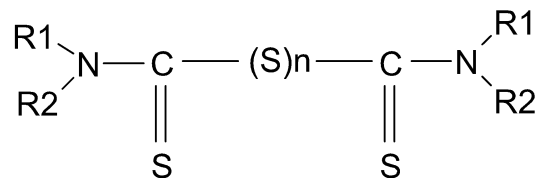
**Дитиокарбаматы** – различные производные дитиокарбаминовой кислоты.



где  $R_1$  и  $R_2$  –  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ -,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -, Me-Na, Zn, Cu и др.

Все дитиокарбаматы являются ультраускорителями серной вулканизации с критической температурой действия около  $80^\circ\text{C}$ . Резиновые смеси с дитиокарбаматами обладают очень большой склонностью к подвулканизации и высокой скоростью вулканизации. Дитиокарбаматы цинка при содержании 0,1 – 0,8 масс.ч. применяются для разработки быстровулканизирующихся резиновых смесей при производстве изделий непрерывными способами вулканизации, особенно на основе БК и СКЭПТ. Находят применение при производстве изделий из латексов, самовулканизирующихся клеев и паст.

**Тиурамсульфиды** (Тиурамы) – ускорители вулканизации, строение которых выражается общей формулой



где  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  – углеводородные радикалы;  $n = 1, 2, 4$

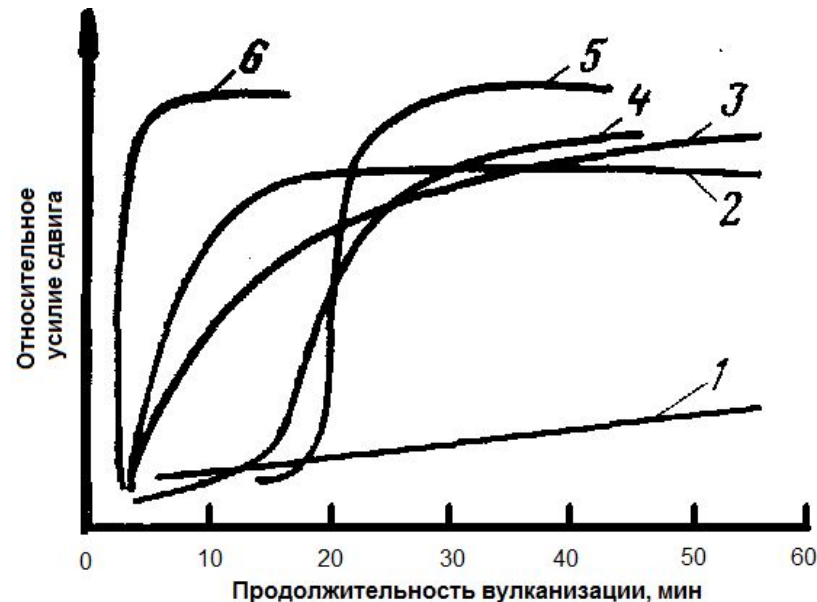
являются ускорителями серной вулканизации очень высокой активности с критической температурой действия около  $110^\circ\text{C}$ . Пригодны для вулканизации в любой среде, не изменяют окраску цветных резин, не оказывают влияния на вкус и запах и могут использоваться в производстве изделий для пищевой промышленности.

Особенность тиурамди- и тетрасульфидов является их способность к вулканизации непредельных каучуков без серы. При температуре выше  $120^\circ\text{C}$  они распадаются на свободные радикалы, которые, взаимодействуя с  $\alpha$ -метиленовыми группами или двойными связями макромолекул каучуков, способствуя образованию поперечных связей. Вулканизация резин тиурамами без серы производится при  $130 - 160^\circ\text{C}$ , содержание тиурамди- или тиурамтетрасульфидов в смеси должно составлять 2,5 – 3,5 масс.ч.. В результате получают резины с высокой теплостойкостью и сопротивлением накоплению остаточных деформаций.

## Влияние ускорителей на кинетику вулканизации.

Резиновые смеси, содержащие ускоритель, не должны преждевременно вулканизоваться при смешении, каландровании, шприцевании, а также при хранении (выдерживании) смесей и их сырых отходов. При производственных операциях ускоритель должен хорошо диспергироваться в каучуке.

Ускорители различным образом влияют на все стадии процесса вулканизации. От типа применяемого ускорителя зависит длительность индукционного периода, скорость собственно вулканизации (главный период) и величина плато вулканизации



Зависимость кинетики вулканизации серой ненаполненных смесей на основе НК при 144°C (по усилию сдвига) от типа ускорителя: 1 – без ускорителя; 2 – меркаптобензтиазол; 3 – дифенилгуанидин; 4 – дибензтиазолилдисульфид; 5 – N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид; 6 – диметилдитиокарбамат цинка.

## **Активаторы вулканизации.**

Органические ускорители проявляют наиболее активное действие при вулканизации в присутствии некоторых оксидов и гидроксидов металлов, которые получили название активаторов вулканизации. К ним относятся оксиды цинка, свинца, магния, стронция, кальция, кадмия, висмута или их комбинации. Основным активатором, который применяется в технологии резины, является оксид цинка, хотя при вулканизации некоторых синтетических каучуков более активны другие оксиды.

Наиболее эффективное действие оксиды металлов оказывают в присутствии поверхностно – активных веществ, в основном жирных кислот—стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и их цинковых солей, а также в присутствии бензойной кислоты и некоторых ее замещенных, оксиэтилированных алкилфенолов.

К активаторам вулканизации относят также некоторые органические основания (моно-, ди- и триэтанолламины), смесь этиленгликоля и стеарата аммония и др.

Характер действия активаторов зависит от типа каучука, примененных ускорителей, наполнителей и температуры вулканизации.



Увеличение степени сшивания и уменьшение степени сульфидности поперечных связей в присутствии активаторов вулканизации объясняется главным образом влиянием введенного активатора на реакции полисульфидных подвесок, образовавшихся при взаимодействии сульфидирующего комплекса с каучуком. Предполагается, что в результате сорбции подвесок на поверхности частиц оксидов облегчается их взаимодействие в образовании поперечных связей. Оксиды металлов способны реагировать также с тиольными группами, образующимися в каучуке при вулканизации, что приводит к возникновению дополнительных поперечных связей.

Установлено также, что оксиды взаимодействуют с серой полисульфидных связей вулканизатов с образованием поперечных связей меньшей степени сульфидности.

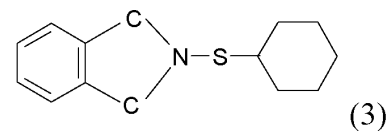
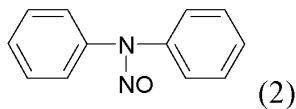
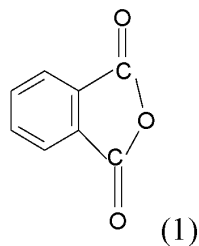
Активаторы участвуют и во вторичных реакциях ускорителя.

Поверхностно – активные вещества, благодаря их мицелярной растворимости приводят к солубилизации ускорителей вулканизации, серы, оксидов и, таким образом, способствуют образованию сульфидирующего комплекса

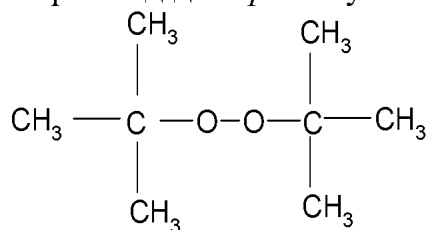
## Замедлители подвулканизации

Основными требованиями к замедлителям подвулканизации являются: увеличение продолжительности нахождения резиновых смесей в текучем состоянии при температурах переработки и отсутствие влияния их на скорость вулканизации в главном периоде, а также на физико-механические свойства вулканизатов.

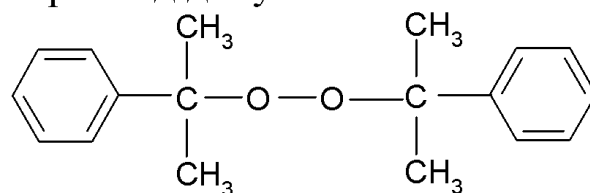
Эффективность действия различных соединений в качестве замедлителей преждевременной вулканизации зависит от состава вулканизирующей группы и от типа полимера. Вулканизационную активность ускорителей всех классов уменьшают органические кислоты, которые не только замедляют подвулканизацию, но и задерживают вулканизацию.



Пероксид ди-*трет*-бутила



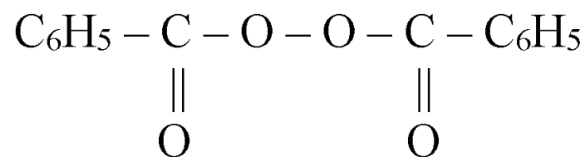
Пероксид дикумила



Температура вулканизации в его присутствии 140 – 170<sup>0</sup>С. Существенным недостатком является высокая летучесть этого пероксида, что осложняет переработку резиновых смесей и не позволяет проводить вулканизацию без давления. Полученные вулканизаты практически не имеют неприятного запаха. Пероксид ди-*трет*-бутила наиболее эффективен для вулканизации каучуков с небольшой непредельностью, например, СКТВ.

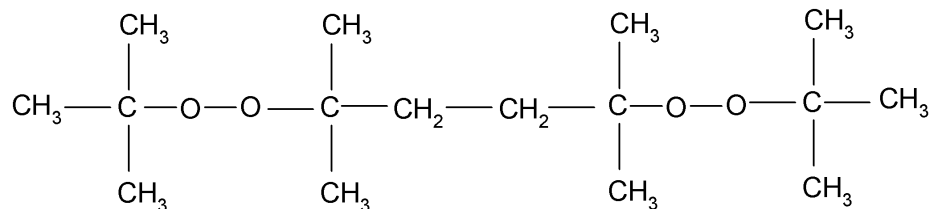
Пероксид дикумила дает возможность перерабатывать резиновые смеси при температуре до 100<sup>0</sup>С. Температура вулканизации в его присутствии 135 – 260<sup>0</sup>С. Вулканизаты имеют неприятный запах. Он применяется для вулканизации силоксановых, уретановых, этиленпропиленовых, фторкаучуков, а также непредельных полимеров.

## Пероксид бензоила

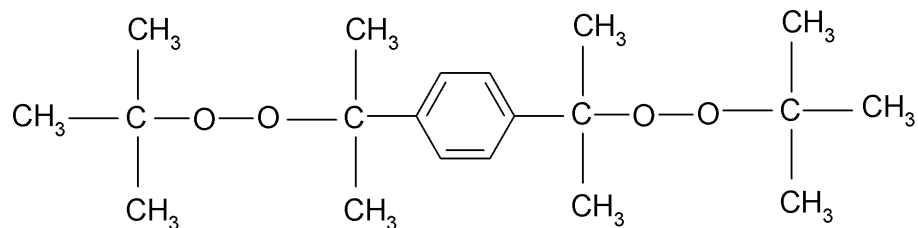


- белый кристаллический порошок с температурой плавления 104°C, взрывается при температуре 113°C. Технический продукт обычно содержит около 50% разбавителя (обычно пластификатора). Период полураспада при 100°C 24 мин. При переработке резиновых смесей пероксид вызывает опасность подвулканизации. Температура вулканизации в его присутствии 100 – 300°C. Применяется в основном при вулканизации силоксановых каучуков. Для быстрой вулканизации силоксановых каучуков в среде горячего воздуха без давления применяется пероксид 2,4дихлор-бензоила. Вулканизацию проводят при температуре 90 – 300°C.

Все большее применение приобретают пероксиды, содержащие в молекуле по две пероксидные группы. Из них наиболее известны 2,5-диметил – 2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан со временем полураспада при 115°С свыше 1000 мин, а при 150°С – 18 мин;



а также 1,4-(и 1,3)-ди(α-третбутилпероксиизопропил)-бензол, со временем полураспада при 150°С – 60 мин.

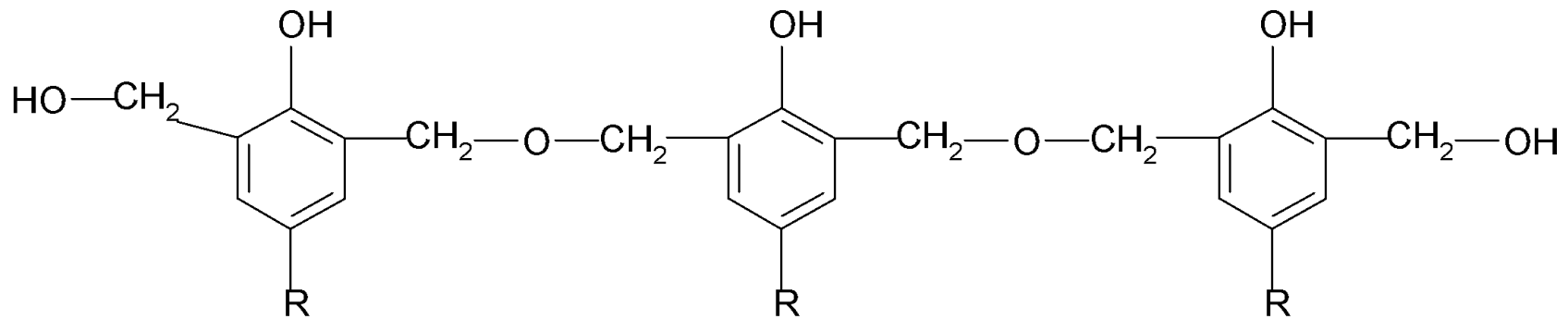


Вулканизаты, полученные с применением пероксидов, имеют высокую стойкость к тепловому старению, вследствие образования в процессе вулканизации термостойких С – С связей.

Наличие в резиновых смесях соединений кислого характера, а также акцепторов свободных радикалов (например, противостарителей и др.) замедляет вулканизацию пероксидами, а иногда и полностью подавляет ее.

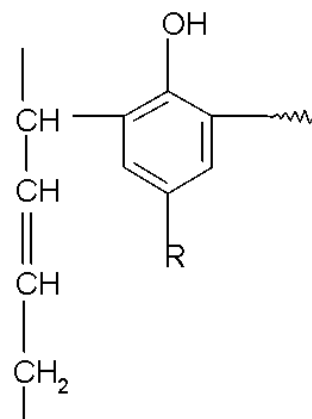
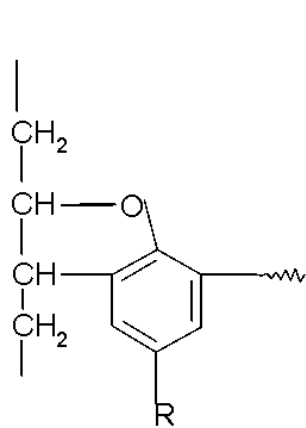
## Вулканизация фенолформальдегидными смолами

Для вулканизации непредельных каучуков, а особенно каучуков с малой непредельностью (бутилкаучук, СКЭПТ), используют различные фенолформальдегидные смолы, из которых наибольшее значение имеют смолы общей структуры



где R – трет-бутил (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) или трет-октил (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), n=0 – 6.

Механизм поперечного сшивания смолами сложный. При температуре вулканизации смолы могут распадаться на сводные радикалы, которые взаимодействуют с водородом  $\alpha$ -метиленовой группы или двойной связью. Большое значение имеет непосредственное присоединение смол к каучуку как по двойной связи с образованием хромановых структур и выделением воды (а), так и по месту отрыва водорода  $\alpha$ -метиленовой группы, также с выделением воды (б):



Вулканизация смолами активируется хлоридами некоторых металлов ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или хлорсодержащими полимерами (хлоропреновым каучуком, хлорсульфированным полиэтиленом) в присутствии оксидов металлов. Возможно непосредственное галогенирование смол, которое приводит к повышению их вулканизационной активности.

## Радиационная вулканизация

При структурировании каучуков при облучении образуются углерод—углеродные поперечные связи, подобные связям, образующимся при вулканизации пероксидами, и получают теплостойкие вулканизаты.

Наиболее склонны к сшиванию под действием  $\gamma$ -излучения каучуки, содержащие боковые винильные группы (например СКБ). Высокой способностью к радиационной вулканизации обладают также бутадиен-нитрильные и силоксановые каучуки.

Эффективность радиационной вулканизации оценивается по величине дозы излучения, при которой достигаются оптимальные свойства вулканизатов. Для получения оптимальных свойств радиационных вулканизатов необходима поглощенная доза 0,2 – 0,5 МДж/кг. Для вулканизации смесей на основе силоксановых каучуков оптимальные дозы не превышают 0,10 МДж/кг. Для радиационной вулканизации в резиновые смеси можно вводить сенсibiliзирующие добавки, способствующие снижению величины оптимальных доз до 0,3—0,5 МДж/кг. К таким добавкам относятся вещества, увеличивающие число свободных радикалов: металлы переменной валентности, их соли и оксиды, алифатические полигалогенсодержащие соединения, а также вещества, способные образовать дополнительную сетку в результате радиационно-инициированной прививки к молекулам каучука – акрилаты, дималеимиды и др.

Радиационная вулканизация наиболее эффективна для получения резин на основе предельных каучуков (фторкаучуки, силоксановые, СКЭП).













