

6
А-63

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
имени М. В. ЛОМОНСОВА

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

В. В. НЕСКОРОМНЫЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ТРЕХБЛОЧНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ИЗОПРЕНА
И СТИРОЛА**

(НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ)

(СПЕЦИАЛЬНОСТЬ № 05.351 — ТЕХНОЛОГИЯ
КАУЧУКА И РЕЗИНЫ)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА — 1971

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
имени М. В. ЛОМОНСОВА

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

В. В. НЕСКОРОМНЫЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ТРЕХБЛОЧНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ИЗОПРЕНА
И СТИРОЛА

(НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ)

(СПЕЦИАЛЬНОСТЬ № 05.351 — ТЕХНОЛОГИЯ
КАУЧУКА И РЕЗИНЫ)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА — 1971



АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследования строения, структуры и свойств трехблочных блок-сополимеров изопрена и стирола с различным содержанием стирола. Рассмотрены вопросы практического применения исследуемых блок-сополимеров в резиновой промышленности.

Исследования проводились с применением стандартных и современных физических методов исследования: инфракрасной спектроскопии, электронографии, электронной и оптической микроскопии, динамического механического метода. Установлено, что сополимеры обладают высокими эластическими и прочностными свойствами, характерными для усиленных сажами вулканизатов натурального каучука, имеют двухфазную структуру и являются аморфными веществами. По упруго-релаксационным свойствам близки к вулканизатам натурального каучука.

Изучено влияние добавок наполнителей, пластификаторов, каучуков, механической обработки и химического структурирования на свойства блок-сополимеров.

Проведенные исследования позволили применить блок-сополимеры для изготовления многих маканых изделий, цветных резин, защитных и декоративных покрытий.

ВВЕДЕНИЕ

Директивами XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР предусматривается в производстве шин и резиновых технических изделий освоение новых видов полимерных материалов, обеспечивающих улучшение качества и снижение себестоимости изделий.

В связи с этим большой интерес представляют трехблочные блок-сополимеры изопрена и стирола, бутадиена и стирола строения полистирол-полидиен-полистирол (СИС и СБС), обладающие высокими эластическими и прочностными свойствами, характерными для усиленных сажами вулканизатов НК. Эти блок-сополимеры эластичны, прочны, обладают высокой износостойкостью, стойкостью к действию растворов кислот и щелочей, водо- и газонепроницаемостью и т. д. Получают их методом анионной полимеризации в растворе инертных растворителей в присутствии литийорганических инициаторов.

Работы советских ученых А. А. Короткова, Б. А. Долгопоса, Б. А. Догадкина, В. А. Каргина, З. Н. Тарасовой, Г. Л. Слонимского, В. Е. Гуля, Г. М. Бартенева, С. Н. Журкова и др. внесли огромный вклад в изучение кинетики протекания полимеризационных процессов, в теорию строения полимеров и резин, в разработку новейших методов их исследования и являются научной основой в области изучения состава, структуры и свойств полимеров и резин.

Получением и исследованием общих свойств блок-сополимеров занимаются Воронежский филиал ВНИИСК, Ленинградский ВНИИСК. Исследования состава, структуры и свойств блок-сополимеров проводятся на кафедре технологии резины Воронежского технологического института. Кафедрой также проводятся работы по изысканию путей практического применения блок-сополимеров.

Сведения по изучению состава, структуры и свойств блок-сополимеров изопрена и стирола весьма ограничены. В оте-

чественной и зарубежной литературе практически отсутствуют сведения о влиянии добавок каучуков, наполнителей, пластификаторов, процессов вулканизации на свойства блок-сополимеров.

Исследование строения, структуры и свойств блок-сополимеров изопрена и стирола, влияния добавок каучуков, наполнителей, пластификаторов, вулканизации, а также изыскание их наиболее рациональных способов переработки и областей применения представляло теоретический и практический интерес и явилось целью настоящей работы.

Глава I

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литературный обзор охватывает вопросы получения, исследования состава, строения, структуры и свойств блок-сополимеров, современные представления о механизме образования прочности, технологии переработки и применении блок-сополимеров. Изложен на 40 страницах. Библиография охватывает 275 литературных источников.

Глава II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были взяты опытные образцы трехблочных блок-сополимеров изопрена и стирола строения стирол-изопрен-стирол (СИС) с различным содержанием стирола, изготовленные на опытной установке Воронежского филиала ВНИИСК. Блок-сополимеры были получены методом анионной полимеризации в растворе циклогексана в присутствии вторичного бутиллития как инициатора. Использовали также серийные каучуки и ингредиенты, применяемые в резиновой промышленности.

Характеристика исследуемых блок-сополимеров представлена в гл. I.

Исследование блок-сополимеров проводили с применением комплекса методов, позволяющих достаточно полно оценить их состав, строение, структуру и свойства. К ним относятся стандартные методы, применяемые при исследовании

Характеристика блок-сополимеров изопрена и стирола

Таблица 1

Показатели	Тип блок-сополимера				
	СИС-30				СИС-40
	1	2	3	4	5
1. Предел прочности при растяжении, кгс/см ² при 20°C	335	351	354	384	345
2. Напряжение при 300% удлинении, кгс/см ² при 20°C	19	20	25	8	22
3. Относительное удлинение, % при 20°C	1050	1030	1000	1050	880
4. Остаточное удлинение, % при 20°C	15	19	22	7	20
5. Эластичность по отскоку, % при 20°C	54	51	60	54	37
6. Твердость по ТМ-2 при 20°C	60	62	59	60	67
7. Растворимость в бензоле, %	99,5	100	100	100	99,7
8. Характеристическая вязкость	1,0	0,9	0,86	0,73	1,32
9. Цвет	белый	белый	белый	белый	белый

Примечание: Молекулярный вес по данным кинетики анионной полимеризации, рассчитанный по соотношению мономеров и инициатора, для блоков полистирола равняется $15 \div 20$ тыс., полиизопреновых — $75 \div 100$ тыс.

каучуков и резин, а также современные физические методы исследования: инфракрасная спектроскопия, электронография, электронная и оптическая микроскопия, динамический механический метод. Пласто-эластические, технологические, физико-механические и упруго-релаксационные свойства блок-сополимеров, их смесей и вулканизатов определяли согласно ГОСТам и методикам, принятым в практике научных исследований. Готовые изделия на основе блок-сополимеров подвергали лабораторным и эксплуатационным испытаниям.

Глава III

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ИЗОПРЕНА И СТИРОЛА

1. Определение гомополимеров методом селективной экстракции

В трехблочных блок-сополимерах строения СИС в зависимости от условий получения возможно присутствие двух-

блочных блок-сополимеров строения СИ и гомополимеров. Присутствие двухблочных блок-сополимеров и гомополимеров приводит к значительному снижению прочности трехблочных блок-сополимеров строения СИС. В связи с этим установление состава блок-сополимеров является важной задачей.

Селективная экстракция позволяет разделить смесь на две, а иногда и на три фракции в тех случаях, когда пара растворителей подобрана так, что каждый растворяет только один вид полимера, будучи нерастворителем для другого.

С помощью метилэтилкетона (МЭК), растворителя для полистирола, обнаружено присутствие гомополистирола в блок-сополимере СИС-30 в количестве около 4%. Качественный анализ экстрагированной фракции проводили методом инфракрасной спектроскопии на спектрофотометре ИКС-14А. Гомополиизопрен при селективной экстракции не обнаружен. Отсутствие методов разделения блок-сополимера на трех- и двухблочные блок-сополимеры не позволило установить содержание последних.

2. Исследование состава и микроструктуры блок-сополимеров изопрена и стирола методом ИК-спектроскопии

При изучении инфракрасных спектров поглощения блок-сополимеров изопрена и стирола исходили из уже известных данных о спектрах полистирола и полиизопрена. Техника приготовления образцов и метод определения микроструктуры и состава в принципе похожи на метод, применяемый для анализа микроструктуры и состава в полимерах и в сополимерах стирола с диеновыми углеводородами.

Определение процента содержания связанного стирола проводили по полосе поглощения 1600 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ группы в ароматическом кольце. Для определения микроструктуры (1,4-цис звеньев) использовали полосы поглощения валентных колебаний в $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ группах соответственно 2965 и 2926 см^{-1} . Спектры записывали на спектрофотометре ИКС-14А.

Данные по определению количества связанного стирола в блок-сополимерах и микроструктуры в полиизопреновых блоках приведены в табл. 2.

Структурные исследования блок-сополимеров изопрена и стирола методом ИК-спектроскопии показали, что при анионной полимеризации изопрена в циклогексане в присутствии

вторичного бутиллития в качестве инициатора присоединение изопреновых звеньев происходит преимущественно в положении цис-1,4.

Таблица 2

Состав и микроструктура блок-сополимеров изопрена и стирола

Показатели	Тип блок-сополимера				
	СИС-30				СИС-40
	1	2	3	4	5
1. Содержание связанного стирола, %	26	31	25,5	24,5	48,3
2. Содержание цис-1,4 микроструктуры, %	73	74	77,4	70,3	83

3. Электронографическое исследование структуры блок-сополимеров

Исследование структуры блок-сополимеров изопрена и стирола электронографическим методом осуществляли на отечественном приборе ЭГ-100М. Применяли метод пленок. В качестве пленок-подложек применяли коллодиевые пленки.

Блок-сополимеры СИС-30 и СИС-40, подвергнутые электронографическому исследованию при комнатной температуре (+23°C), дали типичную дифракционную картину аморфного вещества. Центральное пятно, являющееся следом первичного пучка электронов, окружено убывающими по интенсивности размытыми гало. Все образцы давали до четырех — пяти гало, из которых первое всегда было наиболее интенсивным и сравнительно четким.

При изучении влияния температуры на свойства и соответственно на дифракционную картину исследуемых блок-сополимеров было обнаружено следующее. При понижении температуры до —50—75°C у всех блок-сополимеров на фоне ослабленного по интенсивности первого гало появляются симметрично расположенные относительно центрального пятна дуги. У некоторых на фоне размытого первого гало появляются по два тонких кольца, различных по интенсивности. Первое от центра более интенсивно, чем второе. Это явление указывает на повышение упорядоченности в структуре блок-сополимеров с понижением температуры.

4. Исследование морфологии блок-сополимеров методами электронной и оптической микроскопии

Морфологию блок-сополимеров исследовали на электронном микроскопе УЭМВ-100 при общем увеличении $\times 83700$. Для просмотра и изучения на электронном микроскопе надмолекулярных структур применяли также метод пленок, окрашивание полиизопреновой фазы осуществляли четырехокисью осмия. Четырехокись осмия вносили в чашку Петри с одновременным нанесением капли раствора блок-сополимера на коллодиевую пленку-подложку.

Микроснимки блок-сополимеров СИС-30 и СИС-40 показывают, что текстура блок-сополимера СИС-40 характеризуется полосатой структурой, похожей на «зебру» формой чередующихся полосок каждого компонента. Структура СИС-30 представляет собой дискретные полистирольные надмолекулярные структуры (НМС), равномерно диспергированные в полиизопреновой фазе. Их средний размер находится в интервале 200—450 Å.

По данным электронной микроскопии определен молекулярный вес полистирольных блоков с использованием уравнения:

$2,6 (M_c)^{1/2} \text{ Å} = 320 \text{ Å}$, где 320 Å — средний размер НМС. Отсюда $M_c = 15000 \text{ г/моль}$.

При постоянном объеме фракции, исходя из содержания полистирола и полиизопрена (данные ИК-спектроскопии) при известном молекулярном весе полистирольных блоков, был найден молекулярный вес полиизопреновых блоков по уравнению:

$$\Phi_c = \frac{2 M_c \rho_i}{2 M_c \rho_i + M_i \rho_c}, \text{ откуда}$$

$$M_i = \frac{2 M_c \rho_i - \Phi_c 2 M_c \rho_i}{\Phi_c \rho_c} = \frac{2 M_c (\rho_i - \Phi_c \rho_i)}{\Phi_c \rho_c}$$

Расчетный молекулярный вес полиизопреновых блоков составил 82500 г/моль, а молекулярный вес блок-сополимера СИС-30 — 112500 г/моль.

Функциональность НМС (f) определена по уравнению:

$$f = \frac{V_{\text{обп}}}{V_{\text{сег}}} = \frac{32 \pi}{3} N \rho_c M_c^{1/2} [(r_0^2)^{1/2}]^3 = 5,76 M_c^{1/2}.$$

Средняя функциональность НМС равняется 700, в то время как для серных вулканизаторов $f = 4$. Связи между поли-

стирольными и полиизопреновыми блоками располагаются вдоль границы между двумя фазами.

С учетом объема фракции полистирола определено количество НМС в одном см³ блок-сополимера СИС-30.

$$N_{\text{НМС}} = \frac{\Phi_{\text{с}} \cdot 10^{24} \text{ \AA}^{\circ}}{V_{\text{ш}} \cdot \text{ \AA}^{\circ}}$$

где: $V_{\text{ш}}$ — объем НМС.

Количество НМС в одном см³ блок-сополимера при среднем диаметре НМС $\sim 320 \text{ \AA}^{\circ}$ равняется $\sim 4,87 \cdot 10^{16}$.

По количеству НМС с учетом их функциональности рассчитано эффективное число полиизопреновых блоков между узлами сетки (НМС) в одном см³ блок-сополимера СИС-30.

$$\gamma_{\text{эфф}} = N_{\text{НМС}} \cdot f = 4,87 \cdot 10^{16} \cdot 700 = 3,4 \cdot 10^{19}.$$

Данные по исследованию морфологии методом оптической микроскопии на микроскопе МИМ-8М при общем увеличении $\times 960$ показывают, что с увеличением содержания стирола величина надмолекулярных образований (НМО) растет. Размеры и форма НМО с увеличением содержания стирола усредняются. С повышением температуры прессования от 160 до 180°C наблюдается уменьшение размеров НМО и увеличение степени их однородности.

Форма НМО близка к сферической. Размеры НМО варьируются от тысячи до десятков тысяч $\text{ \AA}^{\circ}$.

5. Исследование многофазовой природы и переходов в блок-сополимерах динамическим механическим методом

Переходы и релаксационные явления в полимерах характеризуются на температурной шкале максимумами механических потерь, число, положение, высота и ширина которых для различных полимеров различны.

Блок-сополимеры СИС-30 вблизи температур -59 и $+80 \div 90^{\circ}\text{C}$ имеют резко выраженные максимумы динамических механических потерь. Гомополимеры и сополимеры имеют только один: для полистирола при $+95$; СКД — 105 ; СКС — 70 ; СКС-30АРКП — 55 ; ДССК-25 — 80°C . Для сополимеров СКС-30АРКП и ДССК-25 наблюдаются незначительные максимумы потерь при -126°C .

Из полученных данных видно, что в отличие от гомополимеров и статистических сополимеров, которые формируют

однофазную систему и соответственно показывают одну температуру стеклования, блок-сополимеры образуют двухфазную систему и соответственно показывают две температуры стеклования.

Энергию активации (Н) переходов рассчитывали при частотах колебаний системы образец — подвеска: $f_{1\text{м}} = 5$ гц; $f_{2\text{м}} = 3$ гц и $T_1 = 214,16$; $T_2 = 210,16^{\circ}\text{K}$ по уравнению:

$$H = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{f_{1\text{м}}}{f_{2\text{м}}}$$

Энергия активации перехода равняется $\sim 11,42$ ккал/моль.

6. Исследование упруго-релаксационных свойств блок-сополимеров

С целью изучения пространственного строения блок-сополимеров типа СИС проводилось исследование их упруго-релаксационных свойств. Изучались следующие упруго-релаксационные свойства блок-сополимеров:

1. Зависимость напряжение — деформация ($\sigma - \epsilon$).
2. Релаксация напряжения.
3. Ползучесть.

Полученная зависимость напряжение — деформация для блок-сополимеров СИС-30 и СИС-40 аналогична зависимости напряжение — деформация для вулканизатов НК, СКИ-3.

Для блок-сополимеров СИС-40 при деформациях до $30 \div 50\%$ наблюдается область начального высокого модуля. При дальнейшем удлинении, вплоть до $150-200\%$, появляется пластическое течение полистирольных НМС блок-сополимера. При деформациях свыше 200% блок-сополимер СИС-40 ведет себя вновь как эластомер вплоть до разрыва. Для блок-сополимеров СИС-30 и СИС-40, как и вулканизатов каучука, наблюдается эффект Маллинса — Патрикеева, проявляющийся в смягчении напряжения после первого цикла растяжения. С увеличением содержания стирола гистерезисные потери возрастают.

Зависимость релаксаций напряжения для блок-сополимеров СИС-30 аналогична зависимости вулканизатов НК, СКИ-3.

Как и для вулканизатов НК, СКИ-3, для блок-сополимеров наблюдается линейная зависимость равновесного напряжения от статического в пределах действия закона пропорциональности.

Характеристикой пространственной структуры полимера являются эффективное число молекулярных цепей между узлами сетки и среднечисловой молекулярный вес участка цепи между двумя узлами сетки (НМС). Расчеты показали, что эффективное число молекулярных цепей между узлами сетки в 1 см³ блок-сополимера равняется $4,2 \cdot 10^{19}$, а среднечисловой молекулярный вес участка цепи между узлами сетки — 14000.

Глава IV

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ, ТИПА И СОДЕРЖАНИЯ КАУЧУКОВ, НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

1. Влияние механической обработки на структуру и свойства блок-сополимеров

С целью исследования возможности переработки и применения трехблочных блок-сополимеров изопрена и стирола для изготовления изделий изучалось влияние температуры и длительности механической обработки на структурные изменения и изменения механических свойств блок-сополимеров. Блок-сополимеры ввиду повышенной жесткости, обусловленной полистирольными НМС, при температуре валков до 70°C обрабатываются неудовлетворительно. Обрабатываемость становится вполне удовлетворительной при температуре 90°C и выше.

Результаты исследования показали, что механическая обработка блок-сополимеров на вальцах при температурах ниже 90°C сопровождается механо-химической деструкцией полиизопреновых цепей блок-сополимера, приводящей к образованию двухблочных блок-сополимеров и снижению прочностных и эластических свойств. С повышением температуры обработки механо-химическая деструкция уменьшается и ценные технические свойства блок-сополимеров сохраняются.

2. Влияние типа и содержания каучуков на структуру и свойства блок-сополимеров

Для удовлетворения расширяющихся технических требований, предъявляемых к резиновым изделиям, большое зна-

чение приобретает приготовление смесей двух и более полимеров путем их механического смешения. Нами проведено исследование влияния добавок НК, СКД, СКМС-30, АРКМ-15 на структуру и свойства блок-сополимеров.

Смеси блок-сополимеров с НК имеют вполне удовлетворительные технологические свойства, с СКД — плохие, а с СКС-30АРКМ-15 — занимают промежуточное значение. Прочностные и эластические свойства с увеличением содержания каучуков уменьшаются. Особенно резко с СКД и СКС-30АРКМ-15. При содержании НК в смеси 5—10 вес. ч. прочностные свойства трехблочных блок-сополимеров изменяются незначительно. С дальнейшим увеличением содержания НК в смеси сопротивление разрыву, относительное удлинение, твердость, модули монотонно уменьшаются. Резкое уменьшение прочностных и эластических свойств смеси блок-сополимеров с СКД и СКС-30АРКМ-15 объясняется, по-видимому, отсутствием не только термодинамической, но и технологической совместимости блок-сополимера СИС с этими каучуками, частичной механо-химической деструкцией и агрегацией полистирольных НМС. Сохранение прочностных и эластических свойств с НК при дозировке 5—10 вес. ч. объясняется технологической совместимостью и уменьшением механо-химической деструкции.

3. Влияние наполнителей и пластификаторов на свойства блок-сополимеров изопрена и стирола

Синтез резин, обладающих нужным комплексом технических свойств с одновременным снижением их себестоимости, является актуальной задачей резиновой промышленности. Одним из путей решения этой задачи является применение в резинах наполнителей.

С целью изучения влияния наполнителей и пластификаторов на структуру и свойства блок-сополимеров исследовалось влияние различных дозировок саж ДГ-100, ПМ-75, ТГ-10, окиси цинка, белой сажи, каолина, мела, масла ПН-6, стеарина и способа приготовления смесей на свойства блок-сополимеров.

Технологические свойства саженасыщенных смесей не удовлетворительные и ухудшаются с увеличением содержания саж. Хорошими технологическими свойствами обладают смеси с окисью цинка и мелом.

Исследуемые пластификаторы также несколько улучша-

ют технологические свойства смесей. Обрабатываемость смеси со стеарином примерно равноценна обрабатываемости смеси с маслом ПН-6.

Результаты исследования влияния наполнителей на физико-механические показатели представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние содержания мела на физико-механические показатели блок-сополимеров

Тип наполнителя	Содержание наполнителя, вес. ч.	Показатели						
		напряжение при 100% удл., кгс/см ²	напряжение при 300% удл., кгс/см ²	напряжение при 500% удл., кгс/см ²	сопротивление разрыву, кгс/см ²	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %	сопротивление раздиру, кгс/см
Мел	0	10	14	25	141	956	15	40
	10	14	22	27	272	980	20	46
	15	15	24	41	272	968	21	53
	25	18	27	43	249	940	22	56
	50	20	32	45	223	878	24	39
	100	22	38	51	157	848	26	33
Цинковые белила	10	13	17	29	280	956	17	42
	15	16	23	36	290	947	23	48
	25	18	26	40	260	942	24	49
	50	21	30	44	210	936	26	54
	100	23	35	56	146	830	25	60
Сажа ДГ-100	30	24	46	87	180	746	38	55
	40	32	58	106	150	657	41	53
	50	38	65	108	156	554	37	51
	80	62	73	—	78	281	23	50
	100	71	—	—	76	140	19	44
Сажа ТГ-10	30	21	48	89	160	810	20	58
	40	26	60	98	159	758	21	54
	50	29	66	103	157	756	24	53
	80	41	83	106	106	560	18	50
	100	48	—	—	71	205	9	41

Прочностные свойства смеси блок-сополимеров при содержании сажи ДГ-100 30 вес. ч. несколько увеличиваются по сравнению с прочностными свойствами исходного блок-сополимера, обработанного в течение 10 мин. на вальцах. С даль-

нейшим увеличением содержания сажи они уменьшаются. Сажи ПМ-75 и ТГ-10 не увеличивают предела прочности при растяжении, но повышают сопротивление раздиру.

Аналогично влияют и минеральные наполнители. Однако прочностные и эластические свойства смесей, наполненных окисью цинка и мелом, сохраняются более высокими, чем у сажевых смесей. Все наполнители значительно увеличивают твердость и модули смеси.

При изготовлении сажевых смесей в растворе наблюдается непрерывное уменьшение прочностных и эластических свойств с увеличением содержания сажи. Уменьшение прочностных и эластических свойств не зависит от типа сажи. При одном и том же содержании сажи абсолютные значения сопротивления разрыву, раздиру и относительного удлинения для сажевых смесей, приготовленных на вальцах, значительно выше, чем для смесей, приготовленных в растворе. При приготовлении смеси на вальцах при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$ сажа распределяется в полиизопреновой фазе. Полистирольные НМС, вероятно, мало изменяются. Механизм действия саж на полиизопреновую фазу, по-видимому, аналогичен механизму действия саж на НК и СКИ-3. При этом и трех- и двухблочные блок-сополимеры, образованные в результате механо-химической деструкции, связываются в единую пространственную сетку блок-сополимера СИС-30. Это приводит к некоторому увеличению прочности сажевой смеси блок-сополимера. Значительное снижение прочности и эластичности сажевых смесей блок-сополимера СИС-30, приготовленных в растворе, с увеличением содержания сажи нами объясняется тем, что некоторая часть сажи распределяется между полистирольными блоками и вызывает уменьшение сил молекулярного взаимодействия между ними или даже предотвращает образование полистирольных НМС. Кроме того, чистые блок-сополимеры имеют упорядоченную пространственную структуру, обеспечивающую высокие прочностные свойства. Введение сажи уменьшает равномерность распределения напряжений на эластические цепи, что приводит к уменьшению прочности.

Смеси блок-сополимера СИС-30, наполненные минеральными наполнителями, имеют лучшие технологические свойства, чем сажевые смеси, что способствует более равномерному диспергированию наполнителя, уменьшению механо-химической деструкции и сохранению прочности и эластичности блок-сополимера изопрена и стирола.

Введение пластификаторов приводит к понижению напряжения при растяжении, твердости и повышению эластичности и остаточного удлинения. Пластификаторы увеличивают пластичность смеси и уменьшают механо-химическую деструкцию блок-сополимера. Это обуславливает сохранение их исходной прочности и эластичности. Механизм действия пластификаторов на свойства блок-сополимера СИС-30 аналогичен механизму их действия на каучуки.

Глава V

О СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Блок-сополимеры типа СИС наряду с положительными техническими свойствами — высоким сопротивлением разрыву при растяжении, эластичностью, износостойкостью, влагостойкостью и т. д., — имеют и ряд недостатков: низкий верхний температурный предел проявления прочностных и эластических свойств (около $+60^{\circ}\text{C}$), вызванный распадом ПНС, нестойкость к действию органических растворителей.

Исследуемые блок-сополимеры могут перерабатываться в изделия при температурах $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ обычно принятыми методами экструзии и литьем под давлением, прессованием в формах, шприцеванием, способом каландрования и т. д. Однако при этом точные размеры и ровную поверхность изделий очень трудно получить из-за внутренних напряжений, возникающих вследствие одновременного температурно-временного проявления высокоэластических свойств каучуковой фазы и перехода ПНС в стеклообразное состояние. Для получения изделий хорошего качества необходимо их медленно охлаждать в форме под давлением до температуры $40 \div 50^{\circ}\text{C}$.

С целью уменьшения технологических недостатков при переработке блок-сополимеров прессованием в формах (ликвидации охлаждения под давлением, уменьшения затруднения при съеме готовой продукции — прилипания к форме) и улучшения технических свойств (расширения температурного предела прочностных свойств и повышения стойкости к действию органических растворителей), а также возможности использования блок-сополимеров в смесях с каучуками и для изготовления цветных резин взамен резин на основе НК исследовалась серная вулканизация блок-сополимеров. Серная вулканизация блок-сополимеров представляет также значительный теоретический интерес.

Таблица 4

Зависимость физико-механических показателей серных вулканизатов блок-сополимеров от времени и температуры вулканизации
(1,0 вес. ч. серы + 1,5 вес. ч.ДФГ)

Температура вулканизации, $^{\circ}\text{C}$	Время вулканизации, мин.	Показатели				
		напряжение при 300% удл., кгс/см ²	напряжение при 500% удл., кгс/см ²	сопротивление разрыву, кгс/см ²	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %
145	5	22	38	298	923	20
	10	28	40	276	911	19
	20	31	46	264	900	18
	30	35	48	257	870	20
	40	38	50	255	843	21
	50	40	47	254	834	19
	70	39	45	256	850	18
	90	36	43	259	876	17
155	5	33	40	272	1034	34
	10	29	48	258	1010	35
	20	28	49	242	1012	34
	30	29	48	223	1025	35
	40	26	49	223	1000	31
	50	26	33	219	940	28
	70	19	27	224	942	24
	90	16	32	241	1011	28
165	5	22	37	269	1025	33
	10	23	38	251	962	33
	20	25	37	247	942	31
	30	22	33	236	970	32
	40	19	34	228	968	24
	50	17	30	228	966	22
	70	17	31	230	970	23
	90	16	30	238	971	24
175	5	19	38	242	978	25
	10	16	35	226	949	29
	20	15	26	198	911	24
	30	16	24	163	898	28
	40	14	26	132	872	36
	50	15	25	111	830	27
	70	16	26	120	835	24
	90	15	26	121	840	29

Таблица 5

Зависимость физико-механических показателей серных вулканизаторов блок-сополимеров от времени и температуры вулканизации (1,0 вес. ч. серы + 0,7 вес. ч. ТМТД)

Температура вулканизации, °C	Время вулканизации, мин.	Показатели				
		напряжение при 300% удл., кгс/см ²	напряжение при 500% удл., кгс/см ²	сопротивление разрыву, кгс/см ²	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %
145	5	19	41	287	780	24
	10	23	47	265	776	26
	20	25	49	255	774	27
	30	27	48	230	768	26
	40	30	47	223	670	23
	50	32	46	213	590	24
	70	33	44	170	585	23
	90	32	44	187	580	25
155	5	34	68	276	920	40
	10	33	63	246	913	40
	20	36	58	222	917	44
	30	39	59	222	888	42
	40	36	62	212	835	36
	50	33	62	182	820	34
	70	31	64	172	835	36
	90	32	66	182	785	38
165	5	37	67	275	887	36
	10	36	63	246	888	36
	20	34	60	256	902	34
	30	32	60	254	900	36
	40	27	55	243	930	32
	50	27	56	234	920	34
	70	30	56	226	930	36
	90	31	57	229	950	36
175	5	25	48	263	1000	33
	10	22	50	246	1050	34
	20	23	46	224	1050	39
	30	24	48	220	952	36
	40	26	49	225	965	38
	50	25	52	223	955	34
	70	25	49	226	942	33
	90	25	48	239	950	33

Таблица 6

Влияние температуры испытания на физико-механические показатели серных вулканизаторов на основе блок-сополимеров изопрена и стирола

(Температура вулканизации 145°C)

Температура испытания, °C	Время вулканизации, мин.	1,0 в. ч. серы + 0,7 в. ч. ТМТД			1,5 в. ч. серы + 0,7 в. ч. ТМТД			2,5 в. ч. серы + 0,7 в. ч. ТМТД		
		сопротивление разрыву, кгс/см ²	относительное удлинение, проц.	остаточное удлинение, проц.	сопротивление разрыву, кгс/см ²	относительное удлинение, проц.	остаточное удлинение, проц.	сопротивление разрыву, кгс/см ²	относительное удлинение, проц.	остаточное удлинение, проц.
20 ± 2°C	5	287	780	24	267	637	18	227	620	19
	10	265	776	26	253	619	21	187	260	21
	20	255	774	27	217	579	19	111	252	22
	30	230	768	26	203	563	20	96	250	19
	40	223	670	23	157	487	23	87	257	18
	50	213	590	24	139	469	21	83	258	18
	70	170	585	23	127	450	20	87	260	19
	90	187	580	25	119	450	20	89	263	18
60 ± 3°C	5	46	890	66	47	796	57	31	780	78
	10	79	846	58	81	740	53	74	610	64
	20	80	796	54	79	757	54	65	535	54
	30	59	780	48	74	698	50	41	490	47
	40	55	720	31	43	574	41	36	485	44
	50	50	700	30	40	527	32	35	385	46
	70	40	677	31	41	489	30	34	400	45
	90	31	656	33	38	480	32	23	410	50
100 ± 3°C	5	9	913	116	7	893	156	6	1130	168
	10	16	813	108	16	1010	156	15	1113	162
	20	16	770	94	16	970	100	13	933	150
	30	12	727	85	16	947	80	8	933	93
	40	11	717	37	10	720	80	8	890	114
	50	10	700	35	9	700	80	7	896	118
	70	8	690	37	8	600	79	7	1003	148
	90	5	650	38	7	420	72	4	1170	180

Серную вулканизацию проводили в присутствии ускорителей вулканизации -ди-(2-бензотиазолил)-дисульфида (ДБТД), тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД), дифенилгуанидина (ДФГ). Ускорители были подобраны с целью изучения влияния химических поперечных связей различной сульфидности на структуру и свойства блок-сополимеров. Дозировки серы и ускорителей, температура и время вулканизации варьировались в широких пределах.

При изучении процессов серной вулканизации блок-сополимеров изопрена и стирола мы опирались на фундаментальные теоретические исследования проф. Догадкина Б. А. и его сотрудников и учитывали особенности состава и структуры блок-сополимеров изопрена и стирола типа СИС.

Из экспериментальных данных по серной вулканизации блок-сополимеров СИС-30, представленных в табл. 4—6, видно, что кинетика вулканизации блок-сополимера СИС-30 отличается рядом особенностей по сравнению с кинетикой вулканизации СКИ-3 и НК. Если при вулканизации СКИ-3, НК и других каучуков сопротивление разрыву значительно возрастает, достигает своего максимального значения и затем уменьшается, то при вулканизации блок-сополимеров СИС-30 с увеличением степени вулканизации прочностные и эластические свойства уменьшаются. Реверсия вулканизации СКИ-3 и НК приводит к понижению прочностных свойств, а реверсия, наблюдаемая при вулканизации блок-сополимера, приводит к некоторому увеличению прочностных и эластических свойств. Скорость серной вулканизации блок-сополимеров СИС-30 меньше, чем скорость вулканизации СКИ-3 и НК, особенно с ДБТД.

Нами эти явления объясняются следующим образом. Химическому структурированию подвергаются только полиизопреновые блоки при температуре вулканизации, т. е. значительно выше температуры стеклования полистирола. Силы межмолекулярного взаимодействия между полистирольными блоками сильно ослаблены и вследствие теплового движения НМС дезагрегируются. В таких условиях серные химические поперечные связи, образующиеся вблизи полистирольных блоков, будут препятствовать их агрегации и плотной упаковке при охлаждении вулканизата. Поэтому вновь образующиеся НМС становятся весьма рыхлыми и частично разрушенными. С увеличением степени вулканизации происходит постепенное превращение сетки с п-мерными узлами из НМС в сетку с серными химическими поперечными связями, характерную

для ненаполненного вулканизата бутадиен-стирольного каучука с неэффективными полистирольными концами. Протекание этого процесса приводит к уменьшению прочности и эластичности вулканизатов блок-сополимеров СИС-30. С другой стороны, образование химических поперечных связей ведет к нарушению первоначальной регулярности пространственной сетки блок-сополимера и, следовательно, к снижению прочности их вулканизатов.

Сравнение изменений механических показателей чистого блок-сополимера СИС-30 и его вулканизатов показывает, что явление реверсии при нагревании чистого блок-сополимера СИС-30 в прессе при температуре 145°C в течение от 5 до 90 мин. не наблюдается. Реверсия имеет место только у вулканизатов и тем заметнее, чем выше содержание серы. Это дает основание считать, что в принятых условиях вулканизации реверсия идет только за счет распада и перегруппировок серных мостиков. Распад серных связей способствует некоторому восстановлению первоначальной структуры и повышению прочности вулканизата блок-сополимера СИС-30.

Вышеуказанные представления подтверждаются данными по кинетике набухания вулканизатов, изменения свободной серы и плотности поперечных связей в зависимости от времени вулканизации и содержания вулканизирующей группы.

Глава VI

ПРИМЕНЕНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Высокие прочность и эластичность невулканизованных блок-сополимеров, стойкость к действию растворов кислот, щелочей, влагостойкость, высокие диэлектрические свойства и т. д. позволяют изготавливать ряд технических и бытовых изделий на основе чистых невулканизованных блок-сополимеров.

Способность блок-сополимеров к значительному наполнению, окрашиваться в любой цвет без особого изменения свойств открывает большие возможности использования смеси блок-сополимеров для изготовления изделий со специфическими свойствами.

Исследование серной вулканизации позволяет рекомендовать изготовление ряда цветных резиновых технических изделий на основе блок-сополимеров взамен резин на основе НК. Однако изготовление изделий на основе чистых блок-сополи-

меров методами прессования, каландрования и шприцевания имеет определенные технологические трудности, которые описывались выше.

Нами разработан технологический процесс получения изделий из клеевых растворов чистых блок-сополимеров и их смесей с различными ингредиентами, а также разработан метод получения цветных декоративных, защитных и других покрытий для резиновых, металлических и иных изделий. В частности, разработан метод цветного покрытия резиновой обуви (бот, сапожек и т. д.).

Способ изготовления изделий методом макания из растворов блок-сополимеров и их смесей с различными ингредиентами

Разработанный нами способ изготовления изделий методом макания из растворов трехблочных блок-сополимеров и их смесей с различными ингредиентами исключает процесс вулканизации и дополнительные затраты на вулканизирующие агенты и дорогостоящие ускорители вулканизации. Кроме того, уменьшаются трудовые и энергетические затраты и создается возможность замены импортного НК на блок-сополимеры и возможность повторно использовать производственные отходы, брак и отработавшие срок изделия.

Ориентировочные технико-экономические расчеты экономического эффекта от применения блок-сополимеров изопрена и стирола в маканых и других резиновых технических изделиях

В результате замены НК на блок-сополимеры изопрена и стирола и их смеси с различными ингредиентами маканые изделия не требуют вулканизации. Их смеси не содержат вулканизирующих агентов и дорогостоящих ускорителей вулканизации. Кроме того, состав позволяет после определенного срока службы изделия или производственный брак и отходы возвращать вновь в производство. При этом потери прочностных и эластических свойств не наблюдаются.

Клеевой состав на основе блок-сополимеров дешевле состава на основе НК. Блок-сополимеры являются материалами отечественного производства, а НК — импортный. Технология изготовления маканых и других изделий значительно упрощается, все это даст значительную экономию в затратах средств и труда.

С учетом повторного использования только напальчников, необходимых заводам полупроводниковых приборов, годовой эффект составит около 1,5 млн. рублей. Замена в цветных лаковых покрытиях для резиновой обуви полиуретана и хайпалона на блок-сополимеры даст годовую экономию около 100 тыс. рублей.

ВЫВОДЫ

1. Изучены состав, строение и свойства новых полимерных материалов — трехблочных блок-сополимеров изопрена и стирола строения стирол — изопрен — стирол. Показано, что эти блок-сополимеры обладают высокими эластическими и прочностными свойствами, характерными для усиленных сажами вулканизатов НК.

2. Проведены их электронографические исследования при нормальной и пониженной температуре. Установлено, что блок-сополимеры при нормальной и пониженной температуре имеют аморфную структуру.

3. Проведены исследования структуры блок-сополимеров методами электронной и оптической микроскопии, динамическим механическим методом. Показано, что исследуемые блок-сополимеры образуют двухфазную структуру. Блок-сополимеры СИС-30 образуют дискретную фазу полистирольных надмолекулярных структур коллоидных размеров (200—450 Å), равномерно диспергированных в полиизопреновой фазе, СИС-40 характеризуется полосатой структурой.

4. Исследованы упруго-релаксационные свойства блок-сополимеров. Установлено, что по упруго-релаксационным свойствам они близки вулканизатам НК.

5. Изучено влияние добавок каучуков, наполнителей, пластификаторов на свойства блок-сополимеров. Отмечено, что добавки каучуков СКД, СКС-30АРКМ-15, НК, саж ДГ-100, ПМ-75, ТГ-10, минеральных наполнителей — окиси цинка, каолина, мела, белой сажи; пластификаторов — масла ПН-6, стеарина — приводят к некоторому снижению прочностных и эластических свойств. Показана возможность изготовления наполненных смесей на основе блок-сополимеров.

6. Исследована серная вулканизация блок-сополимеров. Установлено, что образование химических поперечных связей приводит к снижению их прочностных и эластических свойств.

7. Отмечено, что при серной вулканизации наблюдается

явление реверсии, вызываемое в основном распадом серных поперечных связей. Реверсия вулканизации блок-сополимеров приводит к некоторому увеличению их прочностных и эластических свойств.

8. Серная вулканизация блок-сополимеров уменьшает их технологические недостатки (отпадает необходимость охлаждения изделий под давлением, улучшается съём готовой продукции) и улучшает некоторые технические их свойства (расширяется температурный предел работоспособности и стойкость к растворителям). Показана возможность изготовления высокопрочных цветных резин на основе блок-сополимеров взамен резин на основе НК.

9. Разработаны составы и технология изготовления маканых изделий на основе блок-сополимеров. Маканые изделия на основе блок-сополимеров отличаются высокой прочностью, эластичностью и не требуют вулканизации, что значительно упрощает технологию их изготовления. Кроме того, применение блок-сополимеров дает возможность заменить импортный натуральный каучук во многих маканых изделиях и повторно использовать брак, производственные отходы и изделия, отработавшие срок службы, без дополнительных затрат на довулканизацию.

10. Разработаны состав и технология нанесения цветного покрытия на резиновую обувь (боты, сапожки и т. д.). Показано, что поверхность резиновой обуви имеет блестящий вид, не уступающий обычным лаковым покрытиям, применяемым при изготовлении черной обуви.

11. Ориентировочные технико-экономические расчеты показывают, что только повторное использование блок-сополимеров для изготовления напальчников даст годовую экономию 1,5 млн. рублей.

Основное содержание работы опубликовано
в следующих сообщениях:

1. В. В. НЕСКОРОМНЫЙ, А. Д. СЛУКИН, М. И. КОМОВА. Республиканская научно-техническая конференция по проблемам химии и технологии процессов вулканизации каучуков. Тезисы докладов, г. Днепропетровск, 1970 г.

2. А. Д. СЛУКИН, В. В. НЕСКОРОМНЫЙ. Труды ВТИ, т. XVIII, 1971 г.

3. А. Д. СЛУКИН, В. В. НЕСКОРОМНЫЙ. Труды ВТИ, т. XIX, 1971 г.

4. А. Д. СЛУКИН, В. В. НЕСКОРОМНЫЙ. Труды ВТИ, т. XIX, 1971 г.

5. А. Д. СЛУКИН, В. В. НЕСКОРОМНЫЙ, Е. Г. ЖУРБИН, Л. Г. БУШУЕВА; М. Ф. РУДЕНКО, Т. А. ДВЕРЦОВА, И. А. ОСОШНИК. Республиканская научно-техническая конференция по проблемам совершенствования способов переработки каучуков и резиновых смесей. Тезисы докладов, г. Ярославль, 1971 г.

6. А. Д. СЛУКИН, В. В. НЕСКОРОМНЫЙ, И. А. ОСОШНИК, М. Ф. РУДЕНКО, Л. Г. БУШУЕВА. Республиканская научно-техническая конференция по проблемам совершенствования способов переработки каучуков и резиновых смесей. Тезисы докладов, г. Ярославль, 1971 г.

7. А. Д. СЛУКИН, В. В. НЕСКОРОМНЫЙ, И. А. ОСОШНИК, Ю. Ф. ШУТИЛИН. Республиканская научно-техническая конференция по проблемам совершенствования способов переработки каучуков и резиновых смесей. Тезисы докладов, г. Ярославль, 1971 г.

8. А. Д. СЛУКИН, В. В. НЕСКОРОМНЫЙ. Высокомолекулярные соединения, т. XIII, № 1, 1971 г.

9. Отчет по отраслевой научно-исследовательской лаборатории за 1968 г.

10. Отчет по отраслевой научно-исследовательской лаборатории за 1969 г.

11. Отчет по отраслевой научно-исследовательской лаборатории за 1970 г.

Материалы диссертации были изложены в докладах на научно-технических конференциях Воронежского технологического института в 1968, 1969, 1970 и 1971 годах, на юбилейной конференции Воронежского филиала Всесоюзного ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательского института синтетического каучука в 1969 г., на Республиканской научно-технической конференции по проблемам химии и технологии процессов вулканизации каучуков в г. Днепропетровске в 1970 г., на Республиканской научно-технической конференции по проблемам совершенствования способов переработки каучуков и резиновых смесей в г. Ярославле в 1971 г.