

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1966

№ 2

УДК 678.01:53+678.43

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАЗРУШЕНИИ РЕЗИН

*М. В. Каждан, Т. Н. Дюмаева, З. Я. Берестнева,
В. А. Каргин*

В предыдущей работе было установлено, что при длительной вулканизации хлоропреновых каучуков происходит разрушение надмолекулярных структур. В дальнейшем при хранении в нормальных условиях вновь протекают процессы упорядочения вплоть до образования сферолитов [1]. Полученные данные были объяснены следующим образом. Возникновение вулканизационной сетки происходит не между отдельными молекулярными цепями, а между первичными структурными элементами, имевшимися в каучуках. В этом случае и при разрушении полученных после вулканизации резин должны, по-видимому, сохраняться элементарные структурные образования, являющиеся составными элементами для построения более сложных структур.

Поэтому задачей настоящей работы явилось исследование процессов структурообразования, протекающих при разрушении резин.

В качестве объектов исследования были выбраны некристаллизующийся натрий-бутадиеновый каучук (СКБ) и хорошо кристаллизующиеся каучуки — неопрены АС и В.

Исследования проводили на электронных микроскопах УЭМБ-100 и ГЕМ-5 У. Образцы готовили следующим образом. Для получения резин был применен метод термовулканизации как наиболее жесткий, позволяющий проводить процесс без внесения добавок. СКБ вулканизовали в вакууме при 200° в течение 1—3 суток. Неопрены В и АС вулканизовали также в вакууме, но время вулканизации было несколько другое — от 6 до 32 час. Полученные резины развалисьвали на лабораторных вальцах при комнатной температуре до растворимого состояния, после чего растворяли в CCl_4 также при комнатной температуре. Для исследования в электронном микроскопе образцы готовили обычным способом — нанесением капли раствора на коллоксилиновую подложку при комнатной температуре.

На рис. 1, а представлена микрофотография тонкой пленки невулканизованного СКБ. Можно видеть типичную для эластомеров картину беспорядочно расположенных, не имеющих границ раздела лентообразных структур. Если этот же каучук завулканизовать до резины с густотой сетки $1 \cdot 10^{19} \text{ св/г}$ и приготовить образцы указанным выше способом, то отчетливо видно изменение характера структурообразования. На фоне беспорядочно разбросанных лентообразных структур наблюдаются более плотные и более регулярно расположенные ленточные образования (рис. 1, б).

Далее в качестве объекта исследования был взят быстро кристаллизующийся неопрен АС, который после вулканизации и вальцевания дает иной характер структур по сравнению с исходным каучуком [2]. На рис. 2, а и б показана типичная картина развализованного вулканизата неопрена АС с различной густотой сетки: а — $1 \cdot 10^{19} \text{ св/г}$; б — $1,5 \cdot 10^{19} \text{ св/г}$. На рис. 2, а

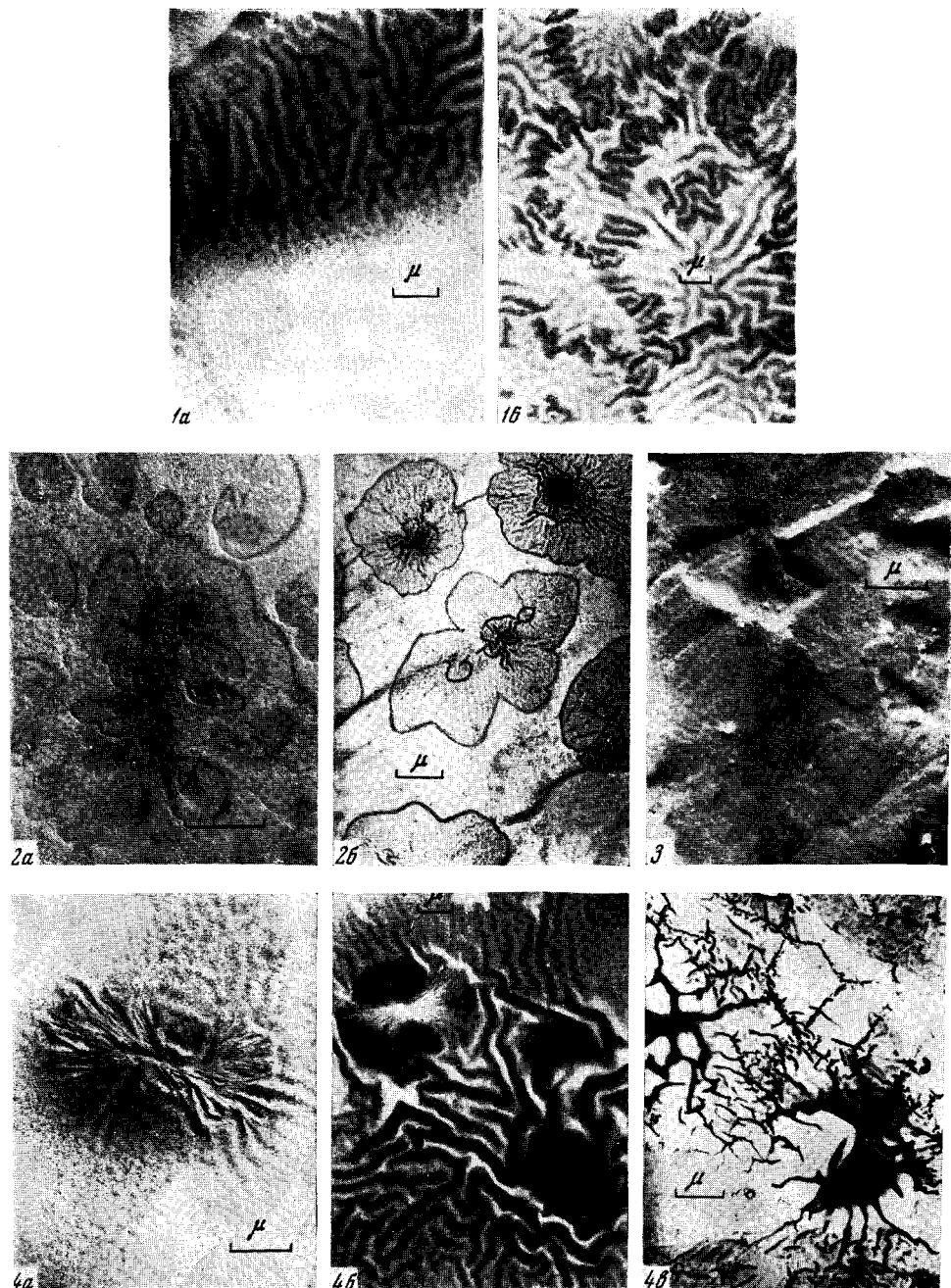


Рис. 1. *a* — Пленка СКБ, невулканизованная; *б* — пленка СКБ, приготовленная на основе вальцованной резины с густотой сетки $1 \cdot 10^{19}$ св/с

Рис. 2. *a* — Пленка неопрена АС, приготовленная на основе вальцованной резины с густотой сетки $1 \cdot 10^{19}$ св/с; *б* — то же с густотой сетки $1,5 \cdot 10^{19}$ св/с

Рис. 3. Реплика с поверхности вулканизата неопрена W (густота сетки $1,5 \cdot 10^{19}$ св/с)

Рис. 4. *a* — Пленка неопрена W, приготовленная на основе термовулканизированной и вальцованной резины с густотой сетки $1,5 \cdot 10^{19}$ св/с; *б* — то же с добавкой тонекса; *в* — то же с густотой сетки $2,8 \cdot 10^{19}$ св/с

можно видеть спиральный рост кристаллов на первоначально образовавшихся плоскостях. (Образец хранили на воздухе в течение суток.) С увеличением густоты сетки подобная картина наблюдается лишь после 3-суточного стояния образца. При густоте сетки $1,5 \cdot 10^{19} \text{ св/г}$ даже через неделю видно лишь начало образования описанных выше структур (рис. 2, б). Из сравнения этих микрофотографий можно заметить, что процессы структурообразования при разрушении резин замедляются с увеличением времени вулканизации, а следовательно, и увеличением густоты сетки. Интересно отметить, что при разрушении вулканизата неопрена АС возникают более совершенные структуры, не наблюдавшиеся в исходном каучуке. По-видимому, это объясняется тем, что при вальцевании сохраняются структурные элементы (пачки молекулярных цепей), которые при протекании дальнейших процессов структурообразования укладываются в более совершенные структуры.

Более детально процессы структурообразования были изучены на неопрене W, который кристаллизуется с меньшей скоростью, чем неопрен АС. Образцы этого каучука вулканизовали двумя путями: 1) термовулканизацией при 153° в вакууме без добавок и 2) с добавлением тонекса (1 вес. ч.) при 130° на воздухе в прессформе. Для определения характера структурообразования в вулканизатах неопрена W была сделана реплика с резины, завулканизованной в прессформе на воздухе (рис. 3); густота сетки $1,5 \cdot 10^{19} \text{ св/г}$. На снимке отчетливо видно, что все поле зрения усеяно хорошо сформированными сферолитами. При большей густоте сетки ($2,8 \cdot 10^{19} \text{ св/г}$) реплика не дает картины каких-либо структур. При вулканизации в вакууме получались пористые резины, ввиду чего с них нельзя было изготовить пригодных реплик. Исследование структур разрушенных резин проводили по способу, описанному выше. Процессы структурообразования в этом случае не зависят от способа вулканизации. На рис. 4, а представлена микрофотография неопрена W после термовулканизации, вальцевания и растворения в CCl_4 . В поле зрения наряду с беспорядочно расположеннымными лентообразными структурами видны хорошо сформированные сплошные структуры. Аналогичную картину можно наблюдать на рис. 4, б (неопрен W с добавкой тонекса). Густота сетки в обоих случаях — $1,5 \cdot 10^{19} \text{ св/г}$. Если же густоту сетки увеличить до $2,8 \cdot 10^{19} \text{ св/г}$ (~ 330 углеродных атомов между спивками), то никаких упорядоченных образований не удается наблюдать, а видны лишь беспорядочно расположенные обрывки лент (рис. 4, в). Таким образом, исследование процессов структурообразования в разрушенных вулканизатах различных каучуков показало, что после вальцевания вулканизатов и последующего растворения вновь возникают надмолекулярные структуры, отличающиеся по характеру от исходных каучуков. Это обстоятельство позволяет утверждать, что процессы спшивки при вулканизации осуществляются не между отдельными молекулярными цепями, а между первичными структурными элементами. При вальцевании разрушение вулканизатов происходит, по-видимому, по местам спивок с сохранением элементарных структур, что особенно отчетливо заметно на рис. 4, в, где видны более тонкие структурные образования. Дальнейший процесс упорядочения можно представить как укладку этих первичных структурных элементов, сохранивших достаточную подвижность, в более сложные надмолекулярные образования. Возникновение надмолекулярных структур в разрушенных резинах можно объяснить только с точки зрения образования вулканизационной сетки между первичными структурными элементами, из которых в дальнейшем строятся более сложные надмолекулярные структуры, а не между отдельными перепутанными молекулярными цепями, т. е. процесс вулканизации является гетерогенным со структурной точки зрения.

Выходы

1. Проведено электронномикроскопическое исследование процессов структурообразования, протекающих при разрушении вулканизатов не-кристаллизующегося натрийбутадиенового каучука (СКБ) и кристаллизующихся хлоропреновых каучуков.

2. Показано, что в разрушенных вулканизатах вновь протекают процессы упорядочения с образованием надмолекулярных структур, по своему характеру отличающихся от надмолекулярных структур в исходных каучуках.

3. Показано, что скорость процессов структурообразования в разрушенных резинах зависит от густоты вулканизационной сетки: с увеличением густоты сетки процессы структурообразования замедляются.

4. На основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что процесс вулканизации в структурном смысле является гетерогенным.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **158**, 939, 1964.
2. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 906, 1964.

STUDYING OF STRUCTURE FORMATION AT RUBBER BREAKAGE

*M. V. Kazhdan, T. N. Dyumaeva, Z. Ya. Berestneva,
V. A. Kargin*

Summary

It was carried out electronmicroscopic studying of structure formation processes taking place at breakage of SKB and neoprens W and AC vulcanizates. In broken rubbers there occur ordering processes resulting in supermolecular structures which differ from the ones in original rubbers. It was noted that the rate of structure formation in broken rubbers is slowed down with the network density increase. On the basis of the results obtained it was concluded that from the structural point of view vulcanization is heterogeneous process.