

УДК 678.01:53

**ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ  
В ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ МЕТОДАМИ  
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И СВЕТОРАССЕЯНИЯ**

**A. С. Шашков, Ю. И. Котов, А. А. Сердан,  
Е. М. Мурашева, Ф. А. Галил-Оглы, [А. С. Новиков]**

Ранее было показано [1, 2], что метод ЯМР в применении к ориентированным эластомерам весьма чувствителен к нарушениям ближнего порядка вдоль молекулярной цепи полимера. В общем случае при помощи только ЯМР нельзя проследить за изменением в надмолекулярных образованиях при той или иной обработке полимеров, и метод ЯМР не может конкурировать в этом смысле с электронной микроскопией, светорассеянием, рентгенографией и т. д. Однако сочетание широкополосного ЯМР с указанными методами может дать важную дополнительную информацию о микроструктуре надмолекулярных образований полимера, причем, в отличие от рентгенографии и электронографии, объем этой информации не убывает при переходе от кристаллических полимеров к аморфным. В настоящей работе проведено параллельное исследование методами ЯМР и светорассеяния структурных превращений в двух типах эластомеров — кристаллизующемся и аморфном при их химической вулканизации. Изучено влияние густоты вулканизационной сетки и предыстории образцов на надмолекулярные образования и на характер упаковки макромолекул.

**Объекты и методы исследования**

В качестве кристаллизующегося эластомера был выбран хлоропреновый каучук неопрен W, а в качестве аморфного — бутадиеннитрильный каучук СКН-26. Выбор объектов был обусловлен прежде всего требованиями, предъявляемыми методами исследования. Поскольку ЯМР исследования проводили на ориентированных образцах, крайне желательным для выявления ориентационных ЯМР эффектов было наличие в молекулярной цепи полимеров метиленовых и отсутствие метильных и фенильных групп. Для светорассеяния важным условием является прозрачность каучуков и их вулканизатов.

Спектры ЯМР снимали при температуре жидкого азота на спектрометре JNM-3 при частоте 30  $M\gamma$ . Рассеяние поляризованного света от пленок изучали в области малых углов на установке, аналогичной описанной в литературе [3].

Для образцов каучука неопрен W были сняты рентгеновские дифрактограммы на дифрактометре ДРОН-1 при комнатной температуре и при 0°. Образцы для исследований готовили следующим образом. В хлоропреновый каучук вводили на вальцах 4 вес. ч. окиси магния, 5 вес. ч. окиси цинка и различные дозировки ускорителя вулканизации — 2-меркаптоимидазолина (1,5; 0,5 и 0,25 вес. ч.) на 100 вес. ч. каучука. После введения вулканизующих агентов каучук вулканизовали в прессе под давлением 150  $atm$  и 143°. Бутадиеннитрильный каучук вводили на вальцах только перекись дикумила (0,5 и 0,25 в. ч. на 100 в. ч. каучука). Условия вулканизации в прессе: давление 150  $atm$ , температура 153°.

Для вулканизатов хлоропренового каучука по набуханию в бензоле определяли густоту сетки.

Образцы с 1,5, 0,5 и 0,25 вес. ч. 2-меркаптоимидазолина имели 170, 320 и 550 атомов углерода между спицами. Густоту сетки для вулканизатов нитрильного каучука

не определяли. Для образцов хлоропренового каучука, использовавшихся в экспериментах по светорассеянию, количество окислов было уменьшено (1 вес. ч. ZnO и 1 вес. ч. MgO). Однако измерение густоты сетки для этих образцов показало, что они имеют те же параметры сетки, что и соответствующие образцы с большим содержанием окислов.

Для ЯМР и рентгеновских исследований были приготовлены вулканизаты с различной предысторией (табл. 1).

Из пластинок, полученных, как описано выше, готовили образцы для светорассеяния, рентгеновских и ЯМР исследований. Приготовление ориентированных образцов для ЯМР исследований описано ранее [1]. Здесь лишь отметим, что полоски каучука растягивали на станке на 300% после охлаждения их от комнатной температуры (или от 0°) до -20°. Затем во избежание релаксационных процессов температуру растянутой полоски понижали до температуры стеклования, после чего готовили образец для ЯМР исследований. Для всех полученных таким образом образцов снимали зависимость второго момента линий поглощения ЯМР от угла  $\alpha$  между осью вытяжки полимера и направлением поля лабораторного магнита. При каждом фиксированном положении угла  $\alpha$  записывали несколько спектров. Существование нелинейной угловой зависимости второго момента  $\Delta H_2^2$  (т. е. наличие заметной преимущественной ориентации межпротонных векторов в растянутом полимере) считалось доказанным лишь тогда, когда средняя квадратичная ошибка измерений при каждом фиксированном  $\alpha$  была меньше общей амплитуды изменения  $\Delta H_2^2$  в интервале углов  $\alpha$  от 0 до 90°. Как правило, кривые зависимости  $\Delta H_2^2 / \alpha$  по форме соответствовали теоретически рассчитанной кривой для ориентированных образцов исследуемых каучуков.

Образцы для светорассеяния вырезали из пленок толщиной 0,2—0,3 мм. Снимки рассеянного света  $V_v$  (параллельные поляроиды) и  $V_n$  (скрещенные поляроиды) были получены для нерастянутых и растянутых образцов. Растяжение образцов проводили в специальной рамке. Ось вытяжки располагали всегда вертикально. В случае

Таблица 1  
Характеристики и нумерация исследуемых образцов

Каучуки и вулканизаты	Предыстория			
	Прогрев в прессе с последующим охлаждением до 20° под давлением 30 мин.	прогрев в прессе с последующим резким охлаждением до 0° во льду	прогрев в прессе, охлаждение под давлением до 20°, отдых при $T_{комн}$ 2 месяца	специальная термическая обработка *
Исходный каучук неопрен W	1к **	—	—	—
Вулканизаты неопрена W с параметром сетки 550 углеродных атомов между спивками	2к	4к	6к	8к
Вулканизаты неопрена W с параметром сетки 320 углеродных атомов между спивками	3к	5к	7к	9к
Вулканизаты неопрена W с параметром сетки 170 углеродных атомов между спивками	10к 1а **	—	—	—
Исходный каучук СКН-26		—	—	—
Вулканизаты СКН-26 с 0,25 вес. ч. перекиси дикумила	2а	4а	6а	8а
Вулканизаты СКН-26 с 0,5 вес. ч. перекиси дикумила	3а	5а	7а	9а

\* Специальная термическая обработка заключалась в следующем. Образцы типа 2к, 3к, 2а, 3а быстро нагревали в среде аргона до 100° и выдерживали при этой температуре 5 час., после чего следовало медленное охлаждение до комнатной температуры в течение суток (скорость падения температуры 3 град/час).

\*\* к — Кристаллизующийся (неопрен W), а — аморфный (СКН-26).

образцов 5а, растяжение и съемку проводили при температуре 0°. Каждые из серии снимков ( $V_0$  и  $V_n$ ) получали в одинаковых условиях.

Рентгеновские дифрактограммы для нерастянутых образцов снимали при комнатной температуре (для образцов 4к и 5к — при 0°).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены угловые зависимости второго момента линий поглощения ЯМР трех образцов хлоропренового каучука. Как видно из рисунка, образцы 1к и 3к дают примерно одинаковую амплитуду угловой

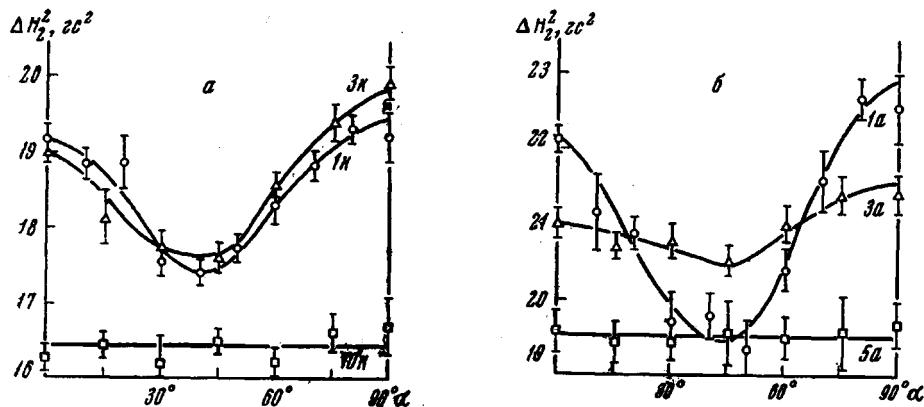


Рис. 1. Угловая зависимость второго момента линии поглощения ЯМР ( $-196^{\circ}$ ) для растянутых на 300% образцов кристаллизующегося хлоропренового (а) и аморфного бутадиенитрильного (б) каучуков (обозначения см. в табл. 1)

зависимости второго момента при одной и той же степени вытяжки образца. Аналогичную картину наблюдали и для других образцов кристаллизующегося неопрена W. Исключением является образец 10к с густотой сетки, характеризуемой параметром 170 атомов углерода между спицами. При той же степени растяжения, что и у других образцов, 10к ведет себя с точки зрения ЯМР, как изотропный образец, не обнаруживая угловой зависимости второго момента. Общий второй момент ( $(\Delta H_2^2)_{\text{общ}}$  для каждого фиксированного угла  $\alpha$  можно представить в виде суммы [4]

$$(\Delta H_2^2)_{\text{общ}} = (1 - x)(\Delta H_2^2)_{\text{выч}} + x(\Delta H_2^2)_{\text{изотр}},$$

где  $(\Delta H_2^2)_{\text{выч}}$  — вычисленное значение [5] второго момента для ориентированного образца при данном  $\alpha$ ;  $(\Delta H_2^2)_{\text{изотр}}$  — экспериментальное зна-

Таблица 2

Доля изотропной составляющей  $x$  для невулканизированных и вулканизированных образцов неопрена W и СКН-26 с различной предысторией  
(Нумерация согласно табл. 1)

Номер образца неопрена W	1к	2к	3к	4к	5к	6к	7к	8к	9к	10к
Доля изотропной составляющей $x$	0,66	0,67	0,67	0,60	0,69	0,62	0,71	0,56	0,65	1,00
Номер образца СКН-26	1а	2а	3а	4а	5а	6а	7а	8а	9а	—
Доля «изотропной составляющей» $x$	0,62	0,89	0,90	1,0	1,00	0,87	0,90	0,77	0,84	—

чение второго момента для изотропного образца;  $x$  — доля «изотропной составляющей» в  $(\Delta H_2^2)_{\text{общ}}$ . Величина  $x$ , рассчитанная из экспериментальных и теоретических [5] кривых угловой зависимости второго момента, может служить полуколичественной мерой этой зависимости. Малым  $x$  при этом соответствует большая степень ориентации макромолекул и их сег-

ментов вдоль оси вытяжки. В табл. 2 приведены значения  $x$  для всех исследованных образцов неопрена W. Как видно из таблицы, для всех образцов (кроме 10к)  $x$  примерно одинаково и колеблется в пределах  $0,64 \pm 0,08$ . На рис. 2 показаны рентгеновские дифрактограммы образцов 1, 3, 5, 7, 9 и 10к в пределах углов рассеяния от  $5$  до  $30^\circ$ . Все образцы существенно отличаются по степени кристалличности, причем аморфное гало относительно наименьшее у образца, прошедшего специальную термическую обработку (9к), и наибольшее у образца с густой сеткой (10к). Картинны светорассеяния  $V_n$  (аналогичный вид имеют и снимки  $V_s$ ) нерастянутых и растянутых образцов неопрена W представлены на рис. 3. Нерастянутые образцы дают при комнатной температуре примерно одинаковую картину рассеяния (рис. 3, а). При растяжении образцов выявляется существенное различие в характере и степени ориентации неоднородностей при различной густоте сетки в вулканизате. Невулканизированный каучук (образец 1к, рис. 3, б) уже при растяжении на 150% дает картину рассеяния, характерную для ориентированных образцов, что свидетельствует о высокой степени коллективной ориентации неоднородностей вдоль оси растяжения. При возникновении вулканизационной сетки и с ростом ее густоты степень ориентации неоднородностей (при той же степени вытяжки) постепенно уменьшается, но остается еще весьма значительной у образца с сеткой с параметром 320 атомов углерода между спшивками (3к, рис. 3, г). Однако при переходе к образцу 10к (170 атомов углерода между спшивками) наблюдается качественное изменение картины светорассеяния (рис. 3, д). Рассеяние на этом образце минимальное, ориентация неоднородностей практически не наблюдается.

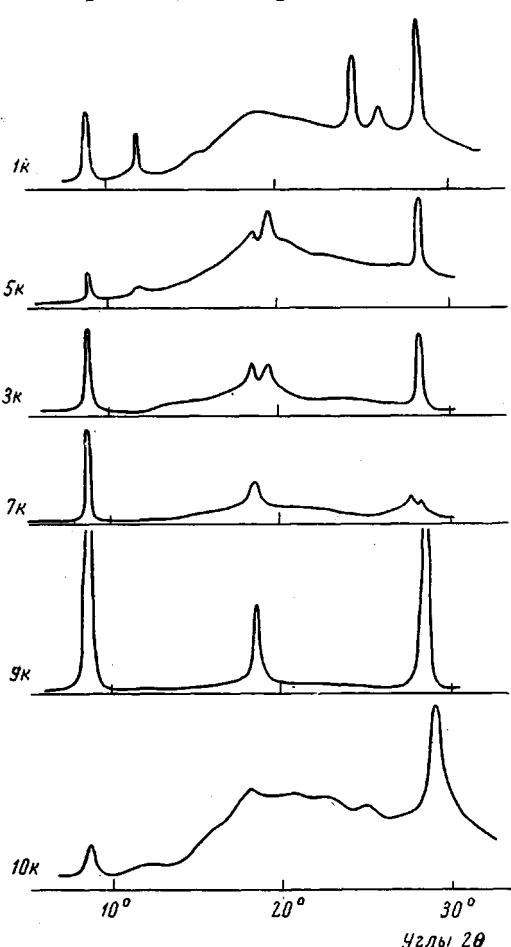


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов кристаллизующегося хлоропренового каучука с различной предысторией и густотой вулканизационной сетки (обозначения см. в табл. 1, масштаб по оси интенсивности произвольный)

Совершенно иные закономерности получены для образцов аморфного каучука СКН-26. (Аморфное строение СКН-26 было предварительно доказано съемкой дифрактограммы образца 1а). На рис. 1, б и в табл. 2 приведены результаты

ЯМР исследований невулканизированного и двух вулканизированных образцов СКН-26. Как видно из рисунка и таблицы, невулканизированный образец при растяжении на 300% показывает характерную угловую зависимость второго момента и характеризуется долей изотропной составляющей  $x = 0,62$ . При образовании сетки амплитуда угловой зависимости  $\Delta H_2^2$  заметно уменьшается, а доля изотропной составляющей возрастает. При

этом изотропная составляющая для сравнимых по предыстории образцов тем больше, чем гуще сетка. Существенное влияние на характер угловой зависимости  $\Delta H_2^2$  оказывает и предыстория образца. Если у образцов, прошедших специальную термическую обработку (8а и 9а), она наиболее выражена по сравнению с остальными вулканизатами, то для образцов, быстро охлажденных после вулканизации до 0° во льду (4а и 5а), угловая зависимость  $\Delta H_2^2$  отсутствует.

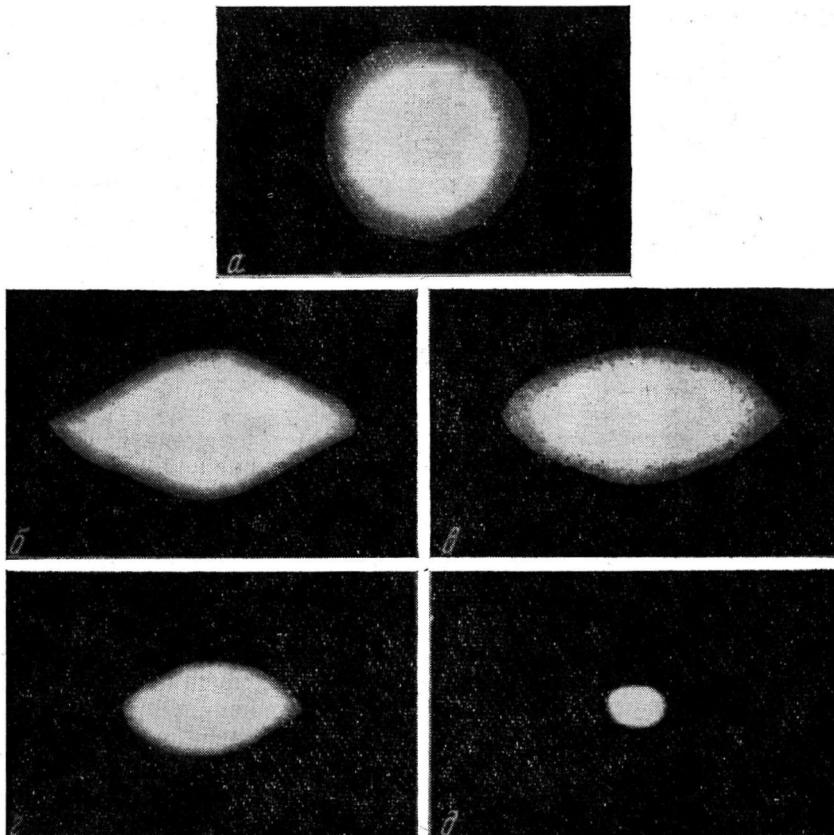


Рис. 3. Дифрактограммы светорассеяния от пленок кристаллизующегося хлоропренового каучука. Направление вытяжки вертикальное, поляроиды скрещены. Обозначения см. в табл. 1:

*a* — нерастянутый образец 1к; образцы, растянутые на 150%: *b* — 1к; *c* — 2к; *d* — 3к; *д* — 10к

На рис. 4 представлены картины светорассеяния  $V_n$  (рассмотрение снимков  $\bar{V}_v$  приводит к аналогичным выводам) образцов 1а, 3а и 5а с различной степенью вытяжки. Для невулканизированного каучука СКН-26 не имеется какого-либо характерного рассеяния от нерастянутого образца; при вытяжке последнего на 150% не наблюдается ориентационных эффектов. Поскольку съемку проводили при комнатной температуре, больших степеней вытяжки для сырого каучука достигнуть не удалось. Вулканизованный образец 3а в нерастянутом состоянии показывает ту же картину светорассеяния, что и 1а. Однако растяжение на 150% уже выявляет заметную ориентацию линейных образований, которая увеличивается при дальнейшем растяжении. Для образца, резко охлажденного во льду после вулканизации (5а), рассеяние в нерастянутом состоянии минимальное. При растяжении образца 5а рассеяние увеличивается, одновременно проявляется ориентация линейных образований. С увеличением степени вы-

тяжки образца степень ориентации линейных образований увеличивается, причем в большей мере, чем для За. Однако даже при степени вытяжки 600 % За и 5а показывают меньшую степень коллективной ориентации линейных структур относительно оси растяжения, чем в образцах 1к, 2к и 3к со степенью вытяжки 150 %. Результаты, полученные при исследовании кристаллизующегося эластомера неопрена W, находятся в хорошем согласии с развивающимися в настоящее время представлениями о гетерогенном характере вулканизации [6]. Действительно, если предположить, что до определенной концентрации поперечных связей в вулканизате спивки

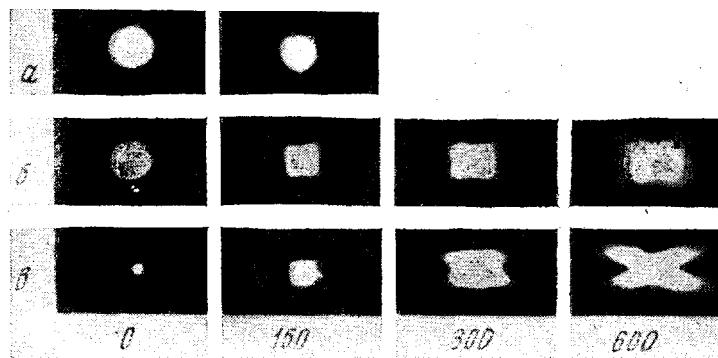


Рис. 4. Дифрактограммы светорассеяния от пленок аморфного бутадиенекнитрофенильного каучука. Направление вытяжки вертикальное, поляроиды скрещены. Обозначения см. в табл. 1: а — 1а, б — За, в — 5а. Указаны степени вытяжки образцов (%)

возникают главным образом по границам раздела надмолекулярных структур, то можно ожидать, что при растяжении образцов ориентация макромолекул в рамках существующих надмолекулярных образований обеспечивает достаточную степень порядка в расположении межпротонных векторов для возникновения угловой зависимости второго момента линии поглощения ЯМР. Данные рентгенографии и светорассеяния подтверждают это предположение. Так, для всех образцов, кроме 10к, степень кристалличности вулканизатов сравнима или больше, чем в невулканизованном каучуке, что говорит о восстановлении кристаллитов в вулканизате после охлаждения от температуры вулканизации до комнатной. Однако, как видно из рис. 3, рентгеновское рассеяние более чувствительно к предыстории образца, чем метод ЯМР (рис. 1 и табл. 2): степень кристалличности заметно меняется в зависимости от предыстории, а угловая зависимость  $\Delta H_2^2$  и доля изотропной составляющей для всех образцов, кроме 10к, остается примерно одинаковой. Это можно объяснить чувствительностью метода ЯМР к ориентации в некристаллических областях полимера. Наконец, светорассеяние дает прямое доказательство существования надмолекулярных структур в вулканизатах и их высокую степень ориентации уже при растяжении образцов на 150 % (рис. 3, а—г).

Особого обсуждения требуют результаты, полученные для образца с параметрами сетки 170 атомов углерода между спивками. Как уже отмечалось, для этого образца не наблюдается угловой зависимости второго момента, почти отсутствуют светорассеяние и ориентация надмолекулярных образований, резко падает степень кристалличности. Таким образом, результаты исследования тремя различными методами говорят о качественных изменениях в структуре образца при увеличении густоты сетки. Такое поведение образца с большой густотой сетки также подтверждает гетерогенный характер вулканизации кристаллизующихся эластомеров. Действительно, если бы вулканизационные связи равномерно распределялись по всей массе образца, то с увеличением густоты сетки следовало бы ожидать

постепенного нарастания разупорядоченности в упаковке молекулярных цепей внутри существующих надмолекулярных образований. Однако, как уже отмечалось, существенного различия в характере изменения второго момента в зависимости от угла поворота образца в магнитном поле для вулканизатов с сеткой с параметром 550 и 320 атомов углерода между спивками не наблюдается. Лишь при более густой сетке, когда становится возможным проникновение вулканизационных связей внутрь надмолекулярных структур, формирование последних из зародышей при охлаждении образца затруднено. Проникновение вулканизационных связей внутрь зародышей образования надмолекулярных структур вызывает разупорядоченность не только на надмолекулярном уровне (аморфизация образца по данным рентгенографии, однородность — по данным светорассеяния), но и на молекулярном (отсутствие ориентационных ЯМР эффектов в растянутом образце). Аналогичное явление наблюдали на вулканизатах неопредена W Каргин с сотр. [7] при электронно-микроскопических исследованиях. Авторы доказали наличие надмолекулярных структур (хорошо сформированные сферолиты) в вулканизатах с густотой сетки  $1,5 \cdot 10^{19}$  связей/г, однако реплика с образца с густотой сетки  $2,8 \cdot 10^{19}$  связей/г не дала картины каких-либо надмолекулярных образований. Правда, количественно густота сетки, при которой происходит качественное изменение надмолекулярной структуры эластомеров, в работе [7] и данной не совпадает, однако это можно объяснить различием в способе вулканизации.

Таким образом, в кристаллизующемся эластомере изменения в надмолекулярных образованиях, вызванные возникновением густой вулканизационной сетки, идут параллельно с изменениями в упаковке макромолекул в них. Другими словами, при растяжении кристаллизующегося полимера ориентация плотно упакованных молекул происходит в рамках существующих в нем надмолекулярных образований; разрушение последних приводит к искажениям в ориентации макромолекул и их сегментов в растянутом полимере, что и фиксируется методом ЯМР (отсутствие ориентационных ЯМР эффектов в растянутом образце).

Совершенно иная картина наблюдается для образцов СКН-26. Для аморфных каучуков характерны складчатые структуры, не имеющие четко выраженных границ раздела. Естественно ожидать, что вулканизация в этом случае будет иметь более гомогенный характер, т. е. возникающие вулканизационные связи будут более равномерно распределяться по массе полимера. При этом возникновение спивок приводит к нарушениям в ближнем порядке неплотно упакованных в складчатых структурах макромолекул, что и сказывается на ориентационных ЯМР эффектах. Очевидно, при образовании не слишком густой сетки макромолекулы неполностью теряют способность к восстановлению ближнего порядка, особенно при растяжении. Здесь уже становятся важными кинетические факторы: образцы, быстро охлажденные от температуры вулканизации до 0° (4а и 5а) в большей степени сохраняют высокотемпературную структуру, чем медленно охлажденные или выдержаные при комнатной температуре длительное время. Однако даже специальная термическая обработка не восстанавливает полностью первоначального порядка в укладке цепей макромолекул, что проявляется в меньшей амплитуде угловой зависимости второго момента линии поглощения для любого вулканизата по сравнению с неспищим каучуком.

В кажущемся противоречии с данными ЯМР находятся результаты исследования СКН-26 методом светорассеяния. В невулканизованном нерастянутом каучуке не наблюдается почти никакого светорассеяния, в растянутом на 150% образце картина не меняется. Между тем данные ЯМР доказывают высокую степень текстурной упорядоченности в упаковке макромолекул в сырье каучуке после его растяжения. Здесь следует, однако, учесть, что объектами светорассеяния при исследованиях под малыми углами являются лишь достаточно крупные надмолекулярные образования с

ярко выраженнымми границами раздела. Текстурная же упорядоченность макромолекул возможна и в пределах очень мелких надмолекулярных образований (например, пачек) или образований, не имеющих четко выраженных границ раздела (складчатые структуры).

В вулканизованных нерастянутых образцах СКН-26 светорассеяние также почти отсутствует. Однако при растяжении, в отличие от сырого каучука, рассеяние становится заметным: кроме того, проявляется осевая ориентация, характерная для крупных линейных образований. Между тем, данные ЯМР говорят о нарушении текстурной упорядоченности в упаковке самих макромолекул в вулканизатах, растянутых на 300%. Создается впечатление, что вулканизационные связи способствуют возникновению линейных надмолекулярных образований в растянутом эластомере, но те же связи препятствуют возникновению текстурной упорядоченности при упаковке макромолекул внутри этих образований в процессе растяжения образца. Другими словами, вулканизация аморфного эластомера приводит к увеличению структурной упорядоченности на надмолекулярном уровне, но при этом нарушает текстурную упорядоченность в упаковке самих макромолекул.

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Москаленко за съемку рентгеновских дифрактограмм.

### Выводы

1. Методами ядерного магнитного резонанса и светорассеяния подтвержден гетерогенный характер вулканизации кристаллизующегося хлоропренового каучука.

2. При достаточно высокой концентрации вулканизационных связей последние проникают внутрь зародышей надмолекулярных структур, что затрудняет их формирование при охлаждении от температуры вулканизации до комнатной и вызывает разупорядоченность как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровне.

3. Для аморфного бутадиеннитрильного каучука, не имеющего в исходном состоянии надмолекулярных структур с четко выраженнымми границами раздела, возможна гомогенная вулканизация.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
28 VI 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Высокомолек. соед., 8, 267, 1966.
2. А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1967, № 4, 5.
3. A. Plaza, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 40, 267, 1959.
4. I. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 4, 941, 1966.
5. А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Высокомолек. соед., Б9, 896, 1967.
6. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 158, 939, 1964.
7. М. В. Каждан, Т. Н. Юмаева, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 204, 1966.

### STUDY OF ORIENTATION EFFECTS IN VULCANIZED ELASTOMERS BY MEANS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND LIGHTSCATTERING

A. S. Shashkov, Yu. I. Kotov, A. A. Serdan, E. M. Murasheva,

F. A. Galil-Ogly, A. S. Novikov

### Summary

Effect of network density on structure of crystallized chloroprene and amorphous butadienenitrile rubbers has been studied by means of broad-line NMR and lightscattering. Heterogeneous character of vulcanization is proved for chloroprene rubber. For butadiene-nitrile rubber homogeneous character is possible. Rising of crosslinks disturb texture order in elongated elastomers.