Том (А) XIV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1972 № 4

УДК 541.64 : 543.422.23

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНЕНИЯ И ВУЛКАНИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ КАУЧУКА ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

З. И. Савельева, С. К. Ракова, В. И. Квливидзе, Н. Н. Лежнев

Исследование каучуков с наполнителями методом ЯМР представляет большой интерес для выяснения механизма «усиления» резин. Введение активного наполнителя изменяет механические свойства каучука и вулканизата. В ряде работ [1—9] для исследования каучуков был использован метод ЯМР. Однако до настоящего времени имеются разноречивые данные о влиянии наполнения и вулканизации на спектры ЯМР [3]. Нами установлено [7, 8], что введение в кристаллизующийся каучук активной сажи увеличивает долю аморфной части и уменьшает в ней подвижность молекул; дезактивированная при высокой температуре (графитированная) сажа хуже распределяется в каучуке, образуя неоднородности, мало уменьшает степень кристалличности и почти не оказывает влияния на подвижность ядер в аморфных областях полимера. Время спин-спиновой релаксации T_2 при комнатной температуре уменьшается при введении сажи, причем наблюдалась корреляция между активностью сажи и степенью уменьшения T_2 [9].

Изменение структуры каучука и подвижности различных участков макромолекул может происходить в процессе смешения каучука с сажей, при прогревании этой смеси и при вулканизации. Представляет интерес получить данные об этих изменениях в смеси каучук — сажа, не содержащей других ингредиентов резины, после прогревания такой смеси при температуре вулканизации, а также исследовать методом ЯМР влияние образования вулканизационной сетки на подвижность участков макромолекул каучука.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были каучук «европрен-цис» (полибутадиеновый кристаллизующийся стереорегулярный, содержащий 94% *цис*-формы) и система каучук + наполнитель с сажей типа HAF (Вулкан-3). Сажу вводили в каучук на холодных вальцах по стандартной методике. Образцы запаивали в стеклянные ампулы, и они находились в таком виде в течение всего эксперимента.

Для наблюдения сигналов ПМР использовали спектрометр широких линий. Спектры записывали в виде производной сигнала поглощения. Исследования проводили в температурном интервале —170 — —50°. Образцы медленно охлаждали от комнатной температуры до —170°, выдерживали 30 мин., затем нагревали до температуры опыта. Перед записью сигнала образец при температуре опыта также выдерживали в течение 30 мин. Колебания температуры во время измерений были меньше 0,5° за 30 мин. Исследовали температурные зависимости ширины, второго момента и формы линии ПМР [10]. Ширину линии определяли с точностью ±(3—5) %, второй момент с точностью ±(5—7) %.

Были изучены две серии образцов. В первой серии исследовали ненаполненный каучук и смесь каучук — сажа, во второй — смесь каучук — сажа, эту же смесь, прогретую при 143°, и вулканизат. Срок хранения каучука и сажи для этих серий

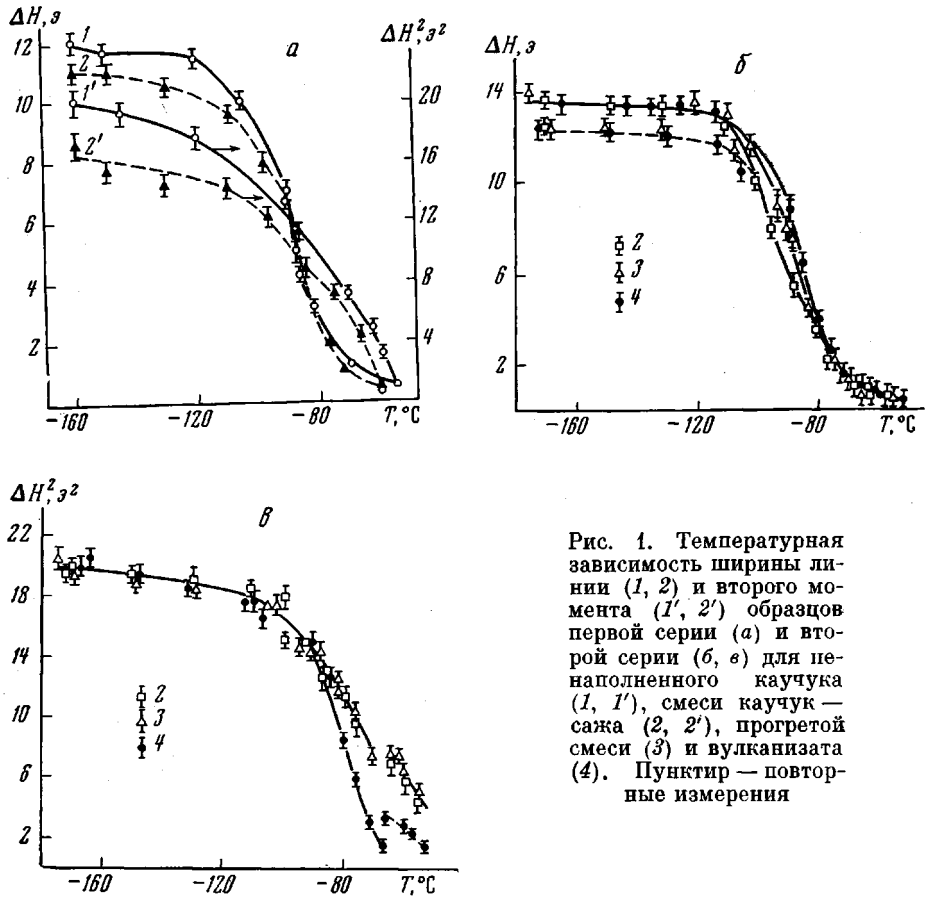

Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии (*1*, *2*) и второго момента (*1'*, *2'*) образцов первой серии (*а*) и второй серии (*б*, *в*) для ненаполненного каучука (*1*, *1'*), смеси каучук — сажа (*2*, *2'*), прогретой смеси (*3*) и вулканизата (*4*). Пунктир — повторные измерения

был различен. Для образцов второй серии были проведены измерения сразу после изготовления и через 6 месяцев с целью выяснения влияния старения системы.

Температурные зависимости ширины линии и второго момента для первой и второй серии образцов приведены на рис. 1. По методике, описанной в работе [7], сравнивали формы линий сигналов ЯМР для разных образцов при различных температурах. На рис. 2 в относительных единицах представлены формы линий для образцов второй серии.

Результаты и их обсуждение

Из температурной зависимости ширины линии для образцов первой серии можно заключить (рис. 1), что в низкотемпературном интервале (—160 — —120°) ширина линии для обеих систем меняется мало. В этой области температур ширина линии определяется взаимным расположением неподвижных протонов. Некоторое уменьшение ширины линии каучука, наполненного сажей, по сравнению с ненаполненным можно объяснить увеличением расстояния между макромолекулами при внедрении частиц сажи. Это должно приводить к уменьшению межмолекулярного вклада во второй момент, что видно из рис. 1.

Как следует из работы [11], медленное охлаждение *цис*-полибутадиенового каучука от комнатной температуры до температуры ниже точки стеклования приводит к кристаллизации каучука. Повышение температуры выше —110° вызывает уменьшение ширины линии для обеих систем, что, по-видимому, связано с началом подвижности в аморфных областях. Значительное уменьшение ширины линии выше —90°, вероятно, обусловлено началом плавления и рекристаллизации каучука, которое начина-

ется задолго до начала общего процесса плавления (при —20°) [11, 12].

Анализ температурной зависимости второго момента (рис. 1) подтверждает выводы, сделанные при рассмотрении температурной зависимости ширины и формы линий ЯМР. Выше —90° наблюдается небольшое различие по ширине линии и второму моменту между ненаполненным и наполненным каучуком.

Для образцов второй серии характер температурной зависимости ширины линии (рис. 1) не изменяется по сравнению с первой серией. В области —170 — —115° не наблюдается различия по ширине линии между системами: каучук — сажа, прогретой смесью и вулканизатом. Выше —115° начинается сужение линии ЯМР, что связано с размораживанием определенных групп ядер в аморфных областях полимера, а также рекристаллизацией и плавлением кристаллитов. Температурный интервал, в котором происходит сужение линии (—115 — —65°), примерно одинаков для всех трех образцов. При этих температурах хорошо заметно различие между ширинами линий: наибольшая ширина линии при заданной температуре — у вулканизата, наименьшая — у смеси каучук — сажа. При температуре выше —65° различие в ширине линий между тремя образцами менее заметно.

Так как ширина линии в температурном интервале —115 — —65° определяется в основном подвижными ядрами в аморфных областях, то можно предположить, что предварительный прогрев смеси каучук — сажа приводит к бóльшему взаимодействию сажи с молекулами каучука; это выражается в уменьшении подвижности протонов в аморфных областях. Вулканизация каучука приводит к еще большему уменьшению подвижности, очевидно, сегментальной.

Значения вторых моментов в низкотемпературном интервале (—170 — —110°) для образцов второй серии не различаются между собой (рис. 1). Величина второго момента (20 $э^2$) значительно превышает теоретическую величину внутримолекулярного вклада во второй момент для полибутадиенов, равную 14 $э^2$ [13], что связано с наличием межмолекулярного взаимодействия. С повышением температуры величина второго момента уменьшается для всех образцов. Выше —85° второй момент у вулканизованного образца значительно меньше, чем у смеси каучук — сажа и прогретой смеси, для которых вторые моменты мало различаются между собой. Это означает, что в процессе вулканизации уменьшается разница в подвижности ядер в аморфных и кристаллических областях полимера, система становится более однородной. Об этом же свидетельствует и рассмотрение формы линии образцов (рис. 2, *б*). Линия ЯМР для вулканизованного образца имеет меньше «крылья», чем линии для смеси каучук — сажа и прогретой смеси при той же температуре.

Форма линии у образцов второй серии при всех температурах существенно отличается от гауссовой: при низких температурах отличие от кривой Гаусса наблюдается в центральной части линии (рис. 2, *а*), при высоких — в крыльях (рис. 2, *б*). В спектрах ЯМР для всех трех образцов наряду с основной линией присутствует узкая компонента шириной ~ 2 *э*. Эта компонента наиболее ярко выражена у смеси каучук — сажа, менее выражена у прогретой смеси и совсем слабо у вулканизата (рис. 2, *а*). Около —80° происходит слияние двух компонент, и при более высоких температурах (рис. 2, *б*) наблюдается только одна компонента (при этом линия имеет очень длинные крылья). Наличие узкой компоненты, по-видимому, обусловлено протонами сажи [7]. Малая интенсивность узкой компоненты у вулканизованного образца может означать образование связей каучук — сажа с участием водородсодержащих групп сажи.

Повторные измерения, проведенные со второй серией образцов через 6 месяцев, показали, что ширина линии ЯМР несколько уменьшается по сравнению с первоначальной при температурах ниже —90°. Величина вто-

рого момента остается практически той же самой при этих температурах, а при температуре выше —70° (рис. 1) соответствующие кривые для «состарившихся» образцов проходят выше первоначальных, хотя характер зависимости качественно не меняется: кривая для вулканизованного образца лежит заметно ниже кривой для смеси каучук — сажа и прогретой

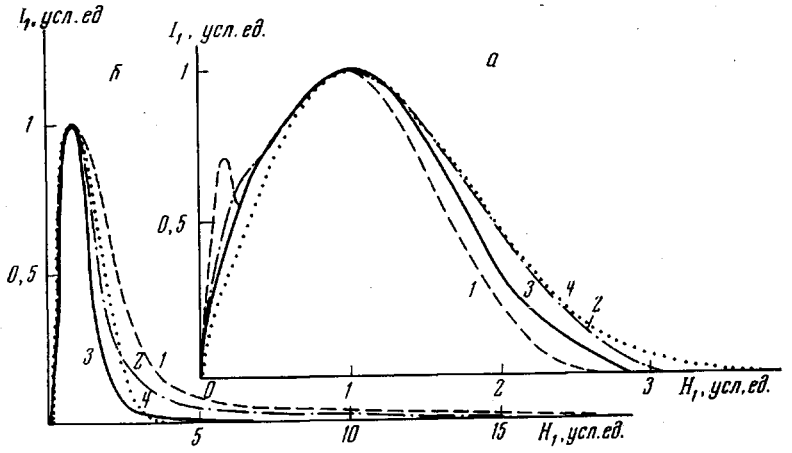

Рис. 2. Преобразованные формы линий для образцов второй серии при —90 (*а*) и —60° (*б*) для смеси каучук — сажа (*1*), прогретой смеси (*2*), вулканизата (*3*), линии гауссовой формы (*4*)

смеси. Увеличение второго момента в процессе старения образца, по-видимому, обусловлено увеличением числа сшивок между макромолекулами.

Авторы выражают благодарность В. Ф. Киселеву за внимание к работе и ценные замечания.

Выводы

1. Введение активной сажи в кристаллизующийся *цис*-полибутадиен приводит к раздвижению полимерных цепей.

2. Предварительное нагревание смеси каучук — сажа уменьшает подвижность ядер, т. е. взаимодействие сажи с каучуком при прогреве возрастает.

3. Вулканизация несколько «аморфизует» полимер. При этом происходит дальнейшее уменьшение подвижности в аморфных участках каучука.

4. В результате старения наполненного каучука и вулканизата увеличивается число областей малой подвижности макромолекул, т. е. нарушается однородность системы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
7 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. N. L. Alpert, Phys. Rev., 72, 637, 1947; 75, 398, 1949.
2. L. V. Holroyd, R. S. Codrington, B. A. Mrowca, E. Guth, J. Appl. Phys., 22, 696, 1951.
3. Сб. Физика полимеров, под ред. М. В. Волькенштейна, Изд-во иностр. лит., 1960; И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
4. H. S. Gutowsky, L. H. Meyer, J. Chem. Phys., 21, 2122, 1953; H. S. Gutowsky, A. Saika, M. Takeda, D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 27, 534, 1957.
5. V. R. Honnold, F. McCaffrey, B. A. Mrowca, J. Appl. Phys., 25, 1219, 1954.
6. M. A. Waldrop, J. Kraus, Rubber Chem. and Technol., 42, 1155, 1969.
7. В. И. Квливидзе, С. Г. Климанов, Н. Н. Лежнев. Высокомолек. соед., А9, 1924, 1967.

8. В. И. Квливидзе, С. К. Ракова, Н. Н. Лежнев, Сб. Углеродные сажи. Способы получения и усиливающие свойства, Зап.-Сиб. изд-во, 1971.
9. Н. Н. Лежнев, Б. Я. Ямпольский, Н. М. Лялина, В. П. Древинг, Л. И. Коготкова, Докл. АН СССР, 160, 861, 1965.
10. Э. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, Изд-во иностр. лит., 1957.
11. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., 7, 1188, 1965.
12. M. L. Dannis, J. Appl. Polymer Sci., 7, 231, 1963.
13. Н. М. Сергеев, В. Л. Карпов, Ж. структ. химии, 5, 230, 1964.

EFFECT OF FILLING AND VULCANIZATION ON RUBBER STRUCTURE AS SHOWN BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

Z. I. Savel'eva, S. K. Rakova, V. I. Kvlividze, N. N. Lezhnev

Summary

The change in the structure of *cis*-polybutadiene rubber and in the mobility of the regions of macromolecules after introduction of active carbon black, heating of the mixture and vulcanization has been studied by NMR. The temperature dependence of the width, second moment and shape of the NMR line has been measured in the temperature range —170 — —50°. The effect of the «ageing» of the system has been elucidated. It is shown that introduction of active carbon black leads to separation of polymer chains. Preheating of the rubber-carbon black mixture at the vulcanization temperature decreases the mobility of the nuclei, i. e. the interaction of carbon black with rubber increases during heating and vulcanization leads to further decrease of mobility in amorphous rubber regions. The ageing of rubber and vulcanizate increases the number of regions where macromolecules have low mobility, i. e. the system homogeneity is impaired.