

УДК 541.64:543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ КАУЧУК — ПЛАСТИК МЕТОДОМ ЯМР

A. С. Шашков, В. Н. Фомин

Методом ЯМР изучено взаимодействие в смесях и вулканизатах на основе СКФ-26 и сополимеров тетрафторэтилена с винилиденфторидом и тетрафторэтилена с трифторметиленом. Показано, что в рассмотренных системах имеет место совместная вулканизация фторкаучука и фторопластов, что может обуславливать усиливающий эффект.

Ранее было показано, что в двухкомпонентных системах полимер — полимер и полимер — пластификатор изменение величины второго момента линии поглощения ЯМР позволяет судить о характере взаимодействия между компонентами [1, 2]. При отсутствии взаимодействия на молекулярном уровне

$$(\Delta H_2^2)_{1,2} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} (\Delta H_2^2)_1 + \frac{N_2}{N_1 + N_2} (\Delta H_2^2)_2, \quad (1)$$

где $(\Delta H_2^2)_{1,2}$, $(\Delta H_2^2)_1$, $(\Delta H_2^2)_2$ — вторые моменты линии поглощения двухкомпонентной смеси, первого и второго компонентов соответственно, N_1 и N_2 — числа резонирующих ядер первого и второго компонентов в единице объема. Выражая N_1 и N_2 через весовые доли первого и второго компонентов, вместо уравнения (1) получаем

$$(\Delta H_2^2)_{1,2} = \frac{M_2 a \varphi_1}{M_2 a \varphi_1 + M_1 b \varphi_2} (\Delta H_2^2)_1 + \frac{M_1 b \varphi_2}{M_2 a \varphi_1 + M_1 b \varphi_2}, \quad (2)$$

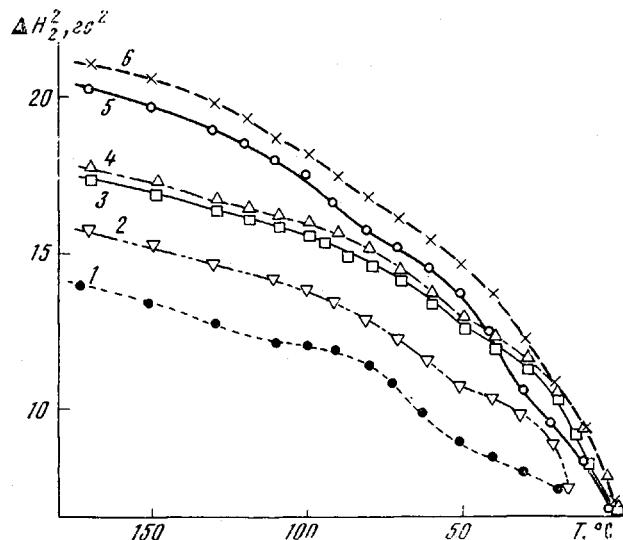
где φ_1 и φ_2 — весовые доли первого и второго компонентов, a и b — числа резонирующих ядер в молекулах первого и второго компонентов, M_1 и M_2 — молекулярные веса повторяющихся звеньев цепей полимеров. При наличии взаимодействия на молекулярном уровне аддитивная схема не соблюдается и в формулы (1) и (2) должен быть введен член $(\Delta H_2^2)_{\text{вз}}$, учитывающий взаимодействие в системе. Измеряя экспериментально второй момент и сравнивая его с рассчитанным по аддитивной схеме, определяют специфику взаимодействия в системе.

В данной работе в качестве двухкомпонентной системы исследовали смеси фторкаучука СКФ-26 и фторопластов — сополимеров тетрафторэтилена (ТФЭ) с винилиденфторидом (ВФ) и ТФЭ с трифторметиленом (ТРФЭ), а также их аминные вулканизаты. Указанные системы обладают ценным комплексом свойств, в том числе высокими прочностными свойствами [3]. Физический фактор усиления каучука пластиков был рассмотрен в работе [4], однако очевидно, что в случае структурирующихся пластиков при применении общего с каучуком вулканизующего агента можно ожидать, что будет иметь место совулканизация каучука с пластиком. Представляло интерес выяснить, в какой степени проявляется взаимодействие между каучуком и пластиком при вулканизации данной системы.

Спектры ЯМР снимали на спектрометре JNM-3 с автодинным датчиком. Амплитуда модуляции во всех случаях не превышала $1/6$ ширины линии. Характеристика исходных материалов приведена в [3]. Смеси состава: каучук — 50, пластик — 50 и бисфурилиденгексаметиленимин (БФГМДИ) — 5 вес. ч. готовили на лабораторных вальцах. Вулканизацию проводили в прессе при 150° в течение 30 мин. Полученные экспериментально вторые моменты исходных полимеров, их смесей и вулканизатов сравнивали с рассчитанными по аддитивной схеме величинами вторых моментов.

Как видно из сравнения экспериментальных и расчетных значений, у образцов, охлажденных внутри датчика до -196° , данным методом не прослеживается изменение характера взаимодействия в системе после вулканизации, во всяком случае для смесей сополимеров ГФП с ВФ (СКФ-26) и ТФЭ с ВФ (таблица).

В то же время в [3] было показано, что рассматриваемые фторсополимеры подвержены трехмерному структурированию под действием шиф-



Температурная зависимость второго момента вулканизатов смесей каучука СКФ-26 и сополимеров ТФЭ с ТРФЭ (1, 2) и с ВФ (3–6), приготовленных на вальцах (1–4) и полученных из раствора в ацетоне (5, 6)

фовых оснований и, следовательно, при вулканизации их смесей может иметь место совместная вулканизация. В работе [5] было показано, что при вулканизации бутадиенстирольного каучука под действием этиленгликольбисметакрилата (ЭГБМА) и дикумилперекиси обнаруживается отклонение суммарной кривой $[\Delta H_2^2] = f[T]$ от соответствующей экспериментальной. На основании этого авторы [5] сделали заключение о том, что имеет место присоединение ЭГБМА к полимерным цепям бутадиенстирольного каучука с одновременной полимеризацией и образованием структуры «сетка в сетке». Поэтому в данной работе была изучена температурная зависимость второго момента для вулканизатов фторсополимеров и их смесей, полученных как на вальцах, так и в растворе в общем растворителе — ацетоне (с последующим удалением растворителя). Образцы, полученные из смесей в растворе, были привлечены в связи с тем, что отсутствие отклонения от аддитивной схемы, т. е. $[\Delta H_2^2]_{\text{вз}} = 0$, свидетельствует, в частности, о молекулярной неоднородности системы, а смешение

Значения вторых моментов линии поглощения ЯМР СКФ-26 и его смесей с фторопластами при -196° *

Системы	СКФ-26	Сополимер ТФЭ с ВФ	Сополимер ТФЭ с ТРФЭ	Смесь СКФ-26 и сополимеров	
				ТФЭ с ВФ	ТФЭ с ТРФЭ
Исходные полимеры	19,4	19,3	9,7	19,3(19,4)	16,0(16,5)
Вулканизаты с БФГМДИ	19,5	19,6	12,7	19,2(19,5)	16,6(17,5)

* В скобках приведены значения, полученные по аддитивной схеме.

в растворе в данном случае должно было приводить к большей гомогенности. Полученные данные подтвердили правильность этого предположения. Для образцов на основе смесей сополимеров ГФП с ВФ и ТФЭ с ВФ, полученных на вальцах, не заметно существенных отклонений в ходе экспериментальных и суммарных кривых $[\Delta H_2^2] = f[T]$ (рисунок). Образцы, полученные на основе смесей в растворе, обнаруживают отклонение от аддитивной зависимости в области температур переходов (рисунок), что характерно для полимеров с тесно взаимодействующими решетками и может являться свидетельством совместной вулканизации каучука и пластика. Как известно [6], в гетерогенных системах вулканизация протекает преимущественно на границах раздела между соответствующими надмолекулярными структурными образованиями. Поэтому, естественно, чувствительность данного метода оценки характера взаимодействия повышается в условиях, когда система становится более гомогенной и создаются условия для более сильного взаимодействия между решетками.

В случае смесей сополимеров ГФП с ВФ и ТФЭ с ТРФЭ отклонение от аддитивной зависимости наблюдается уже у образцов, приготовленных на вальцах (рисунок).

В отношении значений вторых моментов изученных фторсополимеров необходимо отметить следующее. На первый взгляд может показаться, что имеется противоречие между уменьшением величины вторых моментов вулканизатов смесей фторсополимеров по сравнению с аддитивными значениями и заключением об их совулканизации. В самом деле, видимое увеличение свободы молекулярной подвижности не всегда может быть однозначно истолковано, например, в терминах пластификации. В данном случае, когда один из компонентов является кристаллическим полимером, в силу гетерогенного характера вулканизации и «разрыхления» кристаллической структуры, может наблюдаться снижение взаимодействия решеток и уменьшение межмолекулярной составляющей второго момента кристаллизующегося компонента.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
30 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Новиков, А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, Высокомолек. соед., **Б12**, 323, 1970.
2. А. Б. Айвазов, Х. Г. Минди яров, Ю. В. Зеленев, Ю. Г. Ованесов, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., **Б12**, 10, 1970.
3. Ф. С. Толстухина, В. Н. Фомин, Каучук и резина, 1970, № 6, 10.
4. Ф. С. Толстухина, Ю. И. Котов, В. Н. Фомин, Каучук и резина, 1971, № 4, 8.
5. Л. А. Новикова, Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, А. С. Шашков, Высокомолек. соед., **А10**, 211, 1968.
6. М. В. Каждан, В. Г. Калашникова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 158, 939, 1964.