

УДК 541.(64+127)

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
МИКРОГЕЛЯ В МАКРОГЕЛЬ  
В БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОМ КАУЧУКЕ**

*A. B. Подалинский*

Показана возможность существования в полимере одновременно трех типов образований, резко различающихся по размерам – золь-фракции, микрогеля и макрогеля. Структурное состояние полимера, характеризующееся наличием высокого содержания индивидуальных частиц микрогеля, является неустойчивым вследствие самопроизвольного превращения микрогеля в макрогель. Скорость этого процесса изменяется в широких пределах в зависимости от условий получения образцов. Протекание его обусловлено сшиванием частиц микрогеля между собой за счет термохимических, окислительных и некоторых других реакций. Структурный механизм превращения микрогеля в макрогель аналогичен механизму образования геля из линейных макромолекул.

Традиционно принято различать два структурных компонента полимера: золь- и гель-фракции. Такое простое деление оправдывает себя в двух случаях: если гель представляет собой полимерные образования микроскопических размеров и если размеры таких образований, являясь макроскопическими, варьируют в относительно узких пределах. Однако иногда при переходе от линейных и разветвленных цепей к сетчатым структурам различной степени сложности размеры и молекулярный вес индивидуальных полимерных образований могут изменяться в исключительно широких пределах. В этом случае целесообразно различать три типа образований, каждый из которых охватывает определенный (хотя и условный) интервал значений молекулярного веса: 1) золь-фракцию, представляющую собой обычные линейные или слегка разветвленные макромолекулы ( $M < \sim 10^6 - 10^7$ ); 2) макрогель – крупные трехмерные полимерные сетки, образующие в комбинации с хорошими растворителями грубодисперсные неустойчивые смеси либо занимающие в таких комбинациях отдельные макроскопические элементы объема ( $M > \sim 10^{12} - 10^{15}$ ); 3) микрогель \* – промежуточные образования, гигантские макромолекулы, сильно разветвленные или сетчатые по структуре, способные образовывать тонкодисперсные смеси (коллоидные или даже истинные растворы) ( $\sim 10^6 - 10^7 < M < 10^{12} - 10^{15}$ ).

Однако, как будет показано ниже, такое структурное состояние полимера, при котором сосуществуют все три типа образований, является неустойчивым, так как микрогель сравнительно быстро самопроизвольно превращается в макрогель.

В работе приведены результаты исследования этого процесса на примере структурированного на стадии латекса бутадиен-нитрильного каучука.

\* Термин введен Бейкером [1].

## Экспериментальная часть

Каучук, синтезированный с использованием структурирующей добавки, был выделен из латекса с выделением антиоксиданта и высушены тремя способами: на вальцах при  $80^\circ$  в течение 20 мин. (образец 1), в вакууме при комнатной температуре (образец 2), на воздухе при  $80^\circ$  в течение 3 час. (образец 3). Свежеполученный полимер, а также полимер, хранившийся различное время в темноте при комнатной температуре, растворяли в МЭК, содержащем антиоксидант, в течение 3–10 суток. При этом в случае образования двухфазных растворов достигалось равновесное распределение полимера между фазами.

Полученные растворы фильтровали сначала через капроновый фильтр (размер отверстий  $10^6$  Å), а затем через бумажный; в некоторых случаях ограничивались использованием одного фильтра. Размер пор бумаги, равный  $\sim 10^4$ – $10^5$  Å, был принят за условную границу между макро- и микрогелем. Содержание микрогеля  $G$  определяли по весу осадка на фильтрах после их тщательной промывки, а в ряде случаев также по концентрации прошедшего через фильтры раствора. Полученные результаты затем усредняли и вводили поправку на содержание в полимере примесей и антиоксиданта. По весу набухшего и сухого микрогеля оценивали его весовой индекс набухания.

Раствор полимера, опалесцирующий, если в нем был микрогель, анализировали методами вискозиметрии и скоростной седиментации в ультрацентрифуге при скоростях вращения ротора  $(1\text{--}5) \cdot 10^4$  об/мин. Присутствие микрогеля в растворе четко фиксировали по наличию быстро седиментирующего пика на седиментационных диаграммах. По нему рассчитывали кривые седиментационно-весового распределения (СВР) микрогеля, а также отношение  $g/(g+s)$ , где  $g$  и  $s$  — содержание микрогеля и золь-фракции в образце полимера. Содержание микрогеля затем определяли по уравнению

$$g = \frac{g}{g+s} (1 - G) \quad (1)$$

### Результаты и их обсуждение

Рассмотрим сначала результаты исследования образца 1. Свежеполученный полимер, данные для которого помечены индексом «0», характеризовался следующим содержанием различных компонентов: микрогель  $G_0=1,1\%$ , микрогель  $g_0=80,1\%$ , золь-фракция  $s_0=18,8\%$ . Таким образом, основным видом полимерных образований были частицы микрогеля. Их средний молекулярный вес, определенный по данным светорассеяния,  $-50 \cdot 10^6$ , а размеры в МЭК  $-2,9 \cdot 10^3$  Å.

С увеличением «возраста» образца значения  $G$  и  $g$  не оставались постоянными. Содержание микрогеля, вначале незначительное и практически неизменное, затем быстро возрастало, пока не достигало через  $\sim 50$  суток постоянного значения  $G_n$  (рис. 1). При этом  $G_n=G_0+g$ ; указанный факт означает, что образование микрогеля происходит, как и следовало ожидать, исключительно за счет частиц микрогеля и не захватывает золь-фракцию, молекулярный вес которой, по данным вискозиметрических измерений,  $23 \cdot 10^3$ . Указанное равенство означает, что в микрогель переходят практически все частицы микрогеля. Это было подтверждено также непосредственно данными седиментационного анализа.

При замене МЭК другими растворителями — диоксаном, этилацетатом, ДМФА, хлороформом, стиролом и при увеличении температуры растворения до  $60^\circ$  величина  $G_n$  практически не менялась, что свидетельствует о химической природе связей, обусловливающих превращение микрогеля в микрогель.

Следует отметить существование своеобразной точки «микрогелеобразования» (далее обозначаемой  $G$ -точкой), когда величина  $G$  начинала резко возрастать. Данные по содержанию микрогеля сразу же за этой точкой характеризовались значительным разбросом, так как именно в этот период в системе присутствовало максимальное количество набухших гелевых частиц, соизмеримых с размерами пор фильтров, что сильно затрудняло точное определение величины  $G$ . Использование на этой стадии двух фильтров с различным размером пор позволило оценить содержание в микрогеле частиц с минимальными для этого полимерного компонента размерами

$\sim 10^4 - 10^6 \text{ \AA}$  ( $G_{\min}/G$ ). Вблизи  $G$ -точки почти весь макрогель состоит из таких частиц, которые проходят через капроновый фильтр, но задерживаются бумажным. Однако на более поздних стадиях хранения образца вследствие постепенного их укрупнения почти весь макрогель задерживается капроновым фильтром (рис. 1). Наряду с увеличением размеров и содержания составляющих макрогель образований, происходит их дополнительное внут-

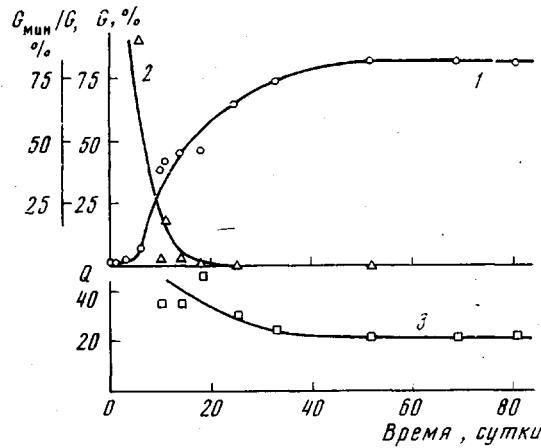


Рис. 1. Зависимость содержания макрогеля (1), содержания наименьших образований в нем (2) и его индекса набухания  $Q$  (3) от «возраста» образца 1

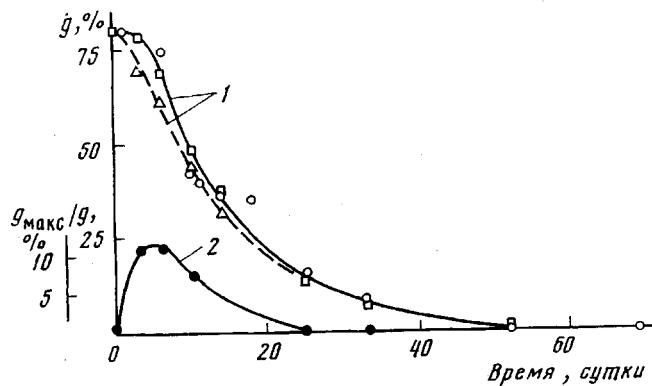


Рис. 2. Зависимость содержания микрогеля (1) и содержания наиболее крупных частиц в нем (2) от «возраста» образца 1  
(пояснение в тексте)

реннее структурирование, о чем свидетельствует постепенное уменьшение индекса набухания макрогеля (рис. 1).

Увеличение содержания макрогеля в полимере сопровождается уменьшением содержания микрогеля в нем. Соответствующие данные представлены на рис. 2. Значения  $g$  были рассчитаны при этом различными способами: на основании условия баланса вещества  $g=1-G-s$  (такой расчет возможен, так как  $s=\text{const}$ ) и на основании данных седиментационного анализа (уравнение (1)).

В последнем случае, однако, иногда наблюдался «дефект площади» на экспериментальных седиментационных диаграммах, т. е. уменьшение ре-

ально наблюдаемой площади под кривыми градиента показателя преломления по сравнению с ее стандартным значением. Обусловлено это тем, что вблизи  $G$ -точки микрогель становится чрезвычайно полидисперсным, в растворе появляются очень крупные частицы, настолько быстро оседающие в ультрацентрифуге, что они не могут быть зарегистрированы. Впервые такой эффект описан в работе [2].

По этой причине значения  $g$ , рассчитанные по уравнению (1) без учета «дефекта площади» (треугольники на рис. 2), меньше, чем рассчитанные по балансу вещества (светлые кружки на том же рисунке). Если же рас-

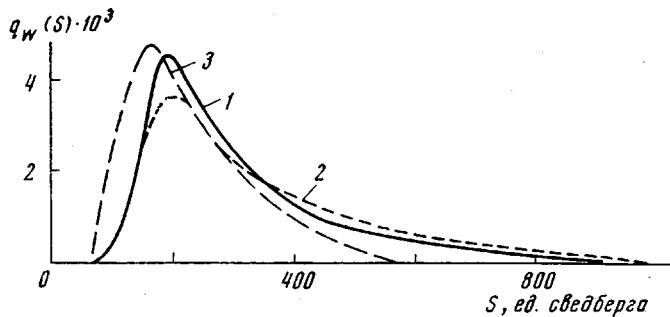


Рис. 3. Кривые СВР микрогеля; продолжительность хранения полимера 0 (1), 6 (2) и 52 суток (3)

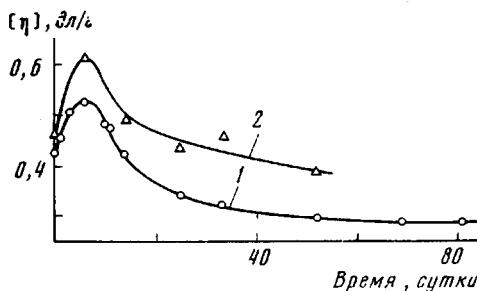


Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  брутто-раствора (1) и микрогеля (2) от продолжительности хранения образца

чет  $g$  произвести с корректировкой на «дефект площади» (квадраты на рис. 2), то результаты обоих методов расчета хорошо согласуются между собой. На основе анализа «дефекта площади» было оценено содержание в микрогеле частиц с максимальными для этого компонента полимера размерами. Указанная величина, обозначенная  $g_{\max}/g$ , сначала возрастает по мере укрупнения частиц микрогеля, затем постепенно падает за  $G$ -точкой до нуля (рис. 2). Это падение обусловлено, очевидно, обеднением раствора наиболее крупными частицами, которые присоединяются к макрогелю в первую очередь.

Кривые СВР микрогеля, полученные вблизи  $G$ -точки и по обе стороны от нее, полностью подтверждают изложенную выше картину: сначала высокомолекулярная ветвь кривых вытягивается в сторону больших значений размеров и молекулярного веса микрогеля, а к моменту полного превращения микрогеля в макрогель резко сокращается (рис. 3).

Существование  $G$ -точки особенно наглядно иллюстрируют данные вискозиметрических измерений (рис. 4). При больших временах хранения образца величина  $[\eta]$  принимает постоянное значение, которое характери-

зует, очевидно, только золь-фракцию. С использованием правила аддитивности для  $[\eta]$  было оценено значение  $[\eta]_g$  частиц микрогеля (рис. 4). Увеличение  $[\eta]_g$  до  $G$ -точки свидетельствует о том, что укрупнение частиц микрогеля связано с увеличением их асимметрии. Исходные частицы микрогеля, возникающие в процессе полимеризации внутри латексных глобул, достаточно хорошо моделируются сферами. Сшивание этих сфер приводит к появлению дуплетов, триплетов и т. д., которые характеризуются большей  $[\eta]$ , чем сферы, даже при равных степенях набухания. Однако это сравнительно простые образования, проходящие через фильтры. Лишь на более поздних стадиях структурирования возникают сложные образования, задерживаемые фильтрами.

Следует отметить существование глубокой аналогии между образованием микрогеля из частиц микрогеля и возникновением геля из линейных макромолекул. При этом появление все более усложненных агрегатов из частиц микрогеля аналогично возникновению сначала слегка, а затем все сильнее разветвленных цепей.

Данные, полученные для образца 2, аналогичны приведенным выше. Однако  $G$ -точка для него смещена в сторону больших значений времени хранения (рис. 5). Это вполне объяснимо, так как образец был получен при мягких условиях сушки в виде рыхлой крошки, что значительно замедляло процесс сшивания частиц микрогеля между собой. В случае же образца 3, напротив, уже при сушке шло столь сильное сшивание из-за термоокислительных процессов, что в свежевыделенном полимере содержалось 66 % микрогеля (рис. 5).

Данные, полученные для других образцов каучука, подробное рассмотрение которых остается за рамками статьи, свидетельствуют о том, что при сушке полимера при достаточно высокой температуре, доступе воздуха и большой продолжительности происходит полное превращение микрогеля в микрогель. Иногда такое явление может иметь место даже при коагуляции латекса. Обсуждение некоторых факторов, влияющих на превращение микрогеля в микрогель, можно найти в работах [1, 3–5].

Быстрый переход полимера, содержащего микрогель, в нерастворимое состояние связан, по-видимому, не столько с особенностями его химической природы, т. е. с наличием небольшого количества звеньев структурирующей добавки или непрореагировавших ее остатков, а с особенностями строения полимера, а именно с наличием очень крупных исходных образований. Такой полимер оказывается исключительно чувствительным к протеканию различных термохимических, окислительных и других процессов, вызывающих структурирование цепей. По этой причине структурное состояние полимера, характеризующееся наличием индивидуальных частиц микрогеля, является неустойчивым. Следует, однако, отметить, что сказанное относится к тому случаю, когда содержание этих частиц достаточно велико, так что между ними возможен непосредственный контакт. Если же частицы микрогеля излишне «разбавлены» золь-фракцией, то при получении и хранении полимера в условиях, аналогичных описанным выше, превращения микрогеля в микрогель не происходит. Это имеет место при содержании микрогеля, меньшем ~20–30 %.

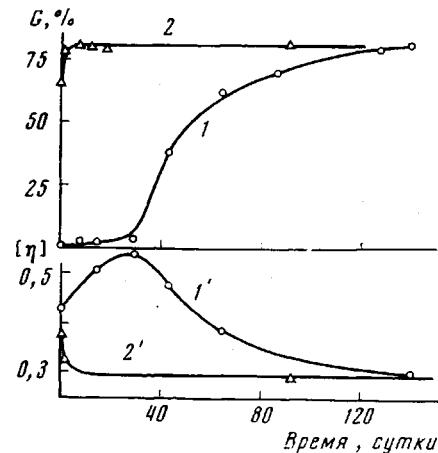


Рис. 5. Зависимость содержания микрогеля (1, 2) и  $[\eta]$  брутто-раствора (1', 2') для образцов 2 (1, 1') и 3 (2, 2')

Автор благодарен Н. Г. Сучковой, Н. В. Дуйко и Е. П. Пискаревой за помощь в работе.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
17 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. O. Baker, Industr. and Engng Chem., 41, 511, 1949.
  2. B. A. Гречановский, Л. С. Иванова, И. Я. Поддубный, Каучук и резина, 1972, № 6, 5.
  3. A. I. Medalia, I. M. Kolthoff, J. Polymer Sci., 6, 433, 1951.
  4. Ю. Н. Федоров, А. В. Подалинский, Н. Г. Сучкова, Каучук и резина, 1973, № 7, 3.
  5. А. В. Подалинский, Ю. Н. Федоров, Н. Г. Сучкова, Н. В. Дуйко, Каучук и резина, 1974, № 1, 3.
-