

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 12

УДК 541.64:532.78

ВЛИЯНИЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КАУЧУКОВ РЕГУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ

С. Н. Аркина, М. Ф. Бухина, А. С. Кузьминский

Исследовано влияние олигоэфиракрилатов (ОЭА) на кристаллизацию каучуков регулярного строения. Показано, что структурирование каучуков ОЭА приводит к ускорению кристаллизации резин, что связано с действием ОЭА как усиливающего наполнителя. Изменение кристаллизационной способности зависит от типа эластомера, что обусловлено, по-видимому, различным соотношением процессов гомополимеризации и прививки ОЭА в каучуках.

Ранее сообщалось о получении привитых пространственно-сетчатых сополимеров (резин) на основе эластомеров и полимеризационноспособных олигоэфиракрилатов (ОЭА) [1—3].

Структурирование каучуков ОЭА, происходящее в результате трехмерной привитой сополимеризации, приводит к образованию гетерогенных вулканизатов принципиально новой вулканизационной структуры, в которой роль поперечных связей выполняют жесткие полимерные включения пространственно-сетчатой структуры.

Образующаяся в эластомерах микрофаза отверждённого олигомера, химически связанная с макромолекулой каучука, рассматривалась как усиливающий наполнитель, определяющий особый комплекс прочностных, усталостных и диэлектрических свойств резин. Основной особенностью модифицированных резин на основе некристаллизующихся каучуков является высокая прочность без применения активных саж.

Влияние ОЭА на свойства каучуков регулярного строения ранее не изучалось. Одним из наиболее ярких проявлений особенностей этих каучуков является их кристаллизация.

Проведенные ранее исследования по влиянию густоты вулканизационной сетки на параметры кристаллизации резин из натурального (НК) и цис-полибутадиенового (СКД) и хлоропренового (наирит НП) каучуков показали, что увеличение концентрации углерод-углеродных и полисульфидных поперечных связей, как правило, снижает скорость кристаллизации резин в ненапряженном состоянии [4, 5]. Скорость кристаллизации полиметилвинилсилоксанов с увеличением густоты сетки проходит через максимум [6]. Для ненапряженных или закристаллизованных при небольших деформациях НК и СКД такой максимум находится, по-видимому, при очень малой густоте сетки.

В то же время введение активных наполнителей ускоряет кристаллизацию [7, 8], так как частицы наполнителя служат центрами зародышеобразования, и на границе раздела фаз идет ориентированная кристаллизация полимера [9].

Двойственная природа действия ОЭА в эластомерах (как усиливающего наполнителя и структурирующего агента) делает исследование влияния олигомеров на кристаллизацию каучуков особенно интересным.

В качестве объектов исследования использовали НК, СКД и наирит НП. Для структурирования каучуков применяли октафункциональный ОЭА α,ω -триметакрилат-бис-глицеринфталат (промышленное название ТМГФ-11) в сочетании с инициатором радикальных процессов — перекисью дикумила.

Для выяснения механизма действия ОЭА в каучуках готовили модельные смеси, для чего в каучук вводили предварительно заполимеризованный и диспергирован-

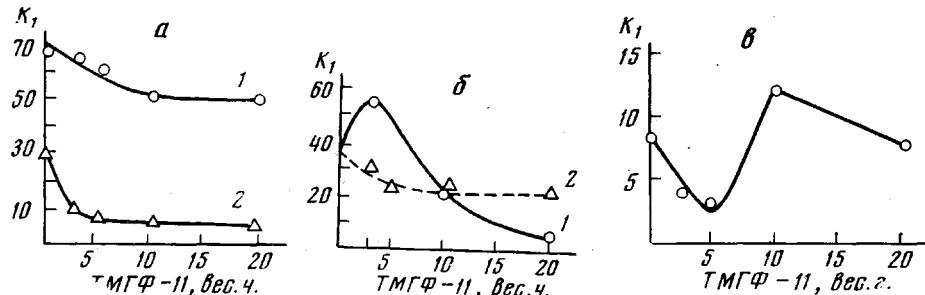


Рис. 1. Зависимость восстановляемости K_1 вулканизатов от содержания ТМГФ:
а — НК, $\varepsilon = 60$ (1) и 80% (2); б — наирит НП; 1 — каучук, вулканизованный ТМГФ-11; 2 — модельный вулканизат, содержащий ТМГФ-11 в виде порошка; в — СКД

ный (в виде порошка) олигомер. Вулканизацию модельных смесей осуществляли перекисью дикумила. Для сравнения исследовали также ненаполненные перекисные вулканизаты СКД. Смеси готовили на лабораторных вальцах при температуре валков $20-30^\circ$. Вулканизацию каучуков проводили в гидравлическом прессе при 150° .

Кинетику кристаллизации вулканизатов изучали по изменению восстановляемости K после сжатия [10]. Для характеристики скорости кристаллизации использовали величину полупериода кристаллизации $\tau_{1/2}$, соответствующую изменению восстановляемости K на 50% . Кроме кинетических кривых измеряли восстановляемость K , при заданной температуре T , сжатии ε и времени выдержки τ . Это позволяло сравнивать кристаллизуемость близких по составу смесей. Значения T , ε , τ приведены в табл. 1 (они близки к параметрам, установленным по ГОСТ 19270-67). Выбор для СКД температуры, отличной от температуры максимальной скорости кристаллизации (-55°), был связан с высокой скоростью кристаллизации исследованных резин. Исследование морфологии каучуков, структурированных ОЭА, проводили на тонких пленках с помощью поляризационного микроскопа. Степень структурирования вулканизатов оценивали по величине, обратной равновесному набуханию $1/Q_\infty$.

Таблица 1
Условия проведения кристаллизации

Каучук	$T, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon, \%$	$\tau, \text{мин.}$
НК	-25	80,60	30
СКД	-40	80	30
наирит НП	-10	50	30

Из рис. 1 следует, что модификация эластомеров ОЭА приводит к изменению способности к кристаллизации, определяемой величиной K_1 . Очевидно также, что влияние олигомеров на характер кристаллизации проявляется по-разному в исследованных вулканизатах. В НК увеличение дозировки ОЭА приводит к монотонному ускорению кристаллизации вулканизатов в исследованном интервале дозировок ТМГФ-11 (рис. 1, а, табл. 2). Иная картина наблюдается для вулканизатов на основе наирита НП. Зависимость K_1 от концентрации ТМГФ-11 (рис. 1, б, кривая 1) имеет экстремальный характер. Введение 3–5 вес. ч. модифицирующей добавки вызывает замедление кристаллизации. Дальнейшее увеличение дозировки ОЭА приводит к ускорению процесса. Аналогично величине K_1 изменяется полупериод кристаллизации наирита НП, вулканизованного ТМГФ-11 (табл. 2).

Для СКД зависимость K_1 от содержания олигомера имеет еще более сложный характер — введение ТМГФ-11 до 5 вес.ч. ускоряет кристаллизацию вулканизатов, дальнейшее увеличение дозировки приводит сначала к довольно резкому замедлению кристаллизации, затем снова наблюдается ускорение процесса, однако значение K_1 в этом случае находится на уровне аналогичных значений для контрольных резин, не содержащих ОЭА.

Определение полупериода кристаллизации для вулканизатов СКД с различным содержанием ТМГФ-11 показало, что скорость кристаллизации модифицированного эластомера выше, чем у вулканизатов с углерод-углеродными поперечными связями (перекисная вулканизация) при той же густоте сетки (кривые 1, 2, рис. 2).

В связи с полученными результатами, а также основываясь на данных предыдущих исследований [1, 2, 11], представляется возможным сделать некоторые предположения относительно причин ускорения кристаллизации в резинах, вулканизованных ОЭА.

На кристаллизацию в рассматриваемых системах влияют два конкурирующих процесса — прививка и гомополимеризация ОЭА. Первый процесс должен привести к нарушению регулярности микроструктуры каучука и замедлению кристаллизации. В результате второго процесса в каучуке образуются гетерогенные микровключения, которые могут являться зародышами кристаллизации. Таким образом,

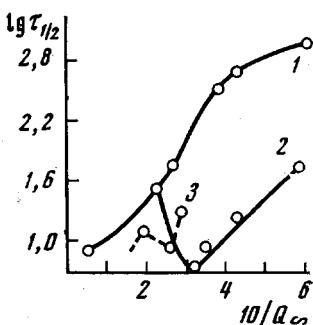


Рис. 2. Зависимость $\lg \tau_{1/2}$ от степени структурирования вулканизатов СКД ($\epsilon=30\%$):

1 — вулканизаты с поперечными связями C—C, 2 — вулканизированные ТМГФ-11, 3 — модельные вулканизаты

Таблица 2

Изменение полупериода кристаллизации и прочностных свойств стереорегулярных каучуков, вулканизованных ТМГФ-11

Каучук	Содержание ОЭА, вес.ч.	$\tau_{1/2}$, мин.	$10/Q_\infty$	Сопротивление разрыву, $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	Относительное удлинение, %
НК	0 *	200	2,0	60	760
	20	90	2,5	150	560
Наирит НП	0 *	60	1,77	205	670
	3	70	3,0	150	530
	5	66	3,1	160	470
	10	48	3,6	200	465
	20	—	3,5	330	470
СКД	0 *	30	2,25	18	310
	3	5	3,05	—	—
	5	8	3,5	20	290
	10	60	5,8	21	310
	20	18	4,2	25	220

* Вулканизаты с перекисью дикумила 0,5 вес.ч.

действие их на кристаллизацию противоположно, и суммарный эффект будет зависеть от относительного вклада каждого из этих процессов. Различный характер влияния ОЭА на кристаллизацию рассматриваемых эластомеров определяется различием структуры образующихся вулканизатов, что, в свою очередь, является следствием различной совместимости ОЭА и каучука. Введение малых дозировок ОЭА в СКД, плохо совмещающейся с полярными олигоэфирами, приводит, по-видимому, к преимущественному

протеканию гомополимеризации олигомеров. Поэтому ускорение кристаллизации, соответствующее начальным точкам на рис. 1, в, связано с преимущественным влиянием ОЭА как наполнителя. При дальнейшем увеличении концентрации ТМГФ-11 в каучуке, вероятно, растет доля процессов привитой полимеризации и образование полиэфирных поперечных связей, о чем свидетельствует заметный рост густоты вулканизационной сетки каучука.



Рис. 3. Микрофотография модельного вулканизата наирита НП, содержащего ТМГФ-11 в виде порошка (пленка толщиной 0,3 мм). Время кристаллизации 40 мин. при 20°

Взаимодействие каучука с ОЭА, наблюдающееся при дозировках выше 5 вес.ч., приводит к нарушению регулярности молекулярной структуры эластомера, что, в свою очередь, проявляется в замедлении кристаллизации. Минимум на кривой 2 рис. 2 действительно связан с влиянием ОЭА как наполнителя, а не с появлением минимума при малых густотах сетки (который имеет место в полисилоксанах), что подтверждается кривой 1, рис. 2, где приведено изменение $\tau_{1/2}$, соответствующее вулканизатам с различной густотой углерод-углеродных поперечных связей. Доминирующая роль ОЭА как наполнителя подтверждается и тем, что кривая изменения $\tau_{1/2}$ для модельных вулканизатов, т. е. вулканизатов, содержащих предварительно заполимеризованный ОЭА, располагается примерно на том же уровне, что и для каучука СКД, вулканизованного ОЭА (рис. 2, кривая 3).

Иной механизм взаимодействия ОЭА проявляется для полярного полихлоропрена. Благодаря достаточно хорошей совместимости компонентов взаимодействие их реализуется уже при малых количествах ТМГФ-11. Прививка ТМГФ-11 к каучуку приводит к замедлению кристаллизации наирита НП. При последующем увеличении содержания ОЭА растет вклад гомополимеризации, что приводит к образованию химически связанного с каучуком наполнителя и соответствующему ускорению кристаллизации. Тенденция к ускорению кристаллизации обнаруживается и при введении в наирит полимерного порошка ТМГФ-11 (модельная смесь), причем уменьшение восстановляемости наблюдается в этом случае уже при содержании олигомера 3–5 вес.ч. (рис. 1, б, кривая 2). При дозировке 20 вес.ч. ускорение кристаллизации в модельной смеси происходит в меньшей степени, чем при структурировании каучуков ОЭА. По-видимому, это связано с различием условий формирования поверхности раздела фаз каучук — ОЭА в случае полимеризации ТМГФ-11 вне каучука и непосредст-

венно в матрице эластомера, а также различием размеров частиц порошкообразного ТМГФ-11, вводимых в каучук, и размерами фазы ОЭА, образующейся в процессе вулканизации. Зародышобразующую роль ОЭА удается проследить, исследуя методом световой микроскопии морфологию модельных смесей, содержащих полимерный порошок ТМГФ-11. На рис. 3 представлена микрофотография вулканизированной пленки наирита НП, содержащей ОЭА. Данные морфологических исследований действительно подтверждают, что образование и рост кристаллитов начинается вблизи поверхности частиц отверженного олигомера.

Таким образом, частицы полимера ТМГФ-11 являются гетерогенными зародышами кристаллизации, значительно ускоряющими процессы ориентации и упорядочения молекул эластомера. Характер изменения кристаллизационной способности каучуков, содержащих ОЭА, хорошо согласуется с изменением прочностных свойств этих вулканизатов (табл. 2). Тот факт, что кристаллизация резин при малом напряжении изменяется симбатно с прочностью, которая определяется кристаллизацией при растяжении, свидетельствует о том, что ОЭА одинаково влияет на кристаллизацию напряженных и ненапряженных резин. Косвенно на это указывает одинаковый характер кривых для $\varepsilon=60$ и 80% (рис. 1, а).

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
4 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина, Каучук и резина, 1969, № 6, 9.
2. А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Докл. АН СССР, 187, 1339, 1969.
3. С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
4. Б. М. Горелик, М. Ф. Бухина, В. И. Капштык, Каучук и резина, 1965, № 2, 20.
5. Г. И. Костыркина, В. Г. Эпштейн, Н. Д. Захаров, М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., Б13, 277, 1971.
6. М. Ф. Бухина, М. В. Воеводская, Б. П. Карандашов, Высокомолек. соед., А13, 775, 1971.
7. Б. М. Горелик, А. И. Марей, М. Ф. Бухина, Г. Е. Новикова, Б. А. Помирчая, Каучук и резина, 1966, № 11, 13.
8. М. Ф. Бухина, А. И. Жигловская, А. П. Дербенева, Каучук и резина, 1971, № 1, 7.
9. М. Ф. Бухина, А. П. Дербенева, Н. Л. Воздинская, Макромолекулы на границе раздела фаз, «Наукова думка», 1971, стр. 233.
10. Б. М. Горелик, М. Ф. Бухина, Каучук и резина, 1961, № 11, 11.
11. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, Химия, 1973, стр. 269.