

УДК 541.64:539(3+107)

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
СИНТЕТИЧЕСКОГО *цис*-ПОЛИИЗОПРЕНА

*B. A. Панкратов, O. A. Захаркин, H. D. Захаров,
Г. И. Кострыкина, A. A. Жуков*

Изучено влияние молекулярной структуры каучука СКИ-3 при измельчении его в молотковой дробилке. Показано, что с уменьшением размера измельченных частиц снижается молекулярный вес каучука, возрастает разветвленность цепей. Наибольшие изменения структуры при измельчении наблюдаются в частицах размером менее 1 мм, которых содержит каучук ~15%. Однако изменения основной массы каучука минимальны. Подбором опудривающего агента, препятствующего агрегации измельченного каучука, можно уменьшить изменения молекулярной структуры каучука при его измельчении.

Применение порошкообразных каучуков позволяет осуществить процесс предварительного соединения их с другими ингредиентами в сыпучем состоянии и упростить технологическую схему изготовления резиновых смесей [1].

Существует несколько способов получения порошкообразных каучуков [2]: в процессе выделения их из латексов и растворов в присутствии специальных антиагломерирующих добавок, распылительной сушкой латексов, а также путем механического измельчения блочных каучуков.

Получение порошкообразных каучуков по первым двум методам — малоизученный процесс, имеются отдельные данные по получению только некоторых видов каучуков.

Методом механического измельчения [1–5] можно получать все каучуки общего и специального назначения в порошкообразном виде, причем их свойства при измельчении практически не меняются. Однако некоторое исключение в этом отношении составляют *цис*-полиизопрены. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние механического измельчения на изменение их молекулярной структуры.

В качестве объекта исследования использовали каучук марки СКИ-3. Измельчение каучука до размера частиц 0,25–5 мм осуществляли путем однократного пропуска в молотковой дробилке модели 8М [6] при 20° и скорости рабочих органов 100 м/сек в атмосфере воздуха. Время измельчения каучука ~1 сек., температура крошки после выхода из дробилки не превышала 40–50°. Так как после измельчения частицы каучука вновь слипаются в монолитный блок, то для предотвращения их агрегации измельчение проводили в присутствии опудривающих агентов: каолина или сажи. Фракционный состав частиц измельченного каучука определяли методом ситового анализа. О структурных превращениях каучука при механическом измельчении судили по изменению молекулярного веса, оцениваемого характеристической вязкостью $[\eta]$, по изменению непределности, величине ацетонового экстракта [7]; возможность протекания *цис*-, *транс*-изомеризации при измельчении СКИ-3 проверяли методом ИК-спектроскопии [8]. Перед проведением экспериментов опудривающие агенты отделяли от каучука центрифугированием его растворов.

В работе [9] показано, что деструкция полимеров протекает преимущественно по поверхностям раздела, возникающим при измельчении. Исходя из этого, следует ожидать, что по мере увеличения дисперсности

частиц каучука при измельчении и соответствующем росте их удельной поверхности процессы механо-кrekинга должны интенсифицироваться. Действительно, как видно из рис. 1, с уменьшением размера частиц измельченного каучука снижается молекулярный вес полимера.

Наряду с механо-кrekингом при умеренных температурах в атмосфере воздуха протекают активированные механическим воздействием процессы окислительной деструкции [10, 11]. При этом кислород, во-первых, может присоединяться по месту двойной связи, активированной деформацией

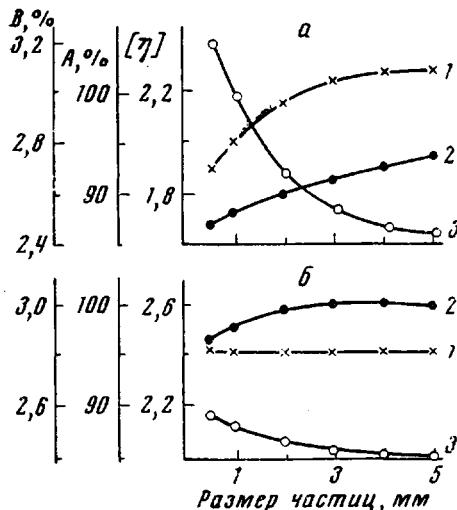


Рис. 1

Рис. 1. Изменение характеристической вязкости (1), непредельности (A) (2) и величины ацетонового экстракта (B) (3) каучука СКИ-3 после измельчения в присутствии каолина (а) и сажи (б)

Рис. 2. Зависимость напряжения σ от относительного удлинения ε для резин на основе блочного СКИ-3 (1) и измельченного в присутствии каолина каучука СКИ-3 с размерами частиц 2–3 (2) и 0,25–0,5 мм (3). Температура испытания -25°

Рис. 3. Фракционный состав каучука СКИ-3 после измельчения в присутствии каолина (1) и сажи (2)

цепи каучука; во-вторых, может не влиять на сам процесс разрыва, но, взаимодействуя с образовавшимися свободными радикалами, предотвращать их рекомбинацию [12]. Поскольку известно [13], что величина ацетонового экстракта определяется долей молекулярных цепей каучука, содержащих концевые кислородсодержащие группы, то по ее величине можно косвенно судить о глубине протекания второго процесса. Таким образом, можно считать, что наблюдаемый характер изменения непредельности и величины ацетонового экстракта (рис. 1) обусловлен протеканием активированных механическим воздействием окислительных процессов, хотя уменьшение непредельности может являться и следствием механического разрыва.

В ИК-спектрах измельченного СКИ-3 соотношение оптических плотностей полос 1156 и 1125 см^{-1} , характерных для *цис*-, *транс*-конфигураций [8], остается практически постоянным для всех фракций измельченного каучука. Следовательно, при измельчении СКИ-3 не происходит *цис*-, *транс*-изомеризации.

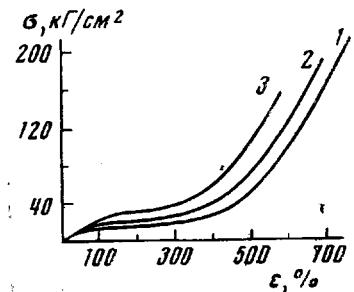


Рис. 2

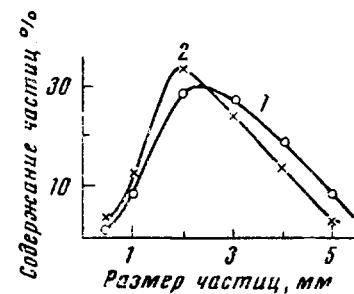


Рис. 3

Изменения механических свойств пенаполненных вулканизатов на основе измельченного каучука СКИ-3 коррелируют с изменениями его молекулярной структуры при измельчении. На рис. 2 приведены кривые «напряжение σ — удлинение ε » для вулканизатов на основе измельченного с каолином каучука. Несмотря на то, что число поперечных связей для всех вулканизатов было примерно одинаково, σ начала кристаллизации для фракции с размерами частиц 0,25—0,5 мм, как видно из рис. 2, увеличивается почти в два раза по сравнению с неизмельченным каучуком, а удлинение, при котором начинается кристаллизация, так же смещается в сторону меньших значений. Поскольку кристаллизация определяется не столько ε , сколько σ [14], можно считать, что по мере уменьшения размера частиц происходит замедление процесса ориентационной кристаллизации. Так как *чис-, транс-*-изомеризация при измельчении отсутствует, то последнее может быть обусловлено нарушением регулярности структуры вследствие уменьшения молекулярного веса и роста разветвленности молекулярных цепей.

Каучук, измельченный в вышеуказанных условиях, содержит только ~15% частиц с размером менее 1 мм, в которых происходят наибольшие изменения молекулярной структуры (рис. 3). Основная доля частиц имеет размер 2—3 мм (60%). Как следует из рис. 1, изменения молекулярной структуры в образцах этих фракций минимальны. Поэтому те превращения, которые наблюдаются в частицах менее 1 мм, вносят незначительный вклад в изменение структуры измельченного нефракционированного каучука.

Измельчение каучука в присутствии каолина оказывает более сильное влияние на его молекулярную структуру, чем в случае использования сажи (рис. 1). Очевидно, при измельчении каучука каолин выполняет роль только инертного опудривающего агента, в то время как сажа, помимо дезагломерирующего действия, проявляет свойства полифункционального акцептора, в присутствии которого происходит как бы прививка макрорадикалов каучука, образующихся при механических воздействиях на полимер, к активным центрам поверхности сажи [15]. Следовательно, можно подобрать такой вид опудривающего агента, который в значительной степени снижает деструкцию полимера и уменьшает изменения молекулярной структуры.

Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
13 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Эпштейн, С. В. Усачев, О. А. Захаркин, Н. Д. Захаров, Г. А. Колоколов, Е. М. Соловьев, Каучук и резина, 1971, № 3, 11.
2. С. Г. Юхнович, Р. Л. Гаева, Е. П. Копылов, Получение и применение каучуков в виде порошка и крошки, ЦНИИТЭнефтехим, 1973.
3. S. H. Morrel, Rubber J., 154, 19, 56, 1972.
4. W. Pickett, Rubber Age, 103, 69, 1971.
5. W. Baumgarten, Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 23, 516, 1970.
6. Н. В. Николаева, Диссертация, 1968.
7. В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, 1951.
8. К. В. Нельсон, Л. С. Скрипова, Н. В. Козлова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, «Химия», 1969, стр. 86.
9. С. Е. Бреслер, С. И. Журков, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физики, 29, 358, 1959.
10. Л. Г. Ангерт, Г. Н. Михайлова, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., 7, 765, 1965.
11. А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 110, 401, 1956.
12. А. С. Кузьминский, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 39.
13. F. H. Cotton, Trans. and Proc. Inst. Rubber Ind., 5, 153, 1932.
14. В. Н. Кулезнев, Ю. И. Лякин, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 32, 869, 1970.
15. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. Г. Журавлева, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., 3, 650, 1961.