

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 1

УДК 541.64:542.952

РАДИАЦИОННОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ И ДЕСТРУКЦИЯ ФТОРКАУЧУКОВ В ПРИСУТСТВИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

Ф. А. Махлис, Л. Я. Никитин, А. С. Кузьминский

Показано, что скорость радиационного структурирования фторкаучуков резко возрастает в присутствии олигоэфиракрилатов (ОЭА), что сопровождается трехмерной привитой полимеризацией ОЭА в матрице каучука. Размеры отверженных блоков ОЭА и кинетика трехмерной привитой полимеризации определяются предполимеризационным распределением ОЭА в матрице каучука. Высокая полярность фторкаучуков обеспечивает меньшую гетерогенность предполимеризационного распределения ОЭА, обусловливая высокие скорости радиационного структурирования эластомера и эффективное его усиление в отсутствие наполнителей. В процессе радиационной деструкции вначале преобладает разрыв химических связей в блоках ОЭА или на их поверхности, а при дальнейшем облучении возрастает вклад деструкции молекул каучука.

Известно, что модифицирование каучуков полимеризационноспособными непредельными олигоэфиракрилатами (ОЭА) в присутствии перекисей приводит к получению высокопрочных вулканизатов, обладающих качественно новыми структурой и свойствами [1]. Значительное улучшение прочностных свойств вулканизатов, содержащих ОЭА, достигается также при радиационном инициировании [2, 3]. Особенно перспективно использование ОЭА при радиационной вулканизации фторкаучуков. При этом резко возрастает их сопротивление разрыву и раздиру, значительно улучшаются реологические свойства сырых резиновых смесей, уменьшаются величины оптимальных поглощенных доз, появляется возможность эффективного спшивания фторкаучука СКФ-32. Получение радиационных вулканизатов с удовлетворительными свойствами на основе этого каучука в обычных условиях не представляется возможным [4].

В данной работе изучены процессы радиационного структурирования и деструкции в системах фторкаучук — ОЭА, а также рассмотрена возможная структура образующихся пространственных сеток.

Исследовали сополимеры фтористого винилидена с гексафторпропиленом (СКФ-26) и трифторхлорэтиленом (СКФ-32). Для сравнительных оценок использовали также сополимеры этилена с пропиленом (СКЭП-60) и бутадиена с акрилонитрилом (СКН-26, СКН-50) и полихлорпропеновый каучук (наирит).

Применили следующие ОЭА: триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3); тетраметакрилат-(бис-глицерин)фталат (ТМГФ-11); октаметакрилат-(дипентаэритрит)-адипинат (продукт 7-20). ОЭА вводили в каучуки на лабораторных вальцах, причем в процессе смешения гелеобразования не наблюдали. γ -Облучение образцов проводили при мощности дозы $\sim 1 \text{ Mrad}/\text{час}$ и температуре 25° в вакууме, воде и воздухе. В отдельных случаях использовали также другие температуры и интенсивности облучения. Густоту пространственной сетки оценивали по результатам измерения равновесного напряжения и набухания в ацетоне. Скорость радиационной деструкции в ненапряженных образцах рассчитывали по растворимости в ацетоне, а в напряженных вулканизатах — по химической релаксации напряжений. Основные уравнения, используемые в этих расчетах, приведены в работе [5] *.

* Приведенные оценки скоростей структурирования и деструкции фторкаучуков с ОЭА являются приближенными из-за гетерогенности этих систем.

Введение ОЭА ускоряет радиационное структурирование фторэластомеров. Величина дозы гелеобразования (ДГ) в присутствии 2,5 вес. % ОЭА уменьшается для СКФ-26 в 10 раз (до 0,04 Мрад), а для СКФ-32 — в 24 раза (до 0,06 Мрад). Содержание гель-фракции в обоих эластомерах, содержащих более 2 вес. % ОЭА, в процессе облучения быстро возрастает, превышая 90% при дозе 2 Мрад независимо от типа ОЭА. Несмотря на относительно небольшие различия величин гель-фракции в образцах с различным содержанием ОЭА, степень структурирования $1/Q$, оцениваемая

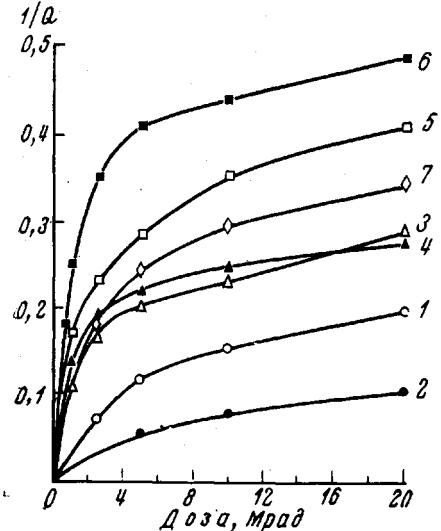


Рис. 1

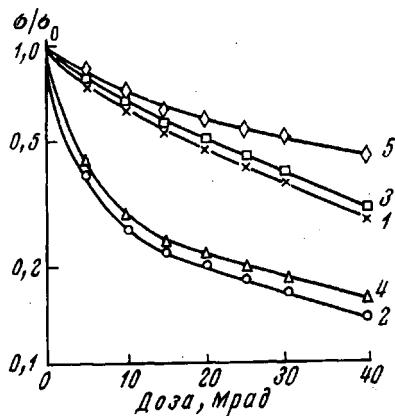


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $1/Q$ от поглощенной дозы в каучуках СКФ-26 (1, 3, 5, 7) и СКФ-32 (2, 4, 6) без добавок (1, 2) и с 10 вес. ч. ТГМ-3 (3, 4), ТМГФ-11 (5, 6) и продукта 7-20 (7)

Рис. 2. Релаксация напряжения при γ -облучении радиационных вулканизатов СКФ-26, содержащих 0 (1); 2,5 (2, 3) и 10 вес. ч. ТМГФ-11 (4, 5) при дозе радиационной вулканизации образцов, равной 30 (1, 3, 5) и 2,5 Мрад (2, 4)

по равновесному набуханию в ацетоне (рис. 1) и напряжению, значительно зависит от типа и содержания ОЭА. Высокая начальная скорость радиационного структурирования системы фторкаучук — ОЭА уменьшается в области доз 2–5 Мрад, причем тем ранее, чем выше содержание ОЭА. Радиационно-химический выход цепей сетки G_n , приближенно рассчитанный по данным рис. 1 и данным по степени структурирования эластомеров с 2,5 и 5,0 вес. % ОЭА, быстро растет с увеличением содержания ОЭА, особенно при низких поглощенных дозах (табл. 1).

Величина отношения радиационно-химических выходов цепей сетки и их разрывов G_d , рассчитанная по уравнению Чарльзи — Пиннера, зависит от типа ОЭА (табл. 2).

Скорость деструкции в напряженных вулканизатах определяли с помощью непрерывной релаксации напряжения при γ -облучении (рис. 2). Величины σ/σ_0 и $N_{n_0} \cdot \ln \sigma/\sigma_0$ (где σ_0 и σ — равновесное напряжение в образцах до и после старения сжатых образцов при дозе 10 Мрад; N_{n_0} — количество цепей сетки в исходных вулканизатах, $\text{цепей}/\text{см}^3$) для радиационных вулканизатов СКФ-26, содержащих ТМГФ-11, приведены в табл. 3.

Представляют интерес сравнительные экспериментальные данные по структуре сетки и свойствам резин из фторкаучуков с ОЭА, полученные при инициировании процесса привитой трехмерной полимеризации перекисью дикумила и γ -излучением. При одинаковом содержании гель-фракции степень структурирования и сопротивление разрыву и раздиру радиационных вулканизатов значительно превышают эти величины, достига-

мые при инициировании вулканизации с помощью перекиси дикумила (рис. 3) независимо от ее содержания и длительности вулканизации в прессе. Дальнейшее облучение перекисных вулканизатов не приводит к заметному изменению их свойств (рис. 4) по сравнению с вулканизатами, модифицированными ОЭА только с помощью излучения.

В результате облучения системы фторкаучук — ОЭА происходит быстрое расходование двойных связей ОЭА — степень превращения ОЭА при дозе 5 Мрад составляет 75—80% [6]. Если принять, что, как и при радиационном отверждении в блоке [7], происходит трехмерная полимеризация

Таблица 1
Зависимость величин $G_{\text{ц}}$ от типа и содержания ОЭА в каучуках СКФ-26 и СКФ-32

Каучук	ОЭА	$G_{\text{ц}}$ при дозах							
		2—5 Мрад				более 2—5 Мрад			
		ОЭА, вес. %							
		0	2,5	5	10	0	2,5	5	10
СКФ-26	ТГМ-3	1,3	2,0	3,7	10,9	1,3	2,0	2,4	2,8
	ТМГФ-11	1,3	3,9	8,3	16,8	1,3	2,3	4,0	7,8
	7-20	1,3	2,0	3,8	9,1	1,3	1,5	1,9	4,2
СКФ-32	ТГМ-3	0,3	1,3	3,2	9,7	0,3	0,5	0,9	1,9
	ТМГФ-11	0,3	4,0	20,6	44,3	0,3	0,8	3,9	4,1

Таблица 2
Зависимость величины $G_{\text{д}}/G_{\text{ц}}$ от типа и содержания ОЭА во фторкаучуках СКФ-26 и СКФ-32

Каучук	ОЭА	Содержание ОЭА, вес. %				
		0	2,5	5	10	20
СКФ-26	ТГМ-3	0,21	0,48	0,16	0,15	0,14
	ТМГФ-11	0,21	0,13	0,11	0,10	0,08
СКФ-32	7-20	0,21	0,17	0,15	0,13	0,10
	ТМГФ-11	0,50	0,22	0,18	0,14	0,11

ция ОЭА, встает вопрос о характере взаимосвязи пространственных сеток фторкаучука и ОЭА, образующихся в процессе γ -облучения.

Трехмерная полимеризация с образованием изолированных агрегатов ОЭА клатратного типа («змейка в клетке») способна обеспечить армирование вулканизата, но не объясняет резкого ускорения радиационного структурирования фторкаучуков (табл. 1, рис. 1).

Образование двух механически переплетенных сеток маловероятно, так как при этом необходимо допустить существование единой сетки ОЭА при низком (2,5 вес. %) содержании его в каучуке. Предположение о физической природе взаимодействия каучука с ОЭА опровергается результатами определения свойств вулканизатов, термообработанных при различных температурах. Характер зависимости степени структурирования, содержания золь-фракции, относительного и остаточного удлинений вулканизатов от содержания ОЭА практически не изменяется после длительной термообработки при температурах до 200°. Однако ярко выраженная зависимость этих характеристик от содержания ОЭА нивелируется в результате прогревания при 250° в течение одних суток (рис. 5). Измерения химической релаксации напряжения вулканизатов, содержащих ОЭА, показали, что при температурах, превышающих 200°, происходит быстрое разрушение пространственной сетки.

Таким образом, наблюдаемые эффекты ускорения радиационного структурирования могут быть обусловлены только химическим взаимодействием каучука и ОЭА, связанных в единую пространственную сетку. Узлами этой сетки могут являться как связи С—С между молекулами каучука, так и блоки ОЭА. Вклад связей С—С между молекулами каучука быстро

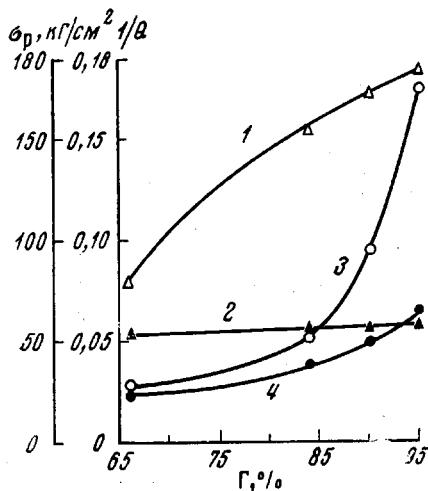


Рис. 3

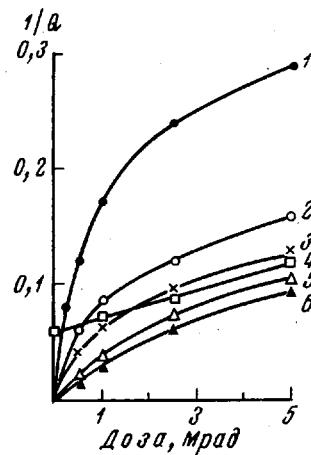


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость сопротивления разрыву σ_p (1, 2) и степени структурирования (3, 4) для радиационных (1, 3) и перекисных (2, 4) вулканизатов СКФ-26 с 10 вес. ч. ТМГФ-11 от содержания гель-фракции Г

Рис. 4. Зависимость $1/Q$ СКФ-26 с 10 вес. ч. ТМГФ-11 (1—4) и без добавок (5, 6) от поглощенной дозы при температурах облучения 25 (1, 5), 90 (2) и 150° (3, 6); 4 — смесь с 3 вес. ч. перекиси, вулканизованная в прессе при 151° в течение 30 мин. и затем облученная при 25°

Рис. 5. Зависимость A [$1/Q$ (1, 1'), остаточного удлинения при разрыве (2, 2'), содержания золь-фракции (3, 3') и относительного удлинения при разрыве (4, 4')] от содержания ТМГФ-11 в каучуке СКФ-26 до (1—4) и после термообработки при 250° в течение 1 суток; доза радиационной вулканизации 10 Мрад

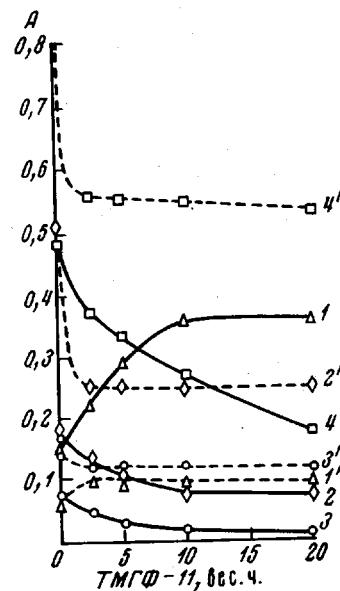


Рис. 5

уменьшается с ростом содержания ОЭА в системе и зависит от поглощенной дозы, типа ОЭА и каучука (табл. 1).

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет сделать некоторые предположения о характере радиационного структурирования СКФ-26 в присутствии ОЭА. По-видимому, начальное гелеобразование происходит в результате спшивания каучука отдельными молекулами ОЭА, так как расход двойных связей ОЭА мал [6], а его тип и содержание незначительно влияют на величину ДГ. При дальнейшем облучении происходит трехмерная привитая полимеризация ОЭА в матрице фторкаучука. При этом интенсивно расходуются двойные связи ОЭА, содержание

гель-фракции и степень структурирования быстро возрастают, причем степень структурирования зависит от типа и содержания ОЭА. Процесс трехмерной привитой полимеризации ОЭА происходит, видимо, по свободно-радикальному механизму, так как структурирование системы эффективно ингибитируется дифенилпикрилгидразилом, кислородом и другими акцепторами свободных радикалов. При дозах более 5 M_{rad} возрастает вклад радиационного структурирования собственно молекул каучука.

Таблица 3
Зависимость величин σ/σ_0 и $N_{\text{пп}} \cdot \ln \sigma/\sigma_0$ от содержания ТМГФ-11
в образцах каучука СКФ-26

Доза, M_{rad}	σ/σ_0				$-N_{\text{пп}} \ln \sigma/\sigma_0 \cdot 10^{-10}$			
	содержание ТМГФ-11, вес. %							
	0	2,5	5	10	0	2,5	5	10
1	—	—	—	0,19	—	—	—	1,53
2,5	—	0,26	0,27	0,28	—	0,73	1,50	2,72
5	0,25	0,29	0,31	0,32	0,52	1,37	2,25	3,55
10	0,37	0,40	0,41	0,42	0,74	1,79	2,65	4,40
20	0,50	0,54	0,55	0,56	0,84	1,86	2,79	4,50
30	0,62	0,65	0,66	0,68	0,83	1,76	2,60	4,20

Особенностью радиационного модифицирования фторэластомеров с помощью ОЭА является резкое увеличение эффективности спшивания и усиливающего действия по сравнению с другими каучуками (СКЭП, наирит). Ускорение радиационного структурирования и усиление вулканизаторов с помощью ОЭА возрастает в ряду каучуков: наирит, СКЭП, СКН-26, СКН-50, СКФ-26, СКФ-32. По-видимому, при одинаковом содержании ОЭА степень структурирования и сопротивление разрыву вулканизаторов должны быть выше в тех системах, узлы сетки которых содержат меньшее количество ОЭА, а количество самих узлов выше. Если это предположение справедливо, то следует принять, что размеры агрегатов отверженного ОЭА, являющихся узлами пространственной сетки, уменьшаются в приведенном выше ряду каучуков.

Особенности радиационной полимеризации ОЭА в матрице каучука могут быть объяснены с помощью физической модели, связывающей кинетику процесса и характер образующихся сеток со структурой надмолекулярных образований ОЭА, сформировавшихся непосредственно перед облучением. Определяющее влияние надмолекулярных образований в исходных олигомерах на кинетику их полимеризации и свойства высокополимеров показано Берлинским [8]. Молекулы каучука ослабляют межмолекулярное взаимодействие и разрушают ассоциативные заготовки ОЭА, повышая доступность двойных связей, увеличивая скорость реакции и глубину превращения по сравнению с блочной полимеризацией ОЭА.

Степень диссоциации агрегатов ОЭА, т. е. размер предполимеризационных заготовок, которые в процессе облучения будут зафиксированы химическими связями, зависит от природы каучука. Значительные размеры этих заготовок в СКЭП, в котором ОЭА нерастворим, приводят к образованию крупных пространственных структур ОЭА, образующих относительно небольшое число узлов сетки. Поэтому ускорение радиационного структурирования и усиление вулканизаторов СКЭП в присутствии ОЭА невелики. Предполимеризационное распределение ОЭА в матрице фторэластомеров менее гетерогенно, высокополярные молекулы каучука «растаскивают» крупные агрегаты ОЭА, размер надмолекулярных образований значительно меньше по сравнению со СКЭП, реагирующие группы в этих образованиях сближены и находятся в кинетически выгодном порядке. Экстремальный характер зависимости радиационно-химического выхода структурирования от типа ОЭА (рис. 1, табл. 1) обусловлен различной

функциональностью, а также особенностями их агрегирования в матрице фторкаучуков.

Причины резкого ухудшения степени структурирования и свойств вулканизатов фторкаучуков, модифицированных ОЭА в присутствии перекисных инициаторов, до конца не ясны. В отличие от радиационного инициирования перекисная вулканизация проходит при более высокой температуре ($150-160^\circ$), а образование инициирующих структурирование радикалов перекиси гетерогенно. Если принять, что предполимеризационное агрегирование ОЭА в матрице каучука не зависит от наличия перекиси, то наблюдаемое различие в степени структурирования и свойствах при различных типах инициирования нельзя однозначно отнести за счет относительно неравномерного распределения частиц перекиси в системе. В то же время повышение температуры облучения смесей фторкаучука — ОЭА, не содержащих перекиси, приводит к аналогичному эффекту значительного ухудшения степени структурирования (рис. 4) и физико-механических свойств вулканизатов. По-видимому, более высокие температуры, необходимые при использовании перекисных инициаторов, приводят к менее благоприятной перестройке агрегатов ОЭА. Учитывая, что таким менее благоприятным распределением ОЭА должно являться именно укрупнение агрегатов, причины этого явления в настоящее время не установлены. Однако не вызывает сомнения сам факт трехмерной привитой полимеризации ОЭА в матрице каучука при перекисном инициировании.

Рассмотрим основные закономерности радиационной деструкции вулканизатов фторкаучуков, модифицированных ОЭА. Из рис. 2 и табл. 3 видно, что на начальном участке кривые релаксации напряжения вулканизатов с различным содержанием ОЭА близки друг к другу, но скорость падения напряжения резко снижается при увеличении поглощенной дозы радиационной вулканизации образцов. Совпадение релаксационных кривых для вулканизатов, имеющих различную густоту пространственной сетки, указывает на деструкцию узлов [5]. В этом случае происходит разрыв химических связей в агрегатах ОЭА или на их поверхности, так как при одинаковой дозе радиационной вулканизации различия в густоте сетки образцов обусловлены структурированием с участием ОЭА. Подобный характер деструкции, которая наблюдается также при облучении ОЭА в блоке [9], связан с ускоренным разрывом перенапряженных пространственных структур, образующихся при полимеризации [10], что ставит под сомнение предположение о радиационном отжиге перенапряжений в полимерах эфиракрилатов [7].

Одновременно с деструкцией структур ОЭА происходит разрыв цепей каучука. На случайное распределение части разрывов сетки указывает небольшое различие величин $N_{\text{д}} \cdot \ln \sigma / \sigma_0$ при разных дозах предварительной вулканизации (табл. 3) [5]. Вклад этого механизма разрывов возрастает при дозах вулканизации более 5 Мрад.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Загорский филиал научно-исследовательского
института резиновой промышленности

Поступила в редакцию
15 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, С. Н. Аркина, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 239.
2. Т. С. Федосеева, С. В. Тихонова, З. А. Камзолова, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1973, № 6, 23.
3. А. С. Кузьминский, Т. С. Федосеева, Ф. А. Махлис, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 18, 285, 1973.
4. Л. Я. Никитин, Ф. А. Махлис, А. С. Кузьминский, Н. И. Пак, Сб. Производство шин, РТИ и АТИ, ЦНИИТЭНефтехим, 1974, № 10.
5. Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972.
6. Ф. А. Махлис, Л. Я. Никитин, С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский, Химия высоких энергий, 8, 183, 1974.
7. В. И. Гольданский, И. Г. Гусаковская, Е. В. Егоров, Г. В. Королев, В. Б. Рапопорт, Докл. АН СССР, 160, 646, 1965.
8. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A12, 2313, 1970.
9. М. А. Амелина, Г. Ф. Макашов, И. П. Хорошилова, В. К. Бочарников, В. А. Бублик, Пласт. массы, 1971, № 4, 5.
10. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.