

УДК 541.64:539.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОСТРАНСТВЕННО-СЕТЧАТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ КАУЧУКОВ И ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ
ДИФРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ**

**Ю. К. Овчинников, С. Н. Аркина, Т. Д. Мальчевская,
Г. С. Маркова, А. А. Берлин, Н. Ф. Бакеев,
А. С. Кузьминский**

Показано, что в результате сополимеризации эластомеров с олигоэфирацрилатом (ОЭА) фаза отверженного ОЭА равномерно распределена в матрице исследованных каучуков (СКН-26М, СКМС-30-АРК, СКЭП) в виде отдельных включений с узким разбросом по размерам. Предложен метод определения размеров гетерогенных включений. Определен средний размер локальных микрообластей ОЭА в эластомере.

Известно, что в результате трехмерной привитой полимеризации олигоэфирацрилатов (ОЭА) в среде эластомеров образуются пространственно-сетчатые сополимеры (резины) микрогетерогенной структуры, характеризующиеся комплексом ценных физико-механических и физико-химических свойств [1, 2]. Гетерогенность сополимеров была доказана методами парамагнитного зонда и диэлектрических потерь [3].

Образующаяся в эластомерах микрофаза отверженного олигомера, химически связанная с макромолекулами каучука, рассматривалась как усиливающий наполнитель. По-видимому, существенную роль в эффекте усиления должна играть морфология пространственно-сетчатых сополимеров. Для оценки структурной гетерогенности таких систем было проведено данное рентгеновское исследование.

Рентгеновским методом в больших и малых углах исследовали образцы бутадиен-нитрильного (СКН-26М), бутадиен-стирольного (СКМС-30-АРК) и этиленпропиленового (СКЭП) каучуков с ОЭА, октаметакрилат-бис-(глицерин)фталатом (ТМГФ-11).

Для инициирования радикальной полимеризации использовали перекись дикумила.

Смеси имели следующий состав, вес.ч: каучук – 100, перекись дикумила – 0,5, ОЭА – переменное количество. Очистку ОЭА проводили на колонке с Al_2O_3 по методике, описанной в [1]. Смеси готовили механическим смешением компонентов на вальцах при температуре валков 20–30° или из растворов. Процессы полимеризации и вулканизации протекали одновременно при выдержке образцов в прессе при 150° в течение 60 мин.

Дифракционное исследование проводили на малоугловой рентгеновской установке КРМ-1 со щелевой коллимацией; излучение Cu K_{α} . Толщину образцов изменяли от 1,5 до 2,0 мм. Дифрактограммы снимали в области углов 5–60°. При дифракционном исследовании в больших углах съемку проводили на установке УРС-60, излучение Cu K_{α} , Ni-фильтр.

Рентгенограммы, полученные в больших углах для исходных каучуков (СКН-26М, СКМС-30, СКЭП), их механических смесей с полимером ОЭА, а также для отверженного в блоке олигомера ТМГФ-11, представляют собой типичные картины аморфного рассеяния с двумя диффузными гало.

Кривые малоуглового рассеяния для исходных каучуков, а также для ТМГФ-11 (олигомера и полимера) имеют диффузный характер. Анало-

тичная картина наблюдается и для смесей каучуков с ТМГФ-11, приготовленных на вальцах или через общий растворитель. После сополимеризации каучуков с ТМГФ-11 (вулканизации) на кривых малоуглового рассеяния обнаруживается дискретный максимум в углах от 6 до 10° (рис. 1). Большой период L рассчитывали по формуле $L_{\text{ист}} = 0,707 \frac{\lambda_{\text{СиК}\alpha}}{\Phi_{\text{изм}}}$ (таблица).

На основании кривых малоуглового рассеяния можно сделать заключение о том, что в результате полимеризации ТМГФ-11 в каучуках образуется пространственно-сетчатый сополимер, в котором отверженный ТМГФ-11 находится, по-видимому, в виде микрогетерогенных включений

Условия полимеризации и величины большого периода

Полимер	ТМГФ-11, вес.ч.	L , Å	Полимер	ТМГФ-11, вес.ч.	L , Å
СКН-16 *	0,5	0	СКЭП СКМС-30	30	468
	30	340		30	264
	50	410		50	414
	80	536	СКН-26 ****	50	494
ТМГФ-11	—	0	СКН-26 *****	50	576
СКН-26 **	50	0			
СКН-26 **	80	0			
СКН-26 ***	50	0			

* 0,5 вес.ч. перекиси дикалия. ** Механическая смесь, не вулканизированная. *** Со⁶⁰; 10 Мрад; 10 тор при 20°. **** Вулканизат набухал в растворителе — 48 вес.ч. ТГМ-3. ***** Вулканизат набухал в растворителе — 11 вес.ч. ТГМ-3.

с довольно узким распределением по размерам. При этом осуществляется достаточно равномерное распределение включений ОЭА в матрице каучука, что и приводит к появлению дискретного малоуглового рассеяния.

Естественно, представляло интерес установить размер этих гетерогенных образований. Для этого воспользовались свойством привитого трехмерного сополимера селективно набухать в некоторых растворителях.

Для исследования была выбрана система СКН-26М — 50 вес. ч. ТМГФ-11, в которую в качестве растворителя был введен триэтиленигликольдиметакрилат (ТГМ-3), который является хорошим растворителем для исходного каучука, в то время как полимер ТМГФ-11 практически в нем не набухает.

Если принять, что в матрице каучука достаточно равномерно распределены гетерогенные частицы ТМГФ-11 некоторого среднего радиуса, и учесть, что в данном растворителе (ТГМ-3) набухает только каучук, то нетрудно показать, что средний размер частиц может быть определен по формуле

$$r = \frac{c_1 L_2 + c_2 L_1}{c_1 + c_2},$$

где L_1 и L_2 — большие периоды, полученные для двух степеней набухания, характеризуемых объемными концентрациями растворителя ТГМ-3 c_1 и c_2 .

При таком расчете нами было установлено, что эффективный радиус частиц ТМГФ-11 равен ~ 200 Å.

В дальнейшем, на примере системы СКН-26М — ТМГФ-11 было проведено исследование зависимости величины большого периода от концентрации введенного в каучук ОЭА. Если бы размеры частиц ТМГФ-11 оставались при этом неизменными, то можно было ожидать, что с увеличением концентрации ОЭА в системе большой период L будет умень-

шаться. Опытные данные (таблица) указывают на обратную зависимость: с увеличением содержания ОЭА в системе большой период возрастает (рис. 2). По-видимому, эффект возрастания L можно объяснить слиянием (коагуляцией) гетерогенных частиц ОЭА с увеличением концентрации ТМГФ-11 в системе. Аналогичное явление было установлено и на системах СКМС-30 – ТМГФ-11 и СКЭП – ТМГФ-11 (таблица).

Во всех рассмотренных нами ранее примерах в качестве инициатора процесса привитой полимеризации использовали перекись дикумила.

Для установления влияния природы инициатора на процесс привитой полимеризации нами был получен вулканизат под действием ионизирующего излучения (Co^{60} , 10 Мрад, 10^{-2} тор, 20°). В этом случае на кривой

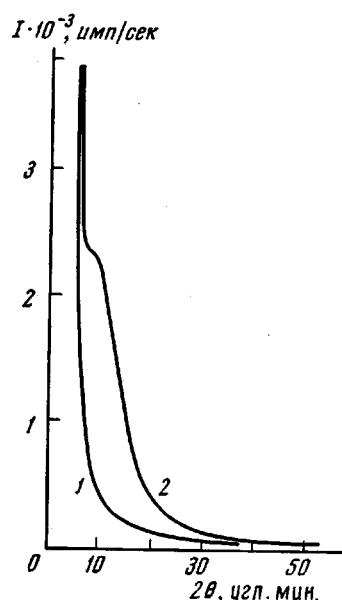


Рис. 1

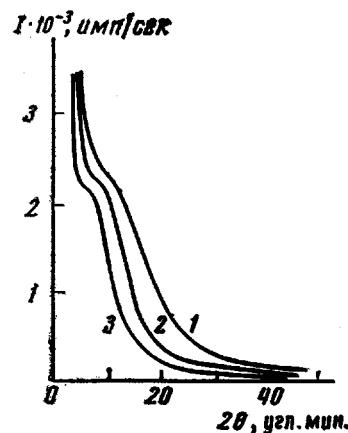


Рис. 2

Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния для исходной смеси СКН-26М с 50 вес. ч. ТМГФ-11 (1) и после сополимеризации (2)

Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния для вулканизатов СКН-26М с 30 (1), 50 (2) и 80% ТМГФ-11 (3)

малоуглового рассеяния для системы СКН-26–50 вес. ч. ТМГФ-11 дискретный максимум не обнаружен (таблица). В то же время методом парамагнитного зонда для той же системы было обнаружено наличие двух фаз – эластомера и отверженного ОЭА, отличающихся своей молекулярной подвижностью.

Отсутствие малоуглового дискретного рассеяния от образцов, полученных привитой полимеризацией под действием ионизирующего излучения, свидетельствует об образовании в этом случае вулканизата иной структуры, чем при перекисном инициировании, что может быть связано с различием в температуре проведения привитой полимеризации и механизме инициирования.

Таким образом, в работе показано, что в результате полимеризации эластомеров с ОЭА (ТМГФ-11) фаза отверженного ОЭА равномерно распределяется в матрице исследованных каучуков (СКН-26М, СКМС-30-АРК, СКЭП) в виде отдельных включений с узким разбросом по размерам.

Предложен метод определения гетерогенных включений посредством селективного набухания. Определены размеры локальных микрообластей ОЭА в эластомере.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
2. А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина, Каучук и резина, 1969, № 6, 9; С. Н. Аркина, А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., А12, 1211, 1970; А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, С. Н. Аркина, Сб. Успехи химии и физики полимеров, под ред. З. А. Роговина, 1973, стр. 239.
3. А. Л. Коварский, С. Н. Аркина, А. М. Вассерман, Высокомолек. соед., Б12, 38, 1970; А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Докл. АН СССР, 187, 1339, 1969; А. А. Берлин, В. А. Талыков, С. Н. Аркина, Г. Е. Голубков, М. А. Гугина, Высокомолек. соед., А13, 613, 1971