

УДК 541.64:539.2

**МОРФОЛОГИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СМЕСЕЙ КАУЧУКОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ
С ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТАМИ**

*Т. Д. Малышевская, С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский,
А. А. Берлин, М. Ф. Бухина, Н. М. Гальперина*

Показано, что каучуки, совмещенные с олигоэфиракрилатами (ОЭА), представляют собой гетерогенные системы. Методами оптической микроскопии определены размеры включений ОЭА в каучук-олигомерных смесях до и после вулканизации. Установлено, что морфология и физико-механические свойства вулканизатов зависят при заданном типе олигомера от его совместимости с каучуками и условий предварительной обработки исходных смесей.

Ранее было показано, что при вулканизации каучуков, совмещенных с олигоэфиракрилатами (ОЭА), в присутствии инициаторов радикальных процессов протекает трехмерная привитая сополимеризация ОЭА с образованием пространственно-сетчатых агрегатов полимера ОЭА, химически связанных с макромолекулами каучука [1].

Методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей было подтверждено наличие гетерогенных включений ОЭА в таких вулканизатах, и по изменению величины большого периода определены их размеры (200–300 Å) для ОЭА (α , ω -диметакрил-1,3-(бис-глицерин)-2-фталата (ТМГФ-11)) в бутадиен-нитрильном каучуке (СКН-26) [2]. Специфика этого метода (максимальный размер фиксируемых гетерогенных включений до 800 Å) не дает возможности обнаружить включения большего размера, не удается этим методом выявить также гетерогенность невулканизированных систем. Было высказано предположение [3] о том, что прочностные свойства в таких гетерогенных системах связаны с размерами и распределением дисперсной фазы ОЭА в среде эластомера, которые в свою очередь определяются совместимостью каучуков различного типа с олигомерами. Однако экспериментальные данные, оценивающие совместимость, а также морфологию каучук-олигомерных композиций и их вулканизатов отсутствовали.

В настоящей работе сделана попытка сопоставить данные по совместимости и морфологии подобных смесей с морфологией и физико-механическими свойствами их вулканизатов.

Смеси каучуков бутадиен-нитрильного (СКН-26), бутадиен-стирольного (СКМС-30АРК), цис-полибутадиенового (СКД), фторкаучука (СКФ-26), этилен-пропиленового (СКЭП и СКЭПТ) с ТМГФ-11 готовили на вальцах при 20–25° и из раствора с последующим удалением общего растворителя. Из смесей, полученных на вальцах, изготовляли образцы в виде пластинок толщиной 1 мм, а также тонкие пленки (до 300 мкм) прессованием при температуре 150° между целлофановыми пленками. Тонкие пленки получали также из 2%-ного раствора на целлофановой подложке.

Вулканизацию также проводили в прессе, добавляя в смесь оптимальное количество инициатора – перекиси дикумила (0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. СКН-26, СКД, СКМС-10 или СКМС-30АРК; 0,8 мас. ч. на 100 мас. ч. СКФ-26; 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. СКЭПТ-50 и 2 мас. ч. на 100 мас. ч. СКЭП-50). Совместимость каучуков с ОЭА оцени-

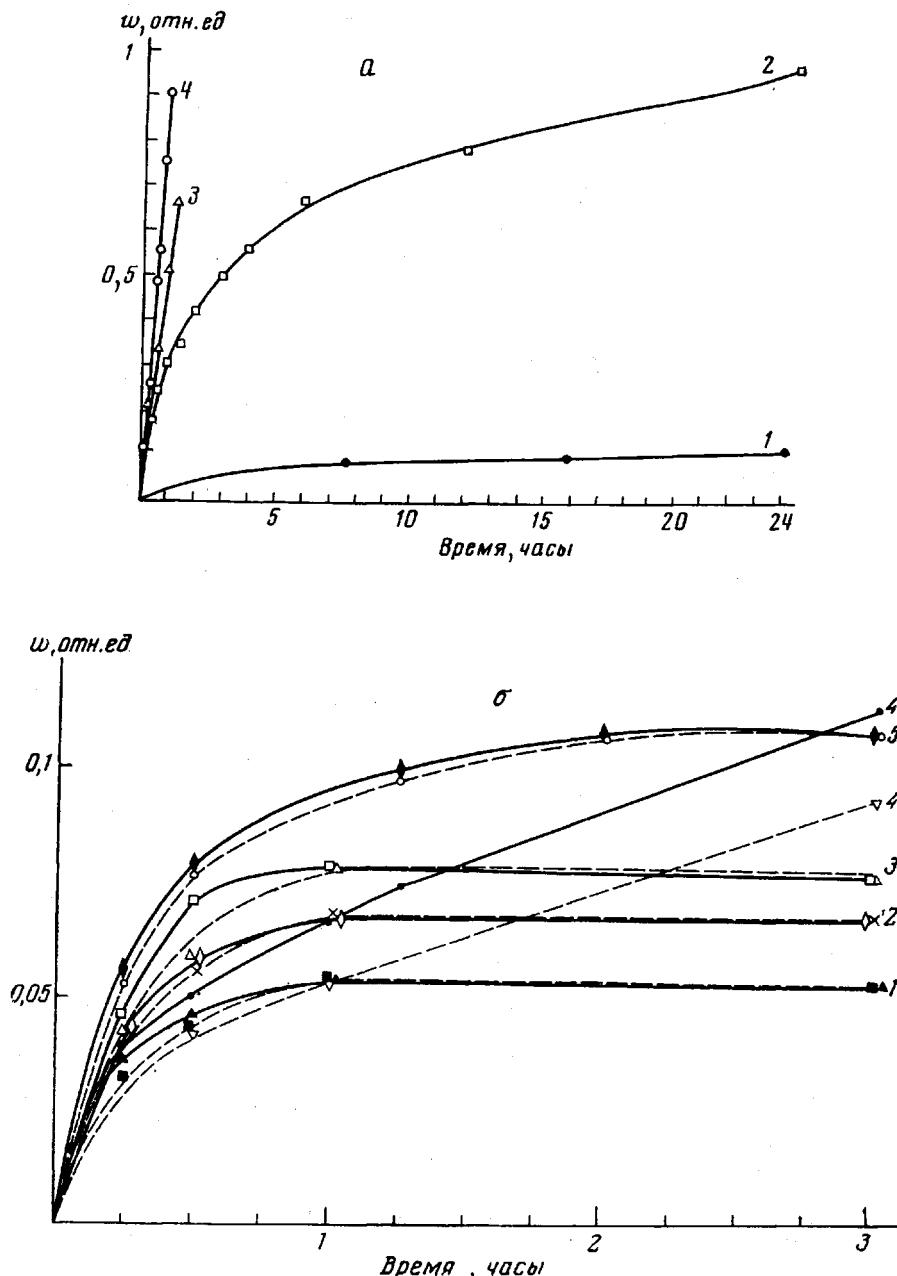


Рис. 1. Кинетика набухания каучуков в ТМГФ-14:
 а — СКН-26 при температуре 20 (1), 80 (2), 120 (3) и 150° (4); б — СКЭП (1), СКМС-30АРК (2), СКЭП (3), СКФ-26 (4), СКД (5) при 80 (пунктир) и 120° (сплошные линии)
 (w — степень набухания)

вали по степени набухания каучуков в олигомере при различных температурах весовым методом, а для смесей с СКН-26 и СКМС-30АРК и по оптической однородности. Этот метод предусматривает измерение мутности пленок τ на фотоэлектрическом колориметре-нефелометре ФЭКН-56. Морфологию исходных смесей и вулканизатов изучали на пленках с помощью светового микроскопа МКУ-1 с приставкой для фазового контраста. В некоторых случаях для увеличения контрастности олигомер окрашивали органическим красителем. Для чего ОЭА и краситель растворяли в общем растворителе. После удаления растворителя окрашенный олигомер смешивали с каучуком обычным способом на вальцах.

Исследование методом набухания четко выявило различия в совместимости полярных и неполярных каучуков с олигомером. Степень и скорость набухания СКН-26 в ТМГФ-11 значительно превышает эти значения для остальных каучуков. Так, при 80° за 24 часа СКН-26 набухает на 102%, СКФ-26 — на 30%, а неполярные — СКМС-20АРК, СКД, СКЭП, СКЭПТ набухают на 5—10%. Скорость набухания СКН-26 сильно зависит от температуры (рис. 1, а). Энергия активации набухания, вычисленная по формуле Аррениуса, равна 4,5 ккал/моль. Для неполярных каучуков температурная зависимость выражена слабо (рис. 1, б), и предел набухания при изменении температуры не меняется. Различия в совместимости подтверждаются и данными по оптической однородности (рис. 2). Значение мутности τ для смеси ТМГФ-11 с СКМС-30 значительно выше, чем τ для тех же дозировок ТМГФ-11 в смесях с СКН-26. Разница в совместимости целиком определяет и различия в морфологии, причем различия эти четко фиксируются световым микроскопом.

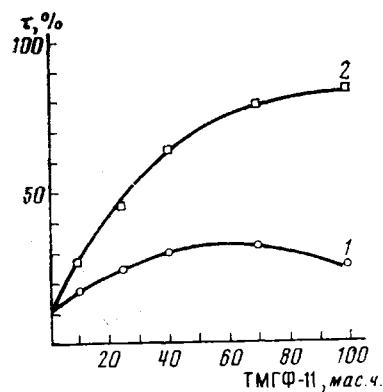


Рис. 2. Изменение мутности пленок τ смесей СКН-26 (1) и СКМС-30АРК (2) с ТМГФ-11 от соотношения компонентов

приводит к расширению кривой за счет увеличения содержания более крупных частиц; при одинаковой дозировке олигомера характер распределения в различных неполярных каучуках практически не меняется.

В полярном СКН-26 включения ОЭА обнаруживаются с помощью световой микроскопии при сравнительно высоких дозировках олигомера (1 : 2). При этом распределение частиц по размерам уже, чем при соответствующей дозировке в неполярных каучуках (рис. 4, б). Лишь при увеличении количества ОЭА в СКН-26 до 80 мас. ч. равномерность распределения уменьшается и появляются отдельные агрегаты размером до 10—15 мкм подобно тем, что в неполярных каучуках наблюдались при вдвое меньшей дозировке ОЭА.

При вулканизации общая картина распределения частиц по размерам практически не меняется. Из рис. 3 видно, что при больших дозировках ОЭА прессование и вулканизация приводят к вытягиванию капель ОЭА, можно даже наблюдать некоторую преимущественную ориентацию таких вытянутых образований. Особенно это характерно для вулканизаторов смесей на основе СКМС-30 и СКЭП. При вулканизации без давления (под действием ионизирующего излучения) форма включений ОЭА при отверждении не меняется. Вероятно, в результате возникновения напряжений в материале при прессовании жидкие капли ОЭА приобретают неправильную форму, которая фиксируется в процессе трехмерной полимеризации. Если предположить, что имеется гауссово распределение частиц ОЭА в эластомере, то на кривой распределения (рис. 4) мы видим только правую ветвь вследствие того, что частицы меньшего размера находятся за пределами разрешения светового микроскопа. Такие частицы и обнаруживаются, по-видимому, методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Размеры этих частиц сопоставимы с размерами частиц активных саж и исходя

в неполярных каучуках, плохо совместимых с ОЭА, каплевидные включения олигомера видны уже при соотношении ОЭА и каучука (0,5—1) : 10. При изменении соотношения до (3—4) : 10 их количество соответственно увеличивается, а размер достигает 10—15 мкм (рис. 3). Анализ кривых распределения частиц ОЭА по размерам, полученных при обработке микрофотографий смесей различного состава, показывает, что увеличение дозировки ОЭА

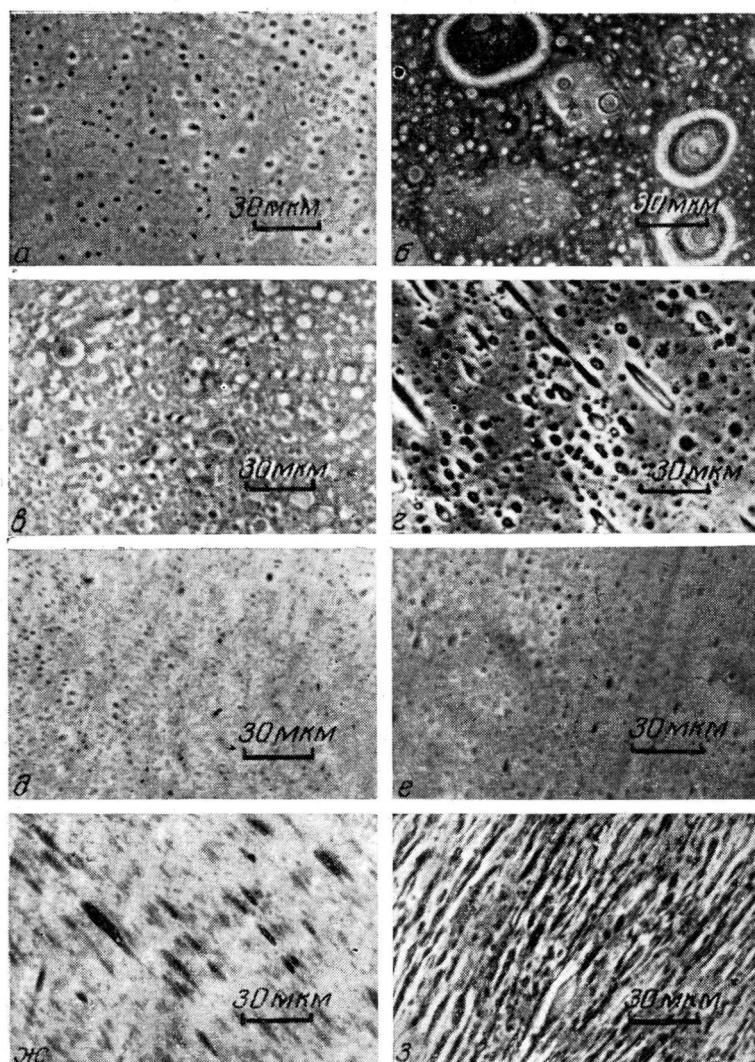


Рис. 3. Микрофотографии сырых каучук-олигомерных смесей (*а*–*д*) и вулканизаторов (*е*–*з*) при соотношении ОЭА:каучук=1:10 (*а*), 1:2 (*б*) для СКД, 3:10 для СКМС-30АРК (*в*, *ж*) и СКЭП-50 (*г*, *з*) и 1:2 (*д*, *е*) для СКН-26

из существующих представлений, ответственные за эффект усиления в рассматриваемых системах.

Можно предположить, что методом световой микроскопии определяется лишь часть общего количества частиц, вероятно, большая по массе и меньшая по числовому значению. Прочностные свойства обусловлены суммарным вкладом всех частиц. Исходя из этих представлений, можно объяснить различие прочностных характеристик каучук-олигомерных вулканизатов различием совместимости и характером полидисперсности смесей полярных и неполярных каучуков с олигомерами.

Из рис. 5 видно, что разрывная прочность вулканизатов σ_p каучуков, плохо совместимых с ОЭА, проходит через оптимум при дозировках 30–40 мас. ч. ОЭА на 100 мас. ч. каучука. Уменьшение значения σ_p с увеличением дозировки олигомера связано с резким увеличением размера включений ОЭА, ростом полидисперсности и увеличением неоднородности в исходной смеси (рис. 3, б). Для вулканизатов на основе СКН-26 наблюдается монотонный рост разрывной прочности с увеличением дозировки ОЭА до 80 мас. ч.

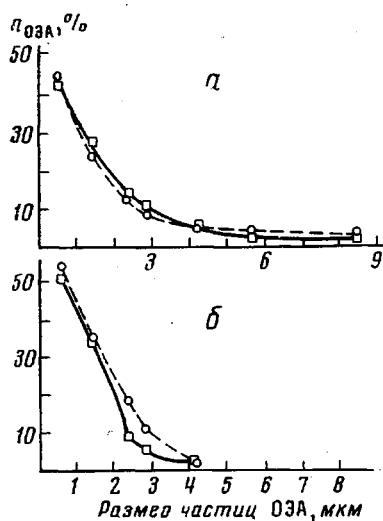


Рис. 4. Кривые распределения включений ОЭА по размерам при соотношении ОЭА и каучуков СКМС-30АРК или СКН-26 3 : 10 (а) и 1 : 2 (б) соответственно

ние ОЭА. При переходе к большим размерам такое воздействие приводит к слиянию и укрупнению частиц ОЭА, что от-

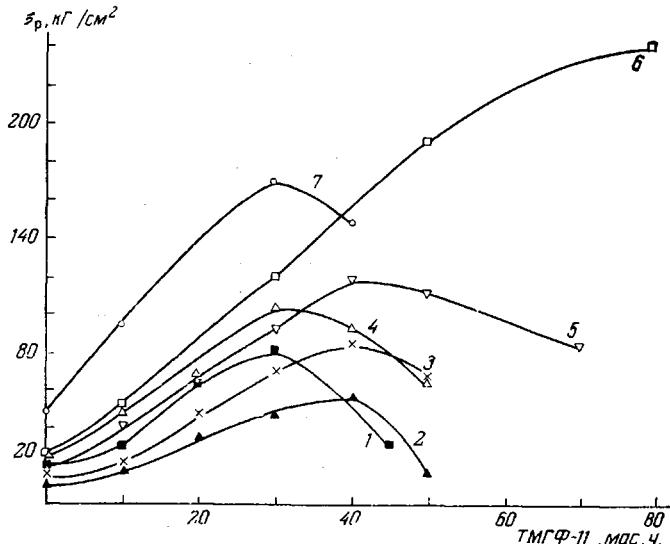


Рис. 5. Зависимость разрывной прочности σ_p вулканизатов от содержания ТМГФ-11 для СКМС-10 (1), СКД (2), СКЭП-50 (3), СКЭПТ-50 (4), СКМС-30АРК (5), СКН-26 (6), СКФ-26 (7)

рицательно сказывается на физико-механических свойствах вулканизатов. Научно-исследовательский институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
1 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, С. Н. Аркина, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 239.
2. Ю. К. Овчинников, С. Н. Аркина, Т. Д. Мальцевская, Г. С. Маркова, А. А. Берлин, Н. Ф. Бакеев, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., А17, 613, 1975.
3. С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, Труды Международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 241.