

УДК 541(64+15):535.376

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
РАДИАЦИОННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
НЕНАСЫЩЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ,
МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

*Хазижхаметов Ф. Ф., Махлис Ф. А., Никольский В. Г.,
Зеленев Ю. В.*

Методом радиотермолюминесценции проведено исследование структуры и молекулярной подвижности смесей, а также радиационных вулканизатов каучуков СКН-18, СКН-40, СКЭП, содержащих полифункциональные ненасыщенные соединения (ПФНС): N,N'-метафенилендимальмид, диаллилизоцианурат, триаллилизоцианурат, тетрааллильное производное изоциануровой кислоты, тетраметакрилат-(бис-глицерин)фталат, метакрилат магния. Проведен анализ зависимостей интенсивности свечения, ширины, температурного положения β -максимума, а также имеющихся низкотемпературных максимумов от содержания и типа ПФНС. Показан различный характер распределения ПФНС в матрице каучука, который сохраняется после радиационной вулканизации.

Известно, что радиационное спшивание каучуков значительно ускоряется в присутствии полифункциональных ненасыщенных соединений (ПФНС), причем вулканизаты обладают улучшенными свойствами [1]. Однако структура получаемых материалов изучена недостаточно.

В настоящей работе проведено исследование структуры смесей технических каучуков СКЭП, СКН-18 и СКН-40 с х.ч. ПФНС, а также их радиационных вулканизатов методом радиотермолюминесценции (РТЛ).

В качестве ПФНС использовали N,N'—*m*-фенилендимальмид (МФДМ), метакрилат магния (ММ), диаллилизоцианурат (ДАИЦ), триаллилизоцианурат (ТАИЦ), тетрааллильное производное изоциануровой кислоты (ТАТ) [2], тетраметакрилат-(бис-глицерин)фталат (ТМГФ-11). При температуре 30° МФДМ, ДАИЦ, ТАТ и ММ являются порошками, ТАИЦ и ТМГФ-11 – жидкостями. МФДМ, ММ, ТАТ, ДАИЦ и ТАИЦ – кристаллические вещества с температурой плавления, равной соответственно 202, 130, 85 и 22°; ТМГФ-11 – аморфное вещество. Все ПФНС использовали как в виде исходных продуктов, так и после γ -облучения в вакууме при температуре 30° и дозе 50 Мрад. В результате γ -облучения ТАИЦ и ТМГФ-11 происходит полимеризация [3, 4], при этом образуется стеклообразный перастроримый продукт. Остальные облученные ПФНС являются порошками. Облученные ПФНС перед введением в каучуки механически измельчали до размеров частиц менее 10 мкм.

Все ПФНС вводили в каучуки вальцеванием при температуре 30–40°, причем в процессе смешения гелеобразования в системе не наблюдали. Из полученных смесей при температуре 120° прессовали пластины толщиной 0,5 мм. Радиационную вулканизацию образцов проводили между двумя пластинаами из фольги с помощью γ -излучения в вакууме при температуре 30°, мощности дозы 1,0 Мрад/час и в интервале доз до 50 Мрад.

Измерения кривых высыпчивания РТЛ проводили на термолюминографе ТЛГ-68 конструкции ИХФ АН СССР [5] при разогреве образцов со скоростью 10–12 град/мин. Перед измерениями для предотвращения влияния молекулярного кислорода образцы, помещенные в стеклянную ампулу, тщательно вакуумировали в течение нескольких часов при давлении 10^{-5} тор и запаивали. Затем образцы облучали при температуре 77° К дозой 1 Мрад на источнике Co^{60} и по одному помещали в предварительно охлажденную до 77° К камеру термолюминографа. Плотность простран-

ственной сетки радиационных вулканизаторов рассчитывали с помощью уравнения Флори – Ренера по результатам измерения равновесного набухания облученных образцов в толуоле.

Ранее [6] было показано, что при радиационной вулканизации происходит трехмерная прививочная полимеризация олигоэфиракрилатов в матрице каучука, причем отверженные агрегаты олигоэфиракрилатов являются узлами пространственной сетки вулканизаторов. Аналогичный характер пространственной сетки установлен для вулканизаторов смесей каучуков с различными ПФНС, сшитых по свободно-радикальному механизму с помощью органических перекисей [7, 8].

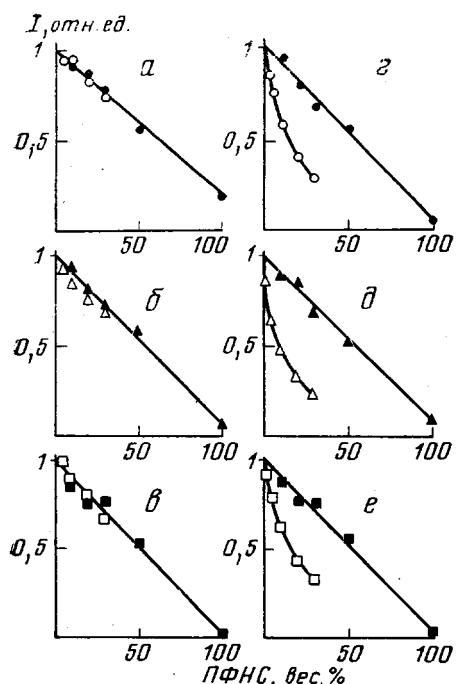


Рис. 1

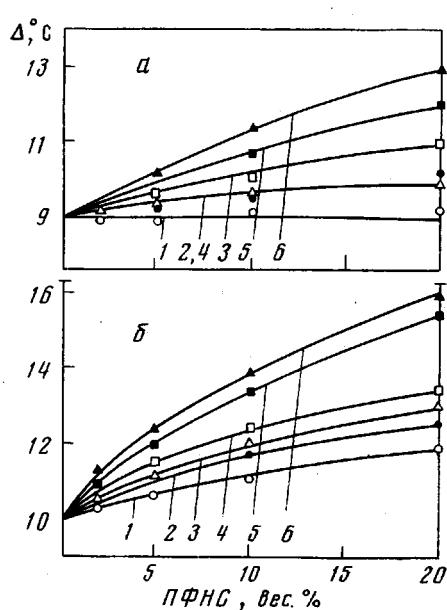


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения β -максимума кривых высовечивания радиационных вулканизаторов СКЭП от содержания ТМГФ-11 (а), МФДМ (б), ММ (в), ДАИЦ (г), ТАИЦ (д) и ТАТ (е). Чёрные значения – перед радиационной вулканизацией вводили отверженное γ -излучением, а затем измельченное ПФНС; светлые значения – в СКЭП вводили мономер ПФНС

Рис. 2. Зависимость ширины β -максимума Δ кривых высовечивания смесей СКЭП с ПФНС (а) и их радиационных вулканизаторов, полученных при дозе 50 Мрад, (б) от содержания ПФНС:

1 – ДАИЦ, 2 – ТАИЦ, 3 – ТАТ, 4 – ТМГФ-11, 5 – ММ и 6 – МФДМ

Анализ характеристик кривых высовечивания дает полезную информацию о распределении ПФНС в радиационных вулканизатах. К таким характеристикам относятся прежде всего параметры β -максимума (положение на оси температур, интенсивность, ширина), а также параметры низкотемпературных максимумов.

Степень неоднородности механических смесей двух полимеров и привитых двухкомпонентных сополимерных систем можно оценить по характеру зависимости интенсивности свечения РТЛ в β -максимуме от соотношения компонентов в смеси или сополимере [9]. При неоднородном распределении компонентов в системе зависимость интенсивности от соотношения компонентов линейна, а в случае однородного распределения компонентов наблюдается нелинейная зависимость с резким уменьшением

интенсивности свечения уже при незначительном содержании второго компонента. Зависимость интенсивности свечения от содержания привитого ПФНС в радиационных вулканизатах СКЭП приведена на рис. 1. На этом же рисунке приведены данные для радиационных вулканизатов, полученных из смеси СКЭП и предварительно отверженных γ -излучением, а затем измельченных ПФНС. Видно, что для вулканизатов, содержащих механическую смесь компонентов, зависимость интенсивности свечения от содержания ПФНС является линейной, так как распределение измельченных ПФНС в матрице вулканизата СКЭП неоднородно. Также неоднородно распределение привитых ТМГФ-11, ММ и МФДМ в радиационном вулканизате. Распределение привитых ДАИЦ, ТАИЦ и ТАТ в радиационных вулканизатах СКЭП характеризуется значительно большей однородностью, чем распределение ТМГФ-11, ММ и МФДМ.

В работе [10] показано, что для полимеров, неоднородных по структуре кинетических сегментов, т. е. имеющих набор значений T_c , наблюдается аномальное расширение β -максимума на кривых РТЛ. Зависимость ширины β -максимума от со-

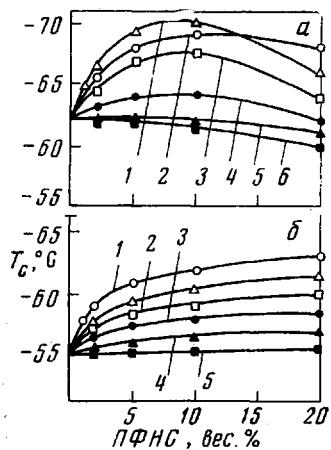


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость T_c смесей СКЭП с ПФНС (а) и их радиационных вулканизатов, полученных при дозе 50 Мрад, (б) от содержания ПФНС:
1 — ДАИЦ, 2 — ТАИЦ, 3 — ТАТ, 4 — ТМГФ-11, 5 — ММ и 6 — МФДМ

Рис. 4. Кривые высвечивания при температуре ниже T_c радиационных вулканизатов СКЭП (1) и смесей СКЭП с МФДМ (2), ММ (3), ТМГФ-11 (4) и ТАИЦ (5), а также облученных образцов МФДМ (6), ММ (7), ТМГФ-11 (8) и ТАИЦ (9); содержание МФДМ и ММ в смесях — 10, ТМГФ-11 и ТАИЦ — 20 вес.%; плотность дозы — 50 Мрад

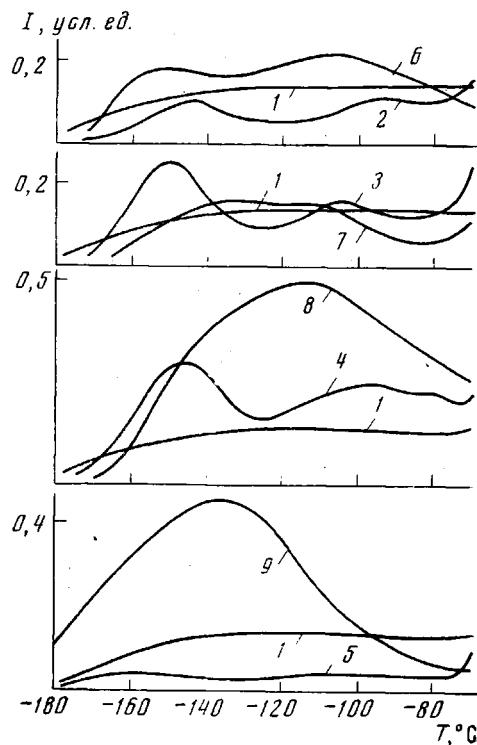


Рис. 4

жания ПФНС в смесях со СКЭП и их радиационных вулканизатов приведена на рис. 2. Видно, что увеличение содержания ПФНС приводит к значительному расширению β -максимума. Это означает, что с увеличением содержания ПФНС распределение ПФНС в необлученных смесях и вулканизатах СКЭП становится все более гетерогенным. При этом наиболее неравномерно распределены в матрице каучука ММ и МФДМ.

Значения T_c необлученных смесей СКЭП с ДАИЦ, ТАИЦ, ТАТ и ТМГФ-11 уменьшаются с увеличением содержания ПФНС до некоторой

величины, а затем возрастают (рис. 3, а). Возможно, снижение T_c в смесях СКЭП с ТМГФ-11 и ТАИЦ связано с пластифицирующим действием этих соединений, но причины уменьшения T_c при введении в каучук ДАИЦ и ТАТ неясны. Некоторое увеличение T_c в смесях СКЭП с МФДМ и ММ, а также при содержании ДАИЦ, ТАИЦ и ТАТ более 10 масс.%, по-видимому, обусловлено значительным радиационным спшиванием смесей, содержащих ПФНС, уже при дозе 1 $Mrad$, необходимой для инициирования РТЛ. Действительно, определенные нами величины радиационно-химического выхода цепей сетки в начальный период γ -облучения для смесей СКЭП, содержащих 10 масс.% ДАИЦ, ТАИЦ, ТАТ, ТМГФ-11, МФДМ соответственно составили 4,7; 6,8; 6,1; 5,4; значение радиационно-химического выхода цепей сетки в СКЭП без ПФНС равно 0,7.

Зависимость T_c каучуков СКН-18 и СКН-40 от поглощенной дозы и содержания ПФНС *

Поглощенная доза, $Mrad$	Без ПФНС	ДАИЦ	ТАИЦ	ТАТ	МФДМ
СКН-18					
— 20	—49 —46	—49 —46	—56 —47	—48 —47	—48 —41
СКН-40					
— 20	—25 —20	—25 —19	—29 —19	—24 —19	—24 —15

* Содержание ДАИЦ, ТАИЦ, ТАТ — 20, МФДМ — 10 вес.%.

В результате радиационной вулканизации значения T_c для СКЭП и его смесей с ПФНС возрастают (рис. 3, б), что обусловлено уменьшением молекулярной подвижности в образце.

Значение T_c радиационных вулканизатов уменьшается с увеличением содержания ПФНС в СКЭП (рис. 3, б). По-видимому, это связано с пластифицирующим действием продуктов радиационной деструкции ПФНС, а также менее однородным распределением узлов сетки в вулканизатах, содержащих ПФНС по сравнению с радиационными вулканизатами собственно каучука. T_c радиационных вулканизатов СКЭП быстро уменьшается при возрастании содержания ДАИЦ, ТАИЦ, ТАТ и ТМГФ-11 примерно до 5 вес.%, а при дальнейшем увеличении содержания этих соединений изменяется незначительно. Значения T_c при увеличении содержания МФДМ и ММ в смесях со СКЭП (рис. 3, а), а также в их радиационных вулканизатах (рис. 3, б) изменяются незначительно. Это означает, что при содержании ДАИЦ, ТАИЦ, ТАТ и ТМГФ-11 более 5 вес.%, а также при любом содержании МФДМ и ММ, прививка носит гетерогенный характер, т. е. ПФНС образуют самостоятельную фазу в матрице каучука [11]. Возможно, степень гетерогенности ПФНС, привитого в матрице каучука возрастает в последовательности ДАИЦ, ТАИЦ, ТАТ, ТМГФ-11, ММ, МФДМ.

Характер низкотемпературной части кривых высвечивания радиационных вулканизатов СКЭП, содержащих ПФНС, также свидетельствует о значительной неоднородности распределения МФДМ, ММ и ТМГФ-11 в матрице каучука (рис. 4). Действительно, в то время как на кривых γ -облученного СКЭП в низкотемпературной области максимумы свечения отсутствуют, на кривых, полученных для вулканизатов СКЭП, содержащих ТМГФ-11, МФДМ и ММ видны два широких максимума при температурах -80 — -120° и -130 — -160° . Поскольку в этой же области

температур наблюдаются максимумы свечения для образцов ПФНС, наличие двух новых максимумов свидетельствует о гетерогенном распределении ТМГФ-11, МФДМ и ММ в радиационных вулканизатах СКЭП. По-видимому, отсутствие заметных низкотемпературных максимумов на кривых высвечивания радиационных вулканизатов СКЭП, содержащих ДАИЦ, ТАИЦ и ТАТ, указывает на относительно равномерное распределение этих ПФНС в матрице каучука.

В таблице приведены значения T_c , полученные из кривых высвечивания смесей каучуков СКН-18 и СКН-40 с ПФНС и их радиационных вулканизатов. Значение T_c для необлученных смесей в присутствии ДАИЦ,

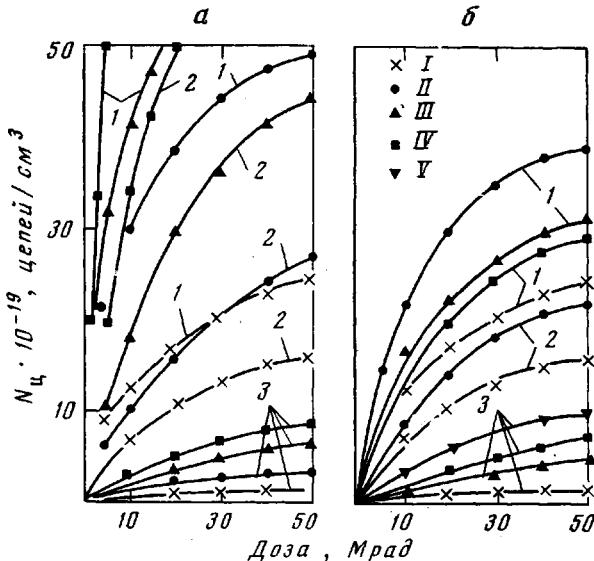


Рис. 5. Зависимость плотности пространственной сетки N_u от поглощенной дозы при различном содержании МФДМ (а) и ТАИЦ (б) в СКН-40 (1), СКН-18 (2) и СКЭП (3). Содержание ПФНС — 0 (I); 1 (II); 5 (III); 10 (IV) и 20 вес.% (V)

ТАТ и МФДМ практически не изменяется; уменьшение T_c в присутствии ТАИЦ, возможно, свидетельствует о значительном пластифицирующем действии этого вещества в нитрильных каучуках. Для радиационных вулканизатов СКН-18 и СКН-40 значение T_c практически не зависит от содержания привитых ДАИЦ, ТАИЦ и ТАТ, что указывает на значительную гетерогенность распределения привитых ПФНС в матрице вулканизата [11]. По-видимому, МФДМ распределен в матрице радиационных вулканизатов нитрильных каучуков более равномерно, так как значение T_c вулканизатов значительно уменьшается в присутствии этого вещества.

С помощью электронной микроскопии методом реплик со сколов замороженных образцов изучено распределение ПФНС в радиационных вулканизатах различных каучуков. В вулканизатах смесей неполярного СКЭП с ТМГФ-11, МФДМ и ТАИЦ видны крупные образования размером соответственно до 9000, 2000 и 700 Å, а в вулканизатах СКЭП без ПФНС эти образования отсутствуют. На микрофотографиях радиационных вулканизатов смесей полярного бутадиен-нитрильного каучука с ТМГФ-11 и ТАИЦ видны образования размером до 250 Å, а микрофотографии вулканизатов, содержащих и не содержащих МФДМ, одинаковы.

Радиационное спшивание каучуков значительно ускоряется в присутствии ПФНС: скорость спшивания возрастает при увеличении их содержания в каучуке, рост поглощенной дозы приводит к некоторому уменьшению скорости спшивания (рис. 5). Ранее [6, 12] было показано, что зна-

чительное ускорение радиационного спшивания каучуков обусловлено трехмерной прививочной полимеризацией ПФНС, отверженные агрегаты которого становятся узлами пространственной сетки вулканизата. Эффективность сенсибилизирующего действия ПФНС при радиационном спшивании связана с их распределением в матрице каучуков. Наибольшая скорость спшивания с помощью полярных ПФНС обеспечивается в полярных каучуках. В неполярных каучуках межмолекулярное взаимодействие каучук — ПФНС незначительно, молекулы ПФНС агрегируют в очень крупные образования, количество узлов сетки мало. В полярных каучуках молекулы ПФНС более однородно распределены в матрице каучука, количество узлов сетки, содержащих ПФНС, значительно, скорость радиационного спшивания велика.

В этой связи представляют интерес данные о растворимости ПФНС в каучуках. Увеличение массы каучуков СКН-40, СКН-18, СКЭП после выдержки в среде ТМГФ-11 при 22 и 50° в течение 5 суток соответственно составило 28 и 63, 17 и 38, 3,1 и 7,2%. После охлаждения образцов, набухших при 50°, до температуры 22° и последующей выдержки в течение 5 суток масса образцов уменьшилась так, что ее суммарное увеличение по отношению к исходной массе образцов СКН-40, СКН-18 и СКЭП составило 52, 27 и 3,3% соответственно. Казалось бы, в результате охлаждения всех образцов должна происходить десорбция некоторого количества ТМГФ-11 до степени равновесного набухания, наблюдавшейся при более низкой температуре. Однако десорбция избыточного ТМГФ-11 из высокополярного СКН-40 незначительна, а для образцов неполярного СКЭП наблюдается десорбция до равновесного состояния. Это подтверждает, что силы межмолекулярного взаимодействия между молекулами СКН-40 и ТМГФ-11 значительно выше, чем силы взаимодействия между молекулами ПФНС. Напротив, в случае СКЭП отсутствует межмолекулярное взаимодействие между молекулами каучука и ТМГФ-11.

Данные по растворимости ПФНС получены совместно с Л. Я. Никитиным.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
20 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, Т. С. Федосеева, Ф. А. Махлис, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 18, 285, 1973.
2. Ф. А. Махлис, Радиационная химия и физика полимеров, Атомиздат, 1972.
3. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, «Химия», 1967, 216.
4. М. А. Амелина, Г. Ф. Макашов, И. П. Хорошилова, Пласт. массы, 1971, № 4, 5.
5. И. Я. Бубен, В. И. Гольдауский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., А9, 336, 1967.
6. Ф. А. Махлис, Л. Я. Никитин, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., А17, 170, 1975.
7. А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, С. Н. Аркина, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 239.
8. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», 1972, стр. 255.
9. В. Г. Никольский, И. А. Красоткина, Н. С. Тихомирова, И. А. Тубасова, Химия высоких энергий, 5, 149, 1971.
10. Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., Б13, 881, 1971.
11. В. Г. Никольский, Е. П. Данилов, Н. А. Миронов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А12, 1288, 1970.
12. Ф. А. Махлис, Ф. Ф. Хазимхаметов, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., А18, 1515, 1976.