

УДК 541(64+127):539.2:535

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИЙ КАУЧУКОВ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Озерковский Б. В., Долгова И. Ф., Покровский В. Н.,
Рощупкин В. П.*

Методами спектротурбидиметрии и малоуглового рассеяния света изучено возникновение и развитие микрогетерогенности в процессе получения композиций путем полимеризации нонилакрилата, содержащего растворенный бутилкаучук (БК). Показано, что параметры гетерогенности зависят от соотношения скоростей полимеризации мономера и вулканизации БК и от образования взаимопроникающих сеток полимерных компонентов композиции.

Большинство каучуков термодинамически несовместимы друг с другом. Это обстоятельство обуславливает микрогетерогенность композиций, состоящих из смеси различных полимерных компонент. В литературе имеются данные о том, что структура композиций, полученных как путем смешения уже готовых полимеров [1, 2], так и путем совместного синтеза компонент в смесях исходных мономеров или в смесях полимер+мономер [3, 4], является микрогетерогенной. Однако эти данные относятся к конечной структуре получаемых материалов. Существенный интерес представляет сам процесс формирования гетерогенности композиций и его корреляция по времени с химическими превращениями. Наличие таких данных может позволить регулировать масштаб микрогетерогенности композиций, получаемых полимеризационным путем.

Цель настоящей работы — изучение методами светорассеяния процесса возникновения и развития микрогетерогенности в ходе образования полимерных композиций путем полимеризации нонилакрилата (НА) в бутилкаучуке (БК). Конечную структуру образующихся композиций изучали также с помощью оптического микроскопа МБИ-8. Параллельно с измерениями светорассеяния в тождественных условиях на образцах-моделях измеряли кинетику полимеризации нонилакрилата.

Исходная система представляла 40%-ный раствор БК (молекулярная масса $5,3 \cdot 10^5$) в НА. Инициатором полимеризации служила перекись бензоила (ПБ). Одновременно с полимеризацией НА происходила реакция спшивания образующегося полинонилакрилата (ПНА) за счет реакции передачи цепи.

Параллельно с образованием сетки ПНА проводили вулканизацию БК под действием тринитротолуола (ТНТ) и бензохинона (БХ). Этим приемом в системе создавали условия для образования взаимопроникающих сеток.

Глубину полимеризации НА регистрировали по уменьшению оптической плотности полосы колебаний двойных связей 1643 см^{-1} на приборе UR-20.

Параметры микрогетерогенности композиций определяли методами дисперсии светорассеяния (метод спектров мутности) и малоуглового рассеяния света. Образцы для оптических исследований готовили, помещая исходные растворы БК в НА, содержащие необходимые добавки инициатора и вулканизующего агента, между стеклянными пластинами; толщину рассеивающего слоя (500 мкм) задавали прокладками. Полимеризацию проводили при 70° .

Спектры мутности измеряли на спектрофотометре «Specord» в диапазоне длины волн $\lambda=4000\text{--}7000 \text{ \AA}$. Измерение интенсивности рассеянного света под малыми углами

ми проводили с помощью гелий-неонового лазера ЛГ-36 ($\lambda=6328$ Å). Рассеянный образцом свет регистрировали на фотопленку, затем картину микрофотометрировали на приборе МФ-4 и восстанавливали угловую зависимость рассеянного света [5].

На рис. 1 в качестве примера показаны спектры мутности, полученные в ходе образования композиции БК+ПНА в присутствии ПБ и ТНТ. Из рисунка видно, что зависимости $\lg D - \lg \lambda$ практически прямолинейны. Согласно теории [6], наклон этих зависимостей n является функцией средневесового радиуса рассеивающих частиц R и относительного показателя преломления этих частиц и окружающей среды m . Значения функции $n = n(\alpha, m)$, где $\alpha = 2\pi R/\lambda$, табулированы в работе [7]. Пользуясь этими таблицами и полагая $m = 1,05$, были определены радиусы частиц. Число частиц N в 1 см^3 определяли из соотношения $N = \tau/R^3$, где τ — мутность образца, R^3 — «сечение рассеяния частиц», которые табулированы от α в работе [8]. Расчитанные таким образом из спектров мутности значения R и N частиц в зависимости от времени полимеризации приведены на рис. 2, а.

Из рис. 2, а видно, что процесс формирования композиций сопровождается ростом размеров надмолекулярных частиц. В случае ТНТ рост размера частиц происходит одновременно с расходованием двойных связей НА. Аналогичная картина наблюдается и в случае использования в качестве спивающих агентов БК нитробензола и динитробензола. Число частиц в случае ТНТ падает, а в присутствии нитробензола остается практически постоянным; максимальный размер частиц составляет $\sim 2 \cdot 10^3$ Å. Симбатный

маломолекулярных частиц. В случае ТНТ рост размера частиц происходит одновременно с расходованием двойных связей НА. Аналогичная картина наблюдается и в случае использования в качестве спивающих агентов БК нитробензола и динитробензола. Число частиц в случае ТНТ падает, а в присутствии нитробензола остается практически постоянным; максимальный размер частиц составляет $\sim 2 \cdot 10^3$ Å. Симбатный

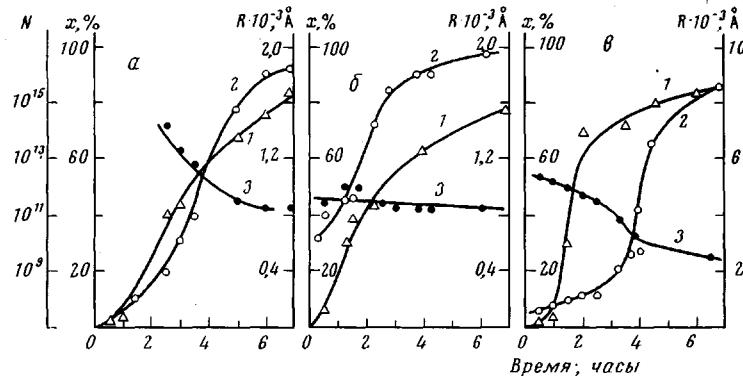


Рис. 1. Спектры мутности композиций БК+ПНА при времени полимеризации 2,5 (1); 3,0 (2); 3,5 (3); 5,0 (4); 6,0 (5) и 6,5 час. (6)

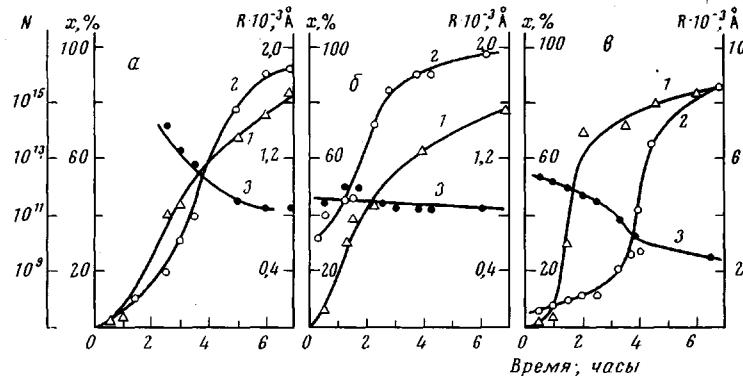


Рис. 2. Зависимость глубины полимеризации x НА (1), средневесового радиуса частиц R (2) и числа частиц N (3) композиции от времени в присутствии ТНТ (0,4 вес.%) (а); BX (0,2 вес.%) (б); BX (0,5 вес.%) (в)

рост частиц и расходование двойных связей НА свидетельствуют о том, что образующийся ПНА несовместим с БК и в основном выделяется в виде отдельной фазы. По-видимому, в этих случаях полимеризация НА осуществляется путем роста частиц новой фазы, т. е. химическое и физическое структурирование ПНА протекает одновременно.

Иная картина наблюдается при получении композиции в присутствии большого количества BX (0,5 вес.%). Из рис. 2, в видно, что в этом случае образование частиц происходит в основном уже после окончания по-



Рис. 3. Микрофотографии композиции ПНА+БК, полученной в присутствии 0,5 вес.% БХ

лимеризации НА. Причина этого, видимо, в том, что БХ, с одной стороны, является сильным ингибитором радикальной полимеризации НА, а с другой — эффективным вулканизующим агентом БК. Образующийся ПНА имеет небольшую молекулярную массу, что может улучшать его совместимость с БК и препятствовать выделению ПНА в виде частиц микрофазы. Наблюдаемый после окончания полимеризации НА рост гетерогенных образований, по-видимому, отражает процесс формирования частиц микрогеля за счет вулканизации БК. Такой вывод подтверждается тем, что в этом случае частицы достигают существенно больших размеров, чем при использовании менее эффективных вулканизующих агентов (ТНТ, ДНБ) и малых количеств БХ (ср. рис. 2, в с рис. 2, а и б).

Следует отметить, что при использовании БХ в количестве 0,5 вес. % наряду с увеличением R по ходу процесса происходит уменьшение числа частиц. Такая картина, возможно, отражает процесс образования фрагментов макрогеля за счет сшивания друг с другом более мелких частиц микрогеля.

Данные микроскопии (рис. 3, см. вкл. стр. 2340) показывают, что окончательная структура композиции представляет микрогетерогенную смесь полимерных частиц. Отсюда следует, что и ПНА в конечном счете выделяется в виде отдельных микрочастиц. Это происходит на стадии образования густой вулканизационной сетки БК за счет явлений микросинерезиса.

При использовании более слабых вулканизующих агентов (ТНТ, ДНБ) или малых количеств БХ (0,2 вес. %) образование частиц ПНА и БК происходит, по-видимому, одновременно. При этом образование взаимопроникающих сеток компонент композиции ограничивает разделение полимеров на отдельные фазы и рост частиц. При наблюдении таких композиций в оптическом микроскопе они кажутся однородными. Эти данные подтверждают представления [9] о важной роли соотношения скоростей химического и физического структурирования компонент в формировании структуры композиций.

Рассмотрим далее результаты изучения микрогетерогенности композиций, полученные методом малоуглового рассеяния света. На рис. 4 в качестве примера показана угловая зависимость интенсивности рассеянного света композициями БК+ПНА, полученная по ходу полимеризации НА в присутствии ТНТ и БХ. Обычно подобные зависимости спрятывают с помощью подходящих корреляционных функций и получают некоторые статистические параметры, которые связаны с флуктуациями оптической плотности и анизотропии системы и, в конечном счете, со структурной гетерогенностью полимерного тела и локальной анизотропией в ориентации макромолекул. Однако конкретная структурная интерпретация статистических параметров корреляционных функций часто остается неясной. В связи с этим при обработке экспериментальных данных мы использовали метод [10], позволяющий переходить от статистических параметров к прямым характеристикам гетерогенности полимеров.

Для случая дискретных сферических включений одного из компонент полимерной системы в сплошной матрице, образованной вторым компонентом, корреляционная функция имеет вид [10]

$$\gamma(r) = f \exp(-r/a_1) + (1-f) \exp[-(r/a_2)^2], \quad (1)$$

где a_1 — характеристический размер мелкомасштабных флуктуаций оптической плотности, связанных с наличием границы раздела между включе-

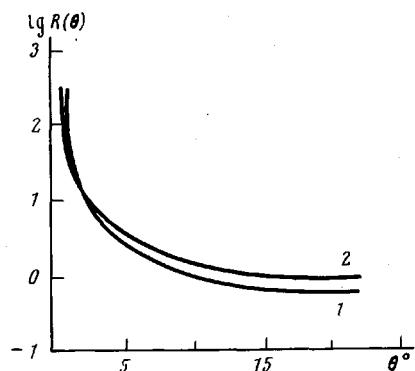


Рис. 4. Экспериментальные угловые зависимости интенсивности рассеянного света композиций, полученной в присутствии ТНТ (1) и БХ (2)

Изменение структурных характеристик композиций в процессе получения по данным малоуглового рассеяния света

Вулканизующий агент	Время полимеризации, часы	$a_1 \cdot 10^8$, см	$a_2 \cdot 10^4$, см	f	$R \cdot 10^5$, см	
					$\Phi_A = 0,4$	$\Phi_A = 0,6$
ТНТ (0,4 вес. %)	4	2,15	1,70	0,999	2,65	4,03
	6	2,72	1,67	0,999	3,41	5,11
БХ (0,5 вес. %)	4	3,28	1,59	0,977	4,01	6,02
	6	3,68	2,19	0,999	4,62	6,92

ниями и матрицей; a_2 — характеристический размер крупномасштабных флуктуаций оптической плотности, обусловленных корреляцией включений; величина f определяет вклад в рассеяние мелкомасштабных флуктуаций оптической плотности.

Тогда интенсивность рассеянного света представляется в виде

$$R(\theta) = c v \rho^2 \Phi_A (1 - \Phi_A) 4\pi \{ (2fa_1^3) / [1 + (ksa_1)^2] \}^2 + \\ + (1-f) (\pi^4 a_2^3 / 4) \exp [-(ksa_2/2)^2], \quad (2)$$

где c — const; v — рассеивающий объем, ρ — различие в поляризуемости между фазами, Φ_A — объемная доля частиц, θ — угол рассеяния, λ' — длина волны рассеянного света внутри системы, $k = 2\pi/\lambda'$, $|s| = 2 \sin \frac{\theta}{2}$, $\bar{k} = k\bar{s}$.

Из сравнения экспериментальной и теоретической зависимостей $R(\theta)$ определяем, как показано на рис. 5, значения параметров a_1 , a_2 и f , которые приведены в таблице. Исходя из этих параметров, были вычислены значения радиусов R гетерогенных образований в исследованных композициях. При этом использовали формулу работы [10]

$$R = \frac{3a_1}{4f\Phi_A(1-\Phi_A)},$$

где $f = [1 + (8/\pi^4)(a_1/a_2)^3 A]^{-1}$, A — отношение при $\theta = 0^\circ$ первого и второго членов в уравнении (2) (по графику), Φ_A — объемная доля гетерогенных образований.

Расчет величины R был проведен для значений $\Phi_A = 0,4$ и $0,6$ (таблица). Формально переход от одного значения Φ_A к другому соответствует инверсии компонентов полимерной композиции в роли матрицы и дисперсной фазы.

Из данных, приведенных в таблице, можно сделать следующие выводы: 1) большие значения параметра f свидетельствуют, что основной вклад в интенсивность рассеянного света дают мелкомасштабные флуктуации оптической плотности; 2) значения R , определенные методами малоуглового светорассеяния и спектротурбидиметрии, удовлетворительно согласуются друг с другом; 3) метод малоуглового светорассеяния, как и метод спектра мутности, позволяет изучать процесс формирования микрогетерогенной структуры полимерных композиций во времени.

Значения R , вычисленные для двух значений Φ_A , довольно близки. Это указывает, что модель композиции в виде сплошной матрицы с гетерогенными сферическими включениями нуждается в уточнении. По-видимому, более правильно представлять морфологию таких композиций в виде гетерогенной смеси микрофаз обоих компонентов, объединенных за счет образования на границе микрофаз переходного слоя, состоящего из взаимопроникающих сеток вулканизованного БК и спичного ПНА. Приведем дополнительные факты, свидетельствующие в пользу такой модели исследованных композиций.

Рассмотренные выше данные, полученные методом спектра мутности, совместно с кинетикой полимеризации НА показывают, что в ходе полу-

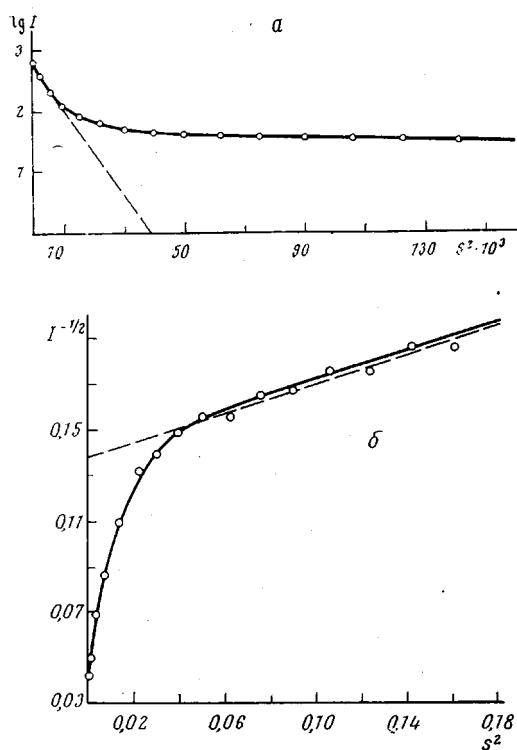


Рис. 5. Угловые зависимости интенсивности рассеянного света в координатах $\lg I - s^2$ (а) и в координатах $I^{-1/2} - s^2$ (б)

чения композиций образуются как частицы ПНА, так и частицы БК. Данные оптической микроскопии, приведенные на рис. 3, показывают, что композиция ПНА и БК по своему морфологическому типу представляет гетерогенную смесь. Следует отметить, что размер гетерогенных образований, видимых на микрофотографии, хорошо согласуется с характеристиками гетерогенности, полученными с помощью методов спектра мутности и малоуглового светорассеяния. Образование областей взаимопроникающих сеток в исследованных композициях установлено путем анализа состава гель- и золь-фракции композиции методом ИК-спектроскопии, а также диэлектрическим методом [4]. Последний показал, что в композиции появляется дополнительный процесс релаксации, которого нет в компонентах композиции.

Авторы выражают благодарность И. С. Кочневой за предоставление образцов для исследования, Г. В. Королеву — за внимание к работе и советы и Ю. Б. Калмыкову — за получение микрофотографии.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
14 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974.
2. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А17, 2358, 1975.
3. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Успехи химии, 45, 138, 1976.
4. Е. В. Озерковский, Ю. Б. Калмыков, У. Г. Гафуров, В. П. Рошупкин, Высокомолек. соед., А19, 1437, 1977.
5. В. Н. Покровский, И. Ф. Долгова, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, Высокомолек. соед., А18, 2372, 1976.
6. G. Mie, Ann. Phys., 25, 377, 1908.
7. W. Heller, H. L. Bhattnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962.
8. W. Heller, W. Panganis, J. Chem. Phys., 26, 498, 1957.
9. В. П. Рошупкин, Н. С. Андреев, Т. К. Гончаров, Высокомолек. соед., А14, 477, 1972.
10. M. Moritani, T. Inoue, M. Motegi, H. Kawai, Macromolecules, 4, 433, 1970.