

УДК 541.64:539(2+3)

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ
КАУЧУК-ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ
НА ПРОЧНОСТЬ ВУЛКАНИЗАТОВ**

*Мальчевская Т. Д., Берлин А. А., Донцов А. А.,
Иванова Р. П., Кузьминский А. С., Ребров А. В.,
Хотимский М. Н.*

Показано, что наименьшим структурным элементом дисперсной фазы вулканизатов на основе каучук-олигомерных композиций является глобулярное образование трехмерноспирального олигоэфиракрилата с размером 0,02–0,04 мкм. Распределение частиц дисперсной фазы в каучуковой матрице определяется природой каучука и существенно влияет на разрывную прочность вулканизатов.

Ранее [1, 2] было показано, что совмещение каучуков с олигоэфиракрилатами приводит к получению системы с дисперсией жидкого олигоэфиракрилата (ОЭА) в матрице каучука, фиксируемой при вулканизации в присутствии инициаторов радикальных процессов. В подобных вулканизатах предполагалось наличие сетчатого полимера ОЭА с широким набором частиц по размерам (от 0,02 до 10–20 мкм), а прочностные свойства связывали с изменением дисперсности фазы ОЭА в каучуках различного типа. Настоящее исследование проводилось с целью развития представлений об особенностях морфологии каучук-олигомерных композиций и изучения их влияния на эффект усиления вулканизатов в различных деформационных диапазонах.

Объектами исследования служили сырье смеси и вулканизаты каучуков различной полярности, совмещенные с олигоэфиракрилатом ТМГФ-11 (тетраметакрилат-(бис-глицерин)фталат, $M=586$). Вулканизацию смесей проводили в прессе в присутствии перекисного инициатора. Характеристики исследованных образцов приведены в таблице.

Морфологию исследуемых систем изучали методом электронной микроскопии (микроскоп ЭМВ-100Л) с помощью углеродно-пallадиевых реплик, полученных на установке ВУП-1. Реплики готовили по двухступенчатому способу с использованием промежуточного отпечатка на желатине, снятого с поверхности скола образцов в жидким азоте.

Диаграммы нагрузка — удлинение вулканизатов вплоть до разрыва получены при растяжении образцов на разрывной машине фирмы «Цвик» при скорости движения зажимов 200 мм/мин. По диаграмме рассчитывали мгновенные значения истинного напряжения при заданных деформациях. Средние мгновенные значения напряжения и истинное значение прочности при разрыве рассчитывали на основании статистической обработки данных, полученных при испытании 50 образцов.

Электронно-микроскопические снимки исследованных смесей и вулканизатов представлены на рис. 1. До вулканизации (система А) жидкий ОЭА распределается в матрице каучука СКМС-30АРК в виде капель различного размера. Такой же характер распределения ОЭА наблюдался ранее [1] при исследовании тех же систем с помощью светового микроскопа.

Рецептурные и технологические характеристики каучук-олигомерных композиций

Система	Каучук	[ОЭА] об. %	Условия приготовления смеси	Условия вулканизации образцов
А	СКМС-30АРК	18	Смешение на вальцах	Сырая
Б	»	18	То же	150°; 60 мин
В	СКД	18	»	150°; 60 мин
Г	СКН-26м	18	»	150°; 60 мин
Д	»	27	»	150°; 60 мин
Е	»	31	Набухание каучука в ОЭА	150°; 60 мин

После вулканизации появляются скопления глобулярных образований полимерных частиц ОЭА, группирующихся, по-видимому, в области исходных капель ОЭА и разделенных между собой прослойками каучука (системы Б и В соответственно). Для вулканизаторов на основе полярного каучука СКН-26м наиболее характерно распределение сетчатого ОЭА в виде отдельных глобул. Скопления глобул наблюдаются лишь при дозировках ОЭА более 18 об.% (системы Г и Д соответственно).

Можно представить, что морфология исследованных вулканизаторов отражает особенности формирования систем как на стадии смешения, так и вулканизации. Развитие представлений о закономерностях формирования каучук-олигомерных композиций невозможно без учета на стадии смешения ассоциативной природы ОЭА [3], его поверхностно-активных свойств и полярности каучука, определяющих интенсивность процесса солюбилизации [4], а на стадии вулканизации — особенностей трехмерной полимеризации ОЭА, протекающей как гетерогенный процесс с образованием сетчатого полимера, имеющего глобулярную структуру [5-7].

В отсутствие совместимости* при механическом диспергировании ОЭА в неполярных каучуках во всех случаях образуются двухфазные коллоидные системы. При смешении ТМГФ-11 с нитрильным каучуком появление ОЭА в виде отдельной фазы наблюдается только при высоких концентрациях олигомера [1].

На этой стадии различия коллоидно-химических характеристик исследуемых систем связаны с более высоким уровнем взаимодействия в смесях полярного каучука СКН-26м с ОЭА, что обуславливает формирование микрогетерогенных систем с высокой степенью дисперсности фазы ОЭА, которая определяется размером его ассоциативных образований.

При вулканизации в результате радикально-инициированной трехмерной полимеризации осуществляется перенос структурного порядка, существующего в исходной гетерогенной системе, в образующийся пространственно-сетчатый сополимер нитрильного каучука и ОЭА.

Микрообласти глобулярной структуры наблюдаются также при исследовании морфологии вулканизаторов, полученных из смесей, приготовленных самопроизвольным набуханием нитрильного каучука в ОЭА (система Е). Вероятно, и в этом случае взаимодействие каучука с ассоциированными молекулами ОЭА приводит к образованию микрогетерогенных «заготовок», фиксируемых при вулканизации.

В том случае, когда полимеризация ОЭА протекает в микрообъеме капель ОЭА, диспергированных в матрице каучука при смешении, ассоциативная природа жидкого ОЭА и аномально высокая скорость его полимеризации в ассоциатах предопределяет, так же как и при полимеризации в блоке [5, 6], гетерогенную структуру сетчатого полимера. Формирование глобулярных образований ОЭА в матрице каучука происходит на начальной стадии вулканизации каучук-олигомерных систем (~15 с),

* Система СКМС-30АРК (СКД)+ТМГФ-11 определяется как несовместимая, а СКН-26м обладает ограниченной совместимостью с ТМГФ-11 [1, 8].

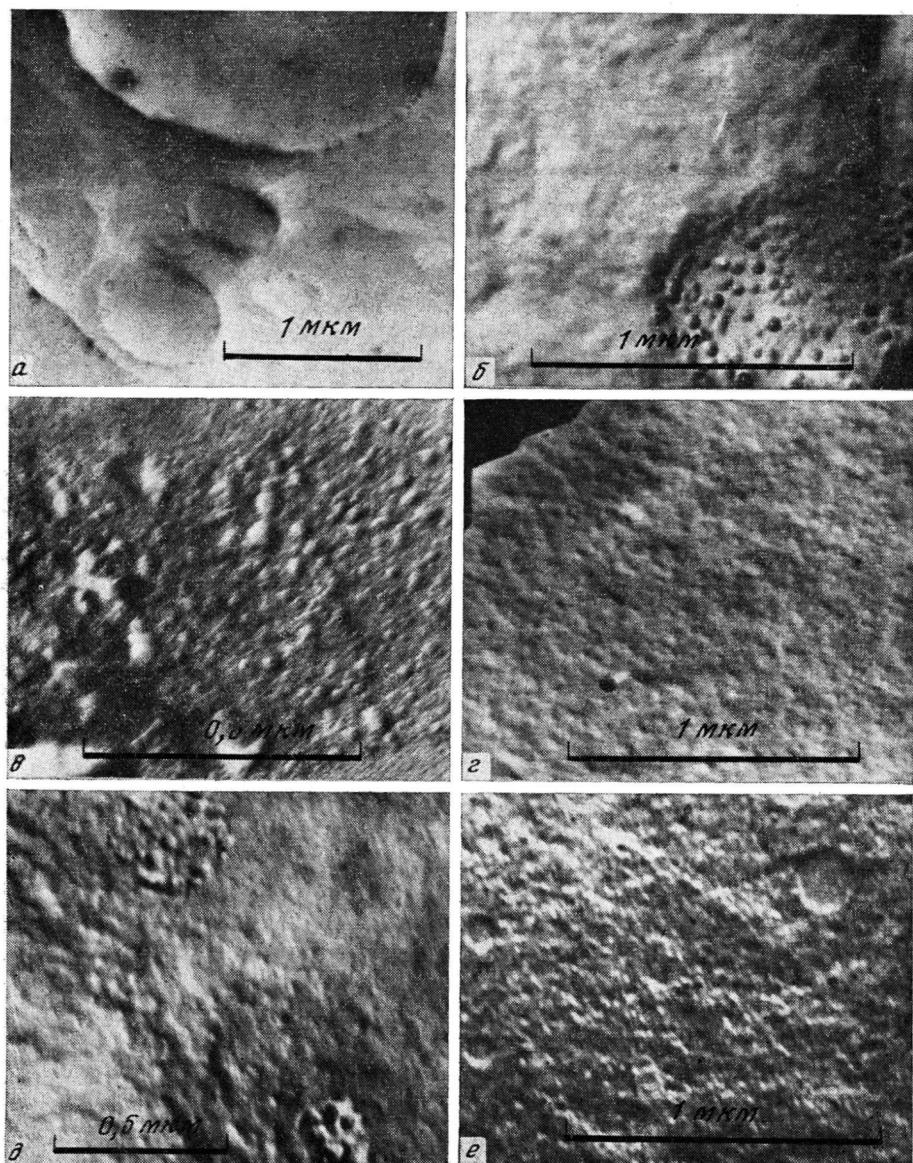


Рис. 1. Микрофотографии каучук-олигомерных композиций и вулканизатов на их основе: а-е – системы А – Е соответственно

а их размеры и расстояния между ними в дальнейшем практически не изменяются [9]. Изменение межмолекулярного взаимодействия, вызванного появлением поверхности раздела фаз, способствует проникновению макромолекул каучука в области между первичными структурными элементами фазы ОЭА. В результате при вулканизации исходные капли «рассыпаются» на полимерные глобулы, окруженные каучуком. При этом осуществляется химическое и физическое взаимодействие макромолекул каучука с формирующейся поверхностью сетчатого образования ОЭА.

Таким образом, можно полагать, что наименьшим структурным элементом фазы ОЭА являются образования трехмерношитого ОЭА, которые в зависимости от типа каучука и способа смешения компонентов различным образом распределены в матрице каучука.

Вследствие различного характера распределения фазы ОЭА в каучуко-вой матрице величины эффекта упрочнения в вулканизатах на основе по-

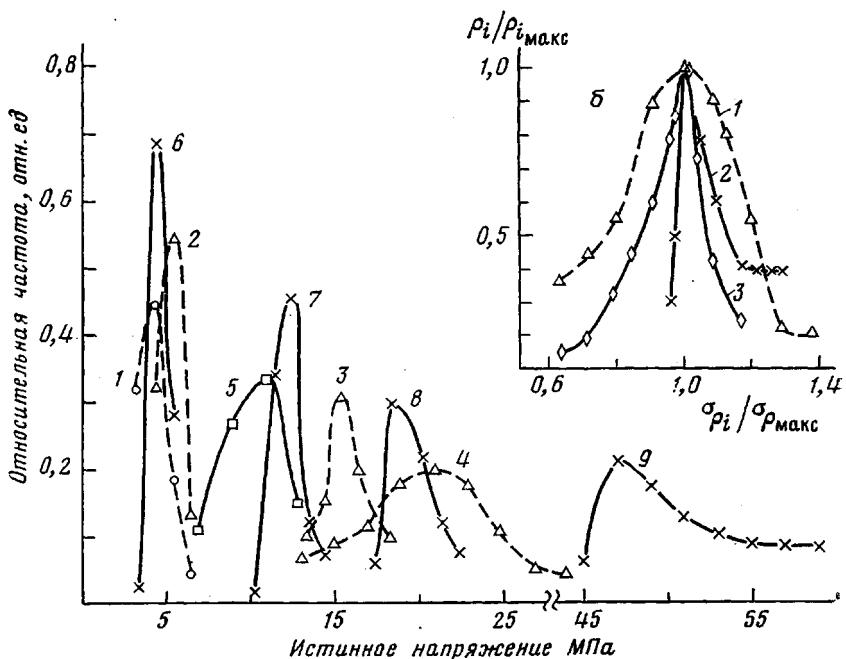


Рис. 2. Влияние деформации растяжения (а) и концентрации ОЭА (б) на кривые распределения величин истинной прочности при разрыве и истинных напряжений:

а: 1 — СКМС-30АРК, 2—4 — система Б, 5 — СКН-26 м, 6—9 — система Г. 1, 4, 5, 9 — ϵ_r . Деформация растяжения, %: 2, 6 — 100, 3, 7 — 50 и 8 — 200; б: 1 — система Б, 2 — Г, 3 — Д

лярных и неполярных каучуков количественно различны. В результате образования частиц отверженной фазы ОЭА, очевидно, возникают структурные неоднородности и внутренние напряжения, которые играют роль дефектов аналогично тому, как это имеет место в наполненных вулканизатах [10]. При растяжении величины таких неравномерно распределенных напряжений возрастают, что в соответствии с теорией Волкова [11] является причиной разброса результатов прочностных испытаний. Расширение кривых распределения истинных напряжений при увеличении приложенных деформаций свидетельствует о возрастании влияния дефектности резин в процессе динамического растяжения при деформациях, близких к разрывным.

На рис. 2, а в качестве примера сопоставлены мгновенные значения истинных напряжений при различных деформациях растяжения ненаполненных и содержащих 18 об.-% ОЭА вулканизатов. Для последних характерно более широкое по сравнению с ненаполненными вулканизатами и асимметричное распределение. Наличие асимметрии несомненно связано с увеличением при растяжении упомянутой выше неоднородности внутренних напряжений. Чем выше их величина, тем меньше среднее значение прочности при разрыве и тем больше величина асимметрии кривой распределения в области меньших значений прочности.

В вулканизатах на основе СКМС-30АРК наличие макрообластей различного размера, представляющих собой скопление глобул (такие области, по-видимому, выступают при деформировании как некоторые единые образования), приводит к большей неоднородности распределения напряжений по сравнению с вулканизатами на основе СКН-26м, в которых соответствующее количество ОЭА распределено более равномерно в виде отдельных глобул.

Особенно наглядно различие в дефектности резин проявляется при построении полученных данных по прочности при разрыве образцов в отно-

сительных координатах $\left(\frac{\sigma_{\rho_i}}{\sigma_{\rho_{\max}}} - \frac{\rho_i}{\rho_{\max}} \right)$, где $\sigma_{\rho_{\max}}$ — наиболее вероятное значение прочности, соответствующее ρ_{\max} ; σ_{ρ_i} — прочность при относительной частоте ρ_i (рис. 2, б). Очевидно, что наличие относительно большого числа низких значений прочности для вулканизатов на основе каучука СКМС-30АРК (система Б) и СКН-26м (система Д) (левая ветвь кривых 1 и 3) связано с наличием дефектов, практически отсутствующих в резине на основе СКН-26м с меньшим содержанием ОЭА (система Г) (кривая 2). Сопоставление полученных результатов с данными по микроскопии позволяет сделать вывод о том, что такими дефектами являются макрообласти, состоящие из скопления глобул.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что характер взаимодействия компонентов, ассоциативная природа и особенности трехмерной полимеризации ОЭА являются определяющими факторами формирования морфологии каучук-олигомерных композиций и вулканизатов на их основе.

Выявленные различия в морфологии смесей полярных и неполярных каучуков с ОЭА и вулканизатов на их основе определяют различия в прочностных характеристиках исследованных систем.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
27 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Д. Мальчевская, С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, М. Ф. Бухина, Н. М. Гальперина, Высокомолек. соед., А18, 390, 1976.
2. В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Е. И. Васильченко, А. А. Берлин, С. М. Межиковский, Колloidн. ж., 37, 176, 1976.
3. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А12, 2313, 1970.
4. А. А. Донцов, Процессы структурирования эластомеров, «Химия», 1978, стр. 112.
5. Н. Г. Матвеева, М. Р. Киселев, А. А. Берлин, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 231, 385, 1976.
6. А. А. Берлин, С. М. Киреева, Ю. М. Сивергин, А. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 213, 109, 1973.
7. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А20, 483, 1978.
8. Т. Д. Мальчевская, Н. А. Новиков, С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., Б18, 289, 1976.
9. А. В. Ребров, Ю. К. Овчинников, Т. Д. Мальчевская, С. Н. Аркина, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., Б19, 684, 1977.
10. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев. Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», 1964, стр. 157.
11. С. Д. Волков, Статистическая теория прочности, Машгиз, 1960.

SOME FEATURES OF THE MORPHOLOGY OF RUBBER-OLIGOMER COMPOSITIONS AND THEIR INFLUENCE ON THE VULCANIZATE STRENGTH

*Mal'chevskaya T. D., Berlin A. A., Dontsov A. A., Ivanova R. P.,
Kuz'minskii A. S., Rebrov A. V., Khotimskii M. N.*

Summary

It has been shown that the minimum structural element of the disperse phase of vulcanizates made from rubber-oligomer compositions is a globular aggregate of cross-linked three-dimensional oligoetheracrylate (OEA) of the size 0.02-0.04 mcm. The distribution of particles of OEA disperse phase in a rubber matrix depends on the nature of the rubber and influences essentially on the tensile strength of vulcanizates.