

О ФОРМИРОВАНИИ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ В СМЕСЯХ ЭЛАСТОМЕРОВ И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ

Шершинев В. А., Юловская В. Д., Непомнящий А. И.,
Кравцов Е. И., Куроченков В. И.

Свойства композиционных материалов определяются не только свойствами индивидуальных компонентов и их соотношением, но и такими факторами как фазовая структура композиции и межфазное взаимодействие на границе раздела. В ряде работ [1, 2] рассматривается морфология смесей эластомеров, однако недостаточно изучена фазовая структура композиций на основе комбинации каучуков, отличающихся степенью насыщенности, ее изменение в процессе переработки (в том числе вулканизации) и взаимосвязь со свойствами получаемого материала.

В настоящей работе исследовали методом электронной микроскопии с последующим обсчетом параметров фазовой структуры на автоматическом анализаторе изображения композиции на основе одного высоконенасыщенного – полизопрена (ПИ) по ГОСТ-14925-69 или полихлоропрена (ПХП) по ТУ-6-01-556-77 и второго малоненасыщенного – хлорбутилкаучука (ХБК) по НТ-1068 эластомеров. Ингредиенты соответствовали квалификации х. ч.

При изучении морфологии образцов из названных выше смесей и вулканизатов на их основе была выявлена зависимость фазовой структуры композиций от соотношения каучуков и времени пребывания смеси в вязкотекучем состоянии до начала образования в ней сетчатой структуры. Последнее можно изменить, варьируя состав вулканизующей группы, тип и содержание сшивящих агентов. Было предварительно показано, что характер фазовой морфологии смесей после их приготовления и до сшивания не зависит от типа вводимых низкомолекулярных добавок и сохраняется постоянным в течение длительного времени (до 30 сут при комнатной температуре).

Увеличение содержания компонентов вулканизующей группы в полизопрене или уменьшение его в ХБК, исследованное на модельных образцах с целью оценки перераспределения ингредиентов вследствие разной ненасыщенности эластомеров, показало, что основные закономерности формирования фазовой структуры в изучаемых системах при этом не изменяются.

Другой важной особенностью смесей такого типа (на примере ПИ с ХБК) является тот факт, что при содержании ХБК (т. е. малоненасыщенного компонента) в смеси до 20 вес. ч. размеры частиц его фазы малы и при прогревании не агрегируют. В процессе сшивания размеры этих частиц меняются слабо, независимо от природы агентов сшивания. Обработка фотографий на телевизионном автоматическом анализаторе изображения показала, что кривые распределения частиц для вулканизатов в этой области соотношений близки к подобным кривым для исходных невулканизированных смесей (рис. 1, а).

При соотношениях компонентов, близких к тем, при которых ХБК образует свою непрерывную фазу (≥ 30 вес. ч.), фазовая структура композиции заметно меняется в процессе вулканизации (таблица). Как видно из представленных данных, наибольший размер частиц дисперсной фазы ХБК отмечен при использовании сшивющих систем с сульфенамидом Ц и дитиодиморфолином, обеспечивающих продолжительное время пребывания системы в вязкотекучем состоянии (15–20 мин при 150°).

Отмеченные изменения фазовой структуры подтверждаются кривыми распределения, приведенными на рис. 1, б. При отсутствии индукционно-

го периода сшивания (система с тиурамом) отмеченное агрегирование частиц дисперской фазы при вулканизации проходит в меньшей степени.

Изучение кинетики фазовой морфологии смесей эластомеров с разной степенью ненасыщенности и сопоставление ее с кинетикой сшивания показало, что агрегирование частиц дисперсной фазы происходит на протяжении индукционного периода до начала образования сетчатой структуры композиции.

На основании проведенных исследований и данных электронно-микроскопических исследований можно предложить механизм агрегирования частиц дисперсной фазы. При формировании смесь растекается под дав-

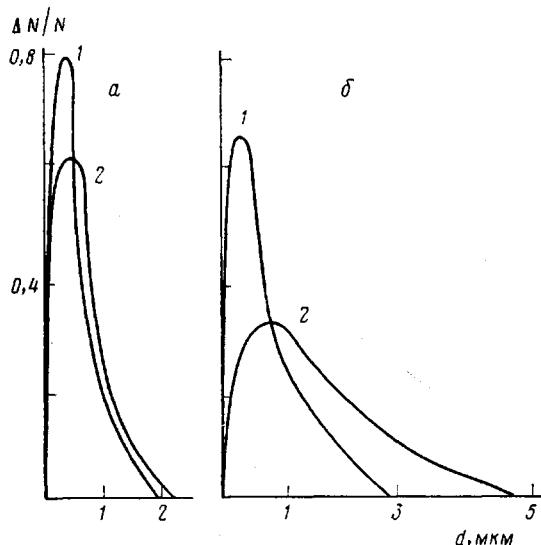


Рис. 1. Кривые распределения частиц дисперсной фазы ХБК по их размерам в смесях ПИ : ХБК = 90 : 10 (а) и 70 : 30 (б) для невулканизированной смеси (1) и вулканизатов с сульфамидной вулканизующей системой (2)

лением, при этом происходит деформирование частиц, они вытягиваются по направлению течения и коалесцируют (рис. 2, а, б). Если в систему введены вулканизующие агенты, фиксация структуры композиций сеткой химических связей после завершения индукционного периода препятствует распаду анизометричных частиц (рис. 2, б, г). Иная фазовая структура образуется при отсутствии в системе сшивающих агентов. В этом случае прогревание смеси в течение ≥ 20 мин при высокой температуре, снижающей вязкость системы, приводит к самопроизвольному распаду анизометричных частиц дисперсной фазы на более мелкие фрагменты [3] (рис. 2, б, в).

Влияние состава вулканизующей системы на фазовую морфологию вулканизатов смесей ПИ – ХБК и ПХП – ХБК

Тип смеси	Средний диаметр частиц дисперсной фазы (мкм) для систем			
	ПИ : ХБК = 80 : 20	ПИ : ХБК = 70 : 30	ПИ : ХБК = 80 : 20	ПХП : ХБК = 70 : 30
Невулканизированная эластомерная	0,37	0,48	0,52	0,70
Вулканизат с вулканизующей системой на основе сульфамата	0,46	1,19	1,27	Непрерывная фаза
Вулканизат с вулканизующей системой на основе тиурама	0,54	0,82	1,12	1,18

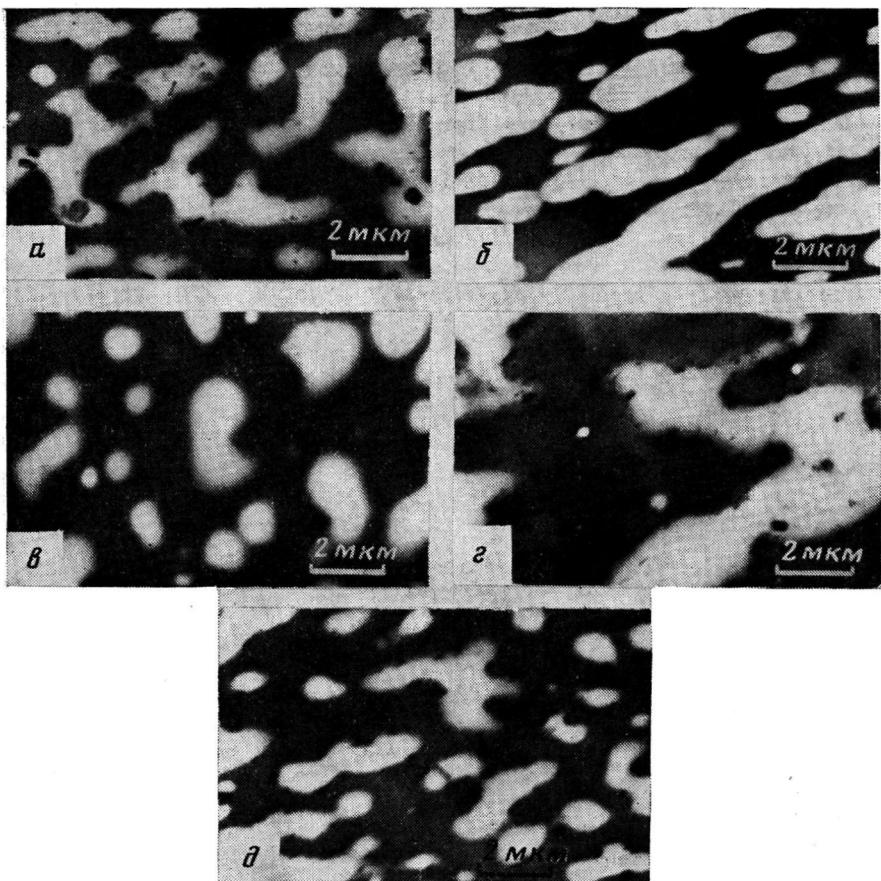


Рис. 2. Электронные микрофотографии смесей ПХП : ХБК = 70 : 30: *а* — исходная смесь; *б* — смесь без сшивящих агентов или с сульфенамидом после 5 мин прогревания; *в* — смесь без сшивющих агентов после 20 мин прогревания; *г* — вулканизат с сульфенамидом после 20 мин вулканизации; *д* — вулканизат с тиурарамом после 10 мин вулканизации

При использовании вулканизующих систем на основе тиурара, когда индукционный период отсутствует, фазовая морфология смесей претерпевает заметно меньшие изменения в процессе вулканизации по сравнению с исходной, полученной при смешении (рис. 2, *а*, *д*). Это связано с тем, что вязкость частиц дисперсной фазы и среды быстро возрастает при сшивании, препятствуя коалесценции частиц.

Определяющую роль в образовании связей на границе раздела фаз в смесях ПИ — ХБК и ПХП — ХБК играет продолжительность нахождения смеси в вязкотекучем состоянии в индукционном периоде спшивания. Отсутствие спшивания на границе раздела фаз в композициях с системой на основе тиурара фиксируется увеличением удельного объема при растяжении вулканизатов смесей ПИ — ХБК [4] (рис. 3). При увеличении времени пребывания композиции в вязкотекучем состоянии до начала пространственного спшивания (при использовании системы с сульфенамидом) удельный объем вулканизатов при растяжении изменяется аналогично вулканизатам на основе одного полизопрена (рис. 3, кривые 1, 3), т. е. сетка межфазных связей приближает вулканизат из композиции полизопрена с ХБК (полизопрен — дисперсионная среда) к вулканизату на основе полизопрена.

Эти выводы подтверждаются результатами адгезионного расслаивания дублированных пластин полизопрена и ХБК.

Так, для смесей ПИ — ХБК или ПХП — ХБК сопротивление расслаиванию при использовании в качестве вулканизующей системы сульфенамида составляет соответственно 0,80 или 0,93 кН/м, а в случае тиурара сопротивление расслаиванию отсутствует, т. е. заметная адгезия наблюдается только для композиций, характеризующихся длительным временем нахождения в вязкотекучем состоянии до начала сшивания (система с сульфенамидом).

Таким образом, изменение фазовой структуры смесей ПИ — ХБК в процессе вулканизации зависит от соотношения компонентов в смеси и времени пребывания ее в вязкотекучем состоянии, определяемом составом и природой сшивющей системы. В отсутствие индукционного пе-

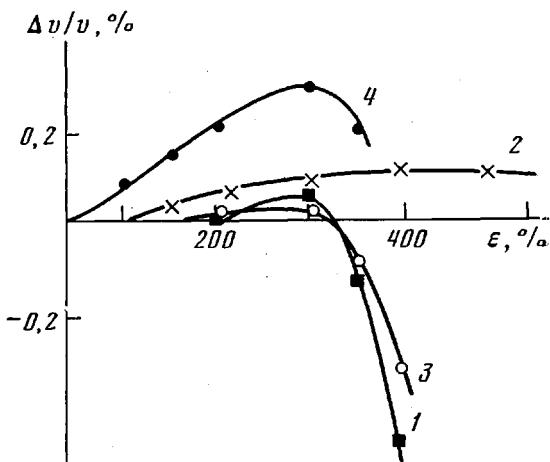


Рис. 3. Изменение удельного объема при растяжении вулканизатов ПИ (1), ХБК (2), смесей ПИ : ХБК = 70 : 30 с вулканизирующими системами на основе сульфенамида (3) или тиурара (4)

риода в смесях сохраняется структура, сформированная при смешении. При нахождении системы в вязкотекучем состоянии в течение 15–20 мин при 150° исходная структура значительно изменяется, наблюдается укрупнение частиц дисперсной фазы малоненасыщенного компонента, фиксируемое при вулканизации. В последнем случае прочность композиций сохраняется на уровне вулканизатов диеновых каучуков (полизопрена, ПХП) при содержании ХБК до 30–35 вес. ч. В отсутствие индукционного периода прочность вулканизатов эластомеров заметно понижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
2. Nelson C. Y., Augeropoulos G. N., Weissert F. C., Böhm G. F. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B. 60/61, № 1, S. 49.
3. Мирошников Ю. П., Каминский М. Л., Кулезнев В. Н. Коллоид. журн., 1979, т. 41, № 6, с. 1112.
4. Лякин Ю. И., Шершнев В. А., Кулезнев В. Н., Изотов В. И. Каучук и резина, 1981, № 7, с. 14.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26.II.1986