

## СТРУКТУРА

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. Б. С. Гришин, Т. И. Писаренко, Г. И. Есенькина,  
В. П. Тараков, А. К. Хитрин, В. Л. Ерофеев, И. Р. Марков

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИИЗОПРЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Методами ЯМР, малоуглового рентгеновского рассеяния и рентгеноструктурного анализа изучено влияние ультрадисперсных частиц минеральных наполнителей на структуру синтетического полизопрена. Введение ультрадисперсных частиц минеральных наполнителей приводит к изменению макроструктуры эластомерной матрицы, способствует ускорению протекания ориентационных и кристаллизационных процессов. Действие частиц наполнителя как физического модификатора изопрена обуславливает значительные изменения комплекса свойств каучука и резин на его основе.

Известно, что свойства эластомеров зависят от их микро- и макроструктуры. Регулирование этих параметров эластомерной матрицы сегодня ведется в основном путем улучшения микроструктуры эластомерной цепи, характеристик ММР эластомеров и применения методов химической модификации. Механические свойства композиций на основе эластомеров могут быть улучшены путем введения наполнителей. Однако традиционные методы введения наполнителя в резиновые смеси на смесительном оборудовании имеют ряд недостатков, в частности процесс смешения каучука с наполнителем весьма энергоемок и продолжителен, при механическом диспергировании нельзя получить частицы размером  $< 1 \text{ мкм}$ , поэтому для достижения желаемого эффекта усиления требуется введение большого количества наполнителя (40–50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). В ряде отраслей науки и производства для регулирования свойств композиционных материалов используют метод формирования в них ультрадисперсных частиц металлов и их соединений [1–3].

В работе представлены результаты изучения возможности регулирования структуры и свойств синтетического полизопрена (СПИ) путем синтеза в нем ультрадисперсных частиц минеральных наполнителей (УДЧ).

В качестве объектов исследования использовали СПИ различной микроструктуры (содержание *cis*-1,4-звеньев изменялось от 98 до 80%) и с различной ММ ( $M_w$  изменялась от  $4 \cdot 10^5$  до  $1 \cdot 10^6$ ). Синтез УДЧ в эластомерной матрице проводили конденсационным методом [4]. Для изучения влияния УДЧ на структуру и свойства СПИ использовали следующие методы: ЯМР высокого разрешения ( $\nu = 60 \text{ МГц}$ ) [5], рентгеноструктурный анализ [6], малоугловое

рассеяние [7], ДСК ( $v = 2\text{К}/\text{мин}$ ) [8]. Резиновые смеси на основе СПИ готовили по стандартной методике на вальцах, образцы вулканизовали в электропрессе при  $155^\circ$ . Свойства каучуков и вулканизатов оценивали по отечественным и зарубежным стандартам. Густоту вулканизационной сетки контролировали по степени набухания вулканизатов в толуоле и по значению константы  $C_1$  уравнения Муни — Ривлина [9, 10].

Синтез УДЧ в эластичной матрице позволяет получить частицы различных минеральных наполнителей, таких, как  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ , и т. п., размером 10—400 Å (рис. 1).

Как показали проведенные исследования, УДЧ (0,6—0,8 мас. %) вызывают значительные изменения структуры эластомера и, следовательно, его свойств. На рис. 2 показан спад свободной индукции после  $90^\circ$  импульса (ЯМР) исходного каучука СКИ-3 и каучука СКИ-3, модифицированного УДЧ  $\text{CaSO}_4$ . Видно, что введение УДЧ сильно подавляет молекулярную подвижность в эластомерной матрице, чего не достигается даже при введении 40—50 мас. ч. активного технического углерода. Кроме различающихся времен затухания спады свободной индукции имеют заметно разную форму (рис. 2). Обработка этих линий по специальной методике [11] позволила восстановить функцию распределения между узлами зацепления для несшитого каучука и показала, что введение УДЧ не изменяет характера распределения  $P(N)$ , однако доля цепей, находящихся в высокоэластическом состоянии, уменьшается на 8% (при комнатной температуре), т. е. небольшая доля цепей переходит в плотную фазу с сильно уменьшенной подвижностью (рис. 3). В этом смысле модификация эластомеров УДЧ аналогична микрокристаллизации части полимера.

Для проверки вывода о возникновении фазы с сильно уменьшенной подвижностью были проведены температурные измерения зависимости времени продольной релаксации во вращающейся системе координат (рис. 4). Минимумы на кривых 1 и 2 соответствуют мелкомасштабному сегментальному движению с энергией активации 38 кДж/моль, высокотемпературная ветвь — проявлению раузовских мод движения. Отсутствие относительного смещения минимумов подтверждает вывод о том, что общее уменьшение подвижности при введении УДЧ связано с сильным уменьшением молекулярной подвижности небольшой доли макромолекул. Слияние кривых 1 и

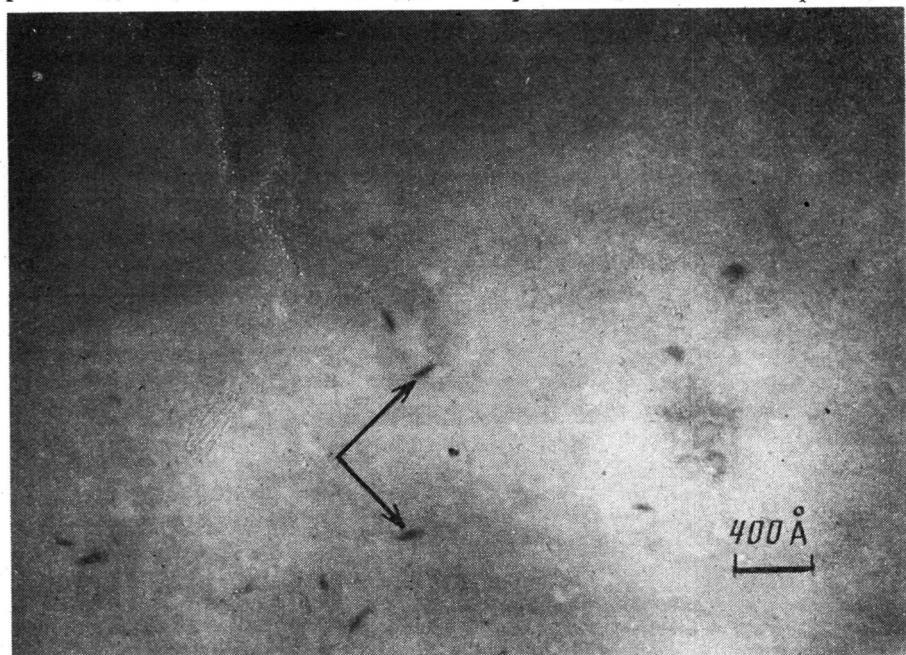


Рис. 1. Электронные фотографии УДЧ минеральных наполнителей, синтезированных в полимерной матрице СПИ

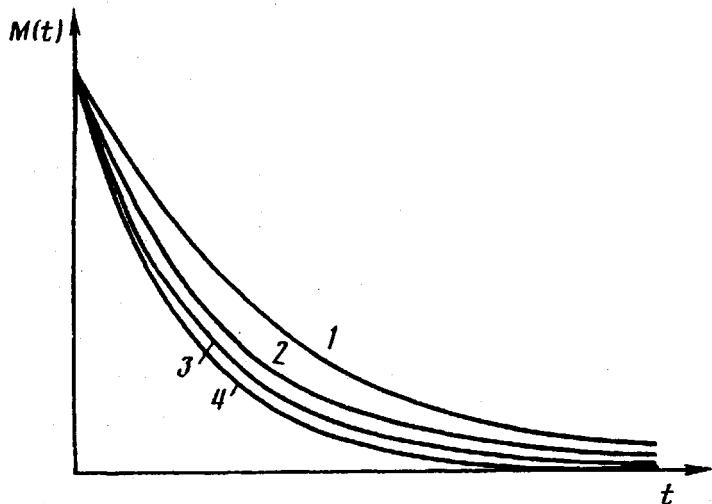


Рис. 2. Влияние УДЧ на спад свободной индукции поперечной намагниченности СПИ для исходного полимера (1) и СПИ, модифицированных  $\text{CaCO}_3$  (2),  $\text{BaSO}_4$  (3),  $\text{CaSO}_4$  (4)

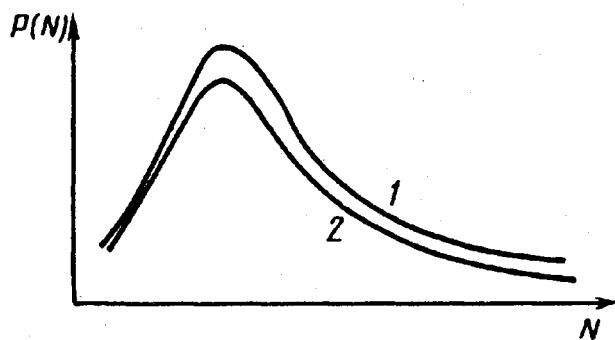


Рис. 3. Влияние УДЧ на распределение длин цепей между физическими зацеплениями для исходного СПИ (1) и полимера, модифицированного  $\text{CaSO}_4$  (2)

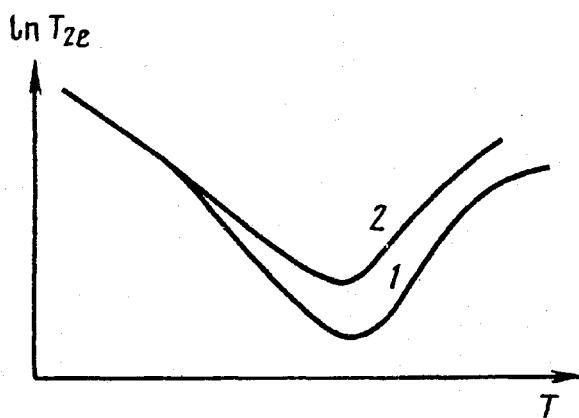


Рис. 4. Влияние УДЧ на температурную зависимость времени спин-спиновой релаксации для исходного СПИ (1) и полимера, модифицированного  $\text{CaSO}_4$  (2)

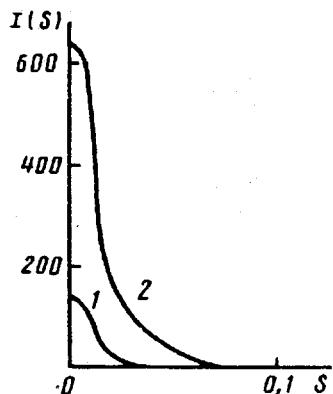


Рис. 5

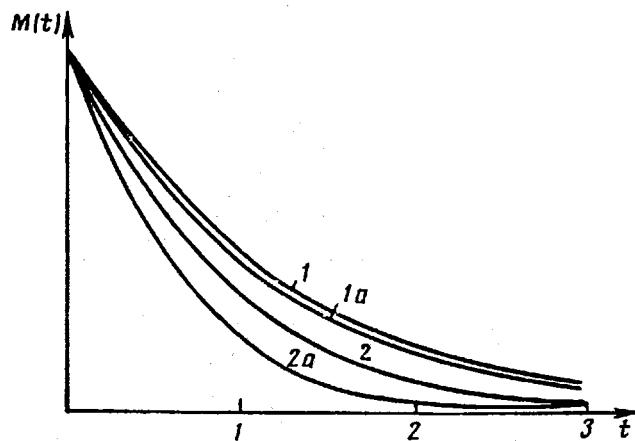


Рис. 6

2 при 285 К не означает исчезновения двух различающихся фаз, а указывает, что движение макромолекул в малоподвижной фазе не отсутствует, а лишь заторможено и размораживается с повышением температуры. Наличие фазы, отличающейся по своей подвижности от аморфного полимера, подтверждается и данными, полученными с применением метода малоуглового рассеяния (рис. 5): введение УДЧ в СПИ приводит к тому, что в модифицированном каучуке появляются области с повышенной электронной плотностью  $I(S)$  модифицированного СПИ в 4 раза больше  $I(S)$  исходного СПИ).

Анализ данных о зависимости интенсивности дифракции в малоугловой рентгеновской области СПИ, модифицированного УДЧ, от параметра рассеяния по методике [7] показал, что в нем проявляются два типа преимущественных расстояний в аморфных упаковках с радиусом инерции 30 и 50 Å, что свидетельствует об увеличении доли поворотных изомеров. Действуя, по-видимому, как модификатор макроструктуры эластомерной матрицы, УДЧ приводит к ускорению ориентационных и кристаллизационных процессов, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа и ДТА. Модифицированный СПИ при растяжении начинает кристаллизоваться при удлинении, меньшем на 50–100%; ему свойственна более высокая степень кристалличности (у исходного каучука при  $-26^\circ$  она составляет 30%, у модифицированного — 50%).

Влияние УДЧ на процесс кристаллизации СПИ хорошо видно и из данных, полученных методом ЯМР, при сравнении спадов свободной ин-

Рис. 5. Зависимость интенсивности дифракции в малоугловой рентгеновской области от параметра рассеяния для исходного СПИ (1) и полимера, модифицированного  $\text{CaSO}_4$  (2)

Рис. 6. Влияние УДЧ на спад свободной индукции поперечной намагниченности в вулканизатах на основе СПИ-3 для немодифицированного (1, 1a) и модифицированного (2, 2a) образцов. Кривые 1a и 2a относятся к образцам, растянутым на 250%

Таблица 1

Влияние УДЧ на свойства резиновых смесей и резин на основе СКИ-3

| Каучук   |  | Напряжение при 300%-ном удлинении, МПа | Условная прочность при разрыве, МПа | Относительное удлинение, %  | Сопротивление раздиру кН/м                                | Гистерезисные потери k/E при 20°      | Твердость, усл. ед. | Эластичность при 20°/100° |
|--|--|--|-------------------------------------|-----------------------------|---|---------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| ненаполненные резины   |  |  |                                     |                             |   |                                       |                     |                           |
| НК<br>СКИ-3<br>СКИ-3,<br>модифицированный<br>$\text{CaSO}_4$ | 1,8                                    | 28,5                                   | 820                                 | 39,1                        | 0,076   | 37                                    | 72/76               |                           |
|  | 0,9                                    | 24,7                                   | 740                                 | 30,8                        | 0,080   | 37                                    | 70/74               |                           |
|  | 1,7                                    | 30,5                                   | 870                                 | 44,3                        | 0,067   | 39                                    | 73/76               |                           |
| Каучук   | Напряжение при 300%-ном удлинении, МПа | Условная прочность при разрыве, МПа    | Относительное удлинение, %          | Сопротивление раздиру, кН/м | Динамическая выносливость (изгиб с проколом, тыс. циклов) | Истираемость, $\text{м}^3/\text{TДж}$ | Твердость, усл. ед. | Эластичность, 20°/100°    |
| наполненные резины (П245)                                    |  |  |                                     |                             |   |                                       |                     |                           |
| НК   | 12,6                                   | 29,1                                   | 560                                 | 139,0                       | 16,2  | 64,6                                  | 65                  | 46/56                     |
| СКИ-3  | 8,5                                    | 26,2                                   | 540                                 | 100,2                       | 7,1   | 77,1                                  | 63                  | 43/54                     |
| СКИ-3,<br>модифицированный<br>$\text{CaSO}_4$                | 14,7                                   | 32,2                                   | 560                                 | 134,7                       | 59,7  | 62,9                                  | 66                  | 47/56                     |

Примечание. Когезионная прочность наполненных резиновых смесей составляет 2,4; 0,29 и 1,97 МПа для резин на основе НК, СКИ-3 и СКИ-3, модифицированного  $\text{CaSO}_4$ , соответственно.

Таблица 2

Влияние УДЧ на свойства наполненных резин на основе СПИ в зависимости от его молекулярно-массовых параметров\*

| Характеристики СПИ                    | Время спин-спиновой релаксации | Напряжение при 300%-ном удлинении | Условная прочность при разрыве | Сопротивление раздиру | Относительное удлинение |
|---------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Содержание <i>цис</i> -1,4-звеньев, % |                                |                                   |                                |                       |                         |
| 98                                    | -44                            | 12                                | 29                             | 14                    | 34                      |
| 88                                    | -49                            | 16                                | 32                             | 15                    | 30                      |
| 80                                    | -57                            | 23                                | 40                             | 18                    | 27                      |
| Молекулярная масса $M_w$              |                                |                                   |                                |                       |                         |
| $4 \cdot 10^5$                        | -                              | 21                                | 30                             | 21                    | 34                      |
| $8 \cdot 10^5$                        | -                              | 10                                | 25                             | 14                    | 27                      |

\* Показатели даны в % по отношению к вулканизатам на основе немодифицированного каучука.

дукции ненаполненных серных вулканизатов в ненапряженном состоянии и при их растяжении на 250% (рис. 6). В вулканизатах на основе немодифицированного СКИ-3 линии спада свободной индукции в растянутом и нерастянутом образце практически совпадают, для модифицированных образцов при растяжении наблюдается значительное повышение содержания «жесткой фазы» — на 10% (вулканизаты на основе немодифицированных и модифицированных каучуков имели густоту вулканизационной сетки, равную  $1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>).

Физическая модификация эластомерной матрицы путем синтеза в ней УДЧ вызывает значительное изменение свойств как самого эластомера, так и резин на его основе. При введении 0,6 мас. ч. УДЧ в СПИ наблюдается повышение вязкости каучука, рост его жесткости, снижение скорости релаксации, повышение когезионной прочности как самого СПИ, так и наполненных резиновых смесей на его основе. При введении в СКИ-3 УДЧ (0,32 мас. %) вязкость по Муни при 100° растет от 65 до 78, индекс течения при той же температуре падает от 0,45 до 0,29, жесткость по SRPT увеличивается от 21,4 до 45,7; скорость релаксации по SRPT уменьшается от 0,86 до 0,59, когезионная прочность возрастает в 2 раза — от 0,14 до 0,42 по сравнению с немодифицированным каучуком.

Изменяются и свойства вулканизатов. Синтез УДЧ в СПИ приводит к росту условного напряжения и прочности ненаполненных и наполненных резин на 50—80% при повышении сопротивления раздиру, изменяются и динамические характеристики: наблюдается рост динамического модуля, снижаются гистерезисные потери и теплообразование, повышается динамическая выносливость (табл. 1).

Эффективность влияния УДЧ на структуру, вязкоупругие, релаксационные свойства СПИ и резин на его основе зависит от регулярности структуры каучука и его ММ. Чем менее регулярна микроструктура или чем меньше ММ полимера, тем значительнее эффект воздействия УДЧ на структуру и свойства эластомера (табл. 2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С. П. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. № 1. С. 3.
2. Федоров В. Е., Тананаев И. В. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. № 1. С. 43.
3. Татига // J. Appl. Phys. 1987. V. 62.
4. Сайфуллин Р. С. Физикохимия неорганических полимеров и композиционных материалов. М., 1990. С. 44.
5. Кулагина Т. П., Марченков В. В., Провоторов Б. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 381.
6. Рентгеноструктурные методы изучения полимерных систем / Под ред. Липатова Ю. С., Шилкова В. В. Киев, 1982. С. 296.
7. Ки Б. // Новейшие методы изучения полимерных систем. М., 1982. С. 188.
8. Стэйтсон В. Новейшие методы изучения полимерных систем. М., 1982. С. 286.
9. Присс Л. С. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 116. С. 225.
10. Анфимова Э. А., Лыкин А. С. // Каучук и резина. 1984. № 11. С. 39.
11. Марченков В. В., Хитрин А. К. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1399.

Научно-исследовательский институт  
шипной промышленности, Москва

Поступила в редакцию  
08.08.91

B. S. Grishin, T. I. Pisarenko, C. I. Yesen'kina,  
V. P. Tarasov, A. K. Khitrin, V. L. Yerofeev, I. R. Markov

**REGULATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES  
OF SYNTHETIC POLYISOPRENE BY SYNTHESIS  
IN IT OF ULTRADISPersed PARTICLES  
OF MINERAL FILLERS**

**S u m m a r y**

Influence of ultradispersed particles of mineral fillers on the structure of synthetic polyisoprene has been studied by NMR, small-angle X-ray scattering and X-ray analysis methods. Introducing of ultradispersed mineral fillers particles results in the change of the macrostructure of the elastomer matrix and accelerates the orientation and crystallization processes. The filler particles act as a physical modifier of isoprene changing essentially a complex of properties of the rubber and its vulcanizates.