

© 1992 г. В. А. Шершинев, А. А. Попов, И. К. Шундрина,  
В. Д. Юловская, С. Г. Карпова

## ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ВУЛКАНИЗАТОВ ИЗ СМЕСЕЙ НЕСОВМЕСТИМЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ С ИХ СВОЙСТВАМИ

Показана возможность применения методов ЭПР-спектроскопии (спиновой зонд), релаксации напряжения в атмосфере озона, ИК-МНПВО для анализа структуры смесей из разноненасыщенных эластомеров на примере цис-полиизопренового и хлорбутилкаучука. Образование химических связей в межфазном слое оказывает влияние на время корреляции зонда. Величина скорости роста трещин в атмосфере озона при постоянной деформации определяется типом структуры совулканизатов.

В оценке свойств сетчатых структур на основе смесей несовместимых эластомеров существенное значение имеют изучение процесса формирования фазовой структуры этих смесей и влияние на нее таких факторов, как природа сшивящих агентов, механизм их взаимодействия с каждым из компонентов смеси, а также время прогревания смеси до и после начала реакций сшивания. Это особенно существенно для разнененасыщенных каучуков, которые значительно различаются по параметрам процесса формирования в них сетчатых структур. Эти вопросы в настоящее время освещены в литературе недостаточно четко [1, 2].

Ранее было показано [3, 4], что время индукционного периода при вулканизации смесей цис-изопренового каучука (СКИ) с хлорбутилкаучуком (ХБК) и полихлоропреновым каучуком (ПХП) определяет область существования дискретных и непрерывных структур в совулканизованных смесях, размеры частиц дискретной фазы, а также возможность образования связей на границе раздела фаз. Оказалось также, что существует определенная взаимосвязь между отмеченными структурными особенностями совулканизатов и исходных смесей и термодинамическими параметрами совмещаемых эластомеров [5].

В настоящей работе проведены исследования структурных особенностей вулканизатов смесей СКИ – ХБК с привлечением таких методов, как ЭПР-спектроскопия, ИК-МНПВО и релаксация напряжения в атмосфере озона.

Объектами исследования служили смеси промышленных каучуков: синтетического стереорегуляризованного цис-полиизопренового (ГОСТ 14925-79) и хлорированного бутилкаучука (фирма «Эссо»). Совмещение исходных каучуков, содержащих вулканизующие системы, проводили на вальцах, а затем вулканизовали в прессе при 150°.

Использовали две полуэффективные вулканизующие системы, которые обеспечивали разные скорости сшивания каучуков, но близкие параметры образующихся сеток в оптимуме, следующего состава: 1,0 мас. ч. дитиодиморфолина, 2,5 мас. ч. циклогексилбензиазолидисульфида, 0,75 мас. ч. серы и 1,0 мас. ч. тетраметилтиурамдисульфида, 1,5 мас. ч. дibenзиазолидисульфида, 0,5 мас. ч. серы.

При использовании последней системы сшивание происходит без индукционного периода и межфазные связи не образуются. Оптимальное время сшивания, определенное на реометре «Monsanto», составило для системы на основе сульфенамида 45 мин, а для тиурамной 15 мин.

Степень сшивания совулканизатов оценивали по величине обратной степени набухания образцов в толуоле. Образцы имели близкие значения степени сшивания для обеих систем во всем диапазоне соотношений каучуков.

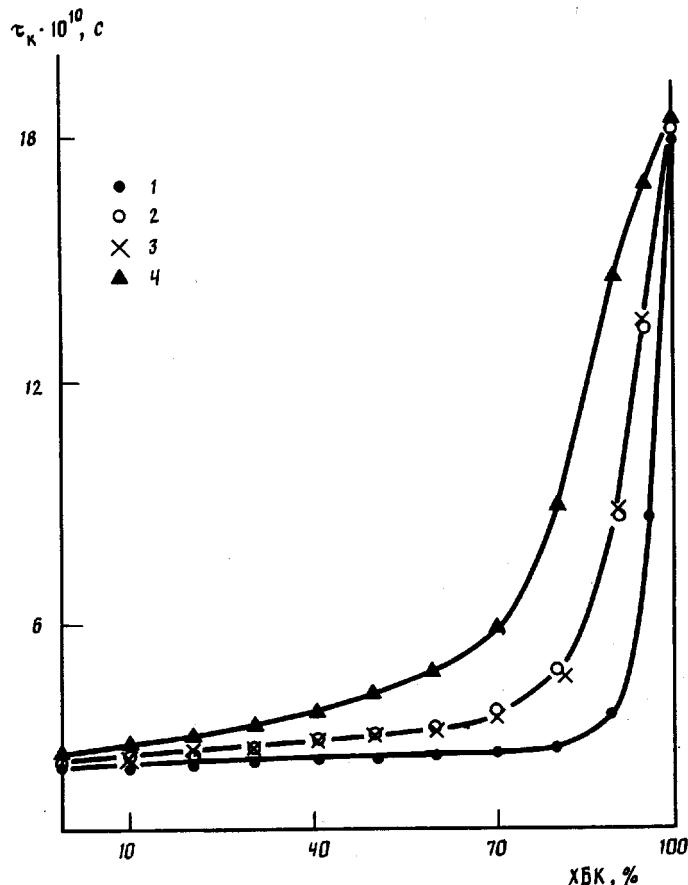


Рис. 1. Зависимость времени корреляции зонда  $\tau_K$  от состава смесей и совулканизатов СКИ–ХБК: 1 – смеси без вулканизующей группы, время прогревания 0, 15 и 45 мин; 2 – тиурамные совулканизаты, время вулканизации 15 мин; 3, 4 – сульфенамидные совулканизаты, время вулканизации 15 (3) и 45 мин (4)

Скорость роста трещин  $v_p$  в совулканизатах в атмосфере озона определяли по спаду напряжения в образце на приборе «Релаксометр-ИХФ2» по методике [6] при  $70^\circ$ , концентрации озона  $c=5 \cdot 10^{-5}$  моль/л и деформации 80%.

ИК-спектры поверхности совулканизатов снимали на приборе «Spectord IR-75» с приставкой МНПВО на кристалле KRS-5. Для анализа ИК-спектров использовали следующие полосы поглощения индивидуальных каучуков:  $1385 \text{ cm}^{-1}$  (СКИ),  $1235, 1375$  и  $1405 \text{ cm}^{-1}$  (ХБК).

Вращательную динамику зонда в каучуках и их смесях оценивали по времени корреляции зонда  $\tau_K$ . В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксил, который вводили в образцы поглощением из паров.

Учитывая различие в сегментальной подвижности СКИ и ХБК, нами было проведено исследование изменения времени корреляции вращательного движения зонда в зависимости от соотношения каучуков в смеси и различных условий прогревания, результаты которого приведены на рис. 1. Следует отметить общее увеличение времени корреляции зонда для совулканизатов с сульфенамидной вулканизующей системой по сравнению с несшитыми системами и вулканизатами, содержащими тиурамную

**Скорости роста трещин в вулканизатах смесей СКИ — ХБК  
в атмосфере озона**

Содержание ХБК в смеси, %	Скорость роста трещин $v_p \cdot 10^2$ , мин $^{-1}$	
	сульфенамидные вулканизаты	тиурамные вулканизаты
<b>СКИ</b>		
0	3,6	2,1
СКИ (непрерывная фаза) — ХБК (дискретная фаза)		
10	2,5	1,2
20	3,0	1,7
30	3,2	1,8
40	3,4	1,7
СКИ (непрерывная фаза) — ХБК (непрерывная фаза)		
50	7,4	5,1
60	7,5	5,1
70	7,9	5,1
СКИ (дискретная фаза) — ХБК (непрерывная фаза)		
80	3,8	5,1
90	2,3	1,9
<b>ХБК</b>		
100	1,9	0,9

группу. Наблюдаемые различия могут быть связаны с установленным ранее фактом изменения морфологии смеси в процессе прогревания [3] либо с межфазным сшиванием. О преобладающем влиянии последнего фактора на время корреляции зонда в смесях указывает независимость  $\tau_k$  от времени прогревания смесей СКИ — ХБК, не содержащих вулканизующих агентов, а также различие во временах корреляции зонда для смесей с сульфенамидной группой, прогретых 15 и 45 мин. В индукционном периоде (прогревание 15 мин) сетка поперечных связей не образуется, и это проявляется в значениях  $\tau_k$ .

Если прогревание смесей осуществлять без сшивящих агентов, то время корреляции практически не изменяется до определенных граничных составов композиции, определяемых содержанием ХБК в смеси. При отсутствии межфазного сшивания (как в случае тиурамной вулканизующей системы или смесей, не содержащих вулканизующих агентов) влияние ХБК на время корреляции наблюдается при его содержании в смеси более 80%, после того, как фаза СКИ станет дискретной. При образовании единой сетки совулканизата, как в случае сульфенамидной вулканизующей системы, возрастание времени корреляции, обусловленное влиянием фазы ХБК, наблюдается при его меньшем содержании в смеси (более 60%).

Таким образом, на величину времени корреляции зонда при одинаковом соотношении каучуков в смеси влияет наличие межфазных связей на границе раздела фаз.

Более полную информацию о структуре совулканизатов СКИ — ХБК дал метод релаксации напряжения в атмосфере озона, основанный на измерении скорости роста трещин в образцах, находящихся под нагрузкой при постоянной деформации [6].

Можно полагать, что фазовая морфология совулканизатов будет влиять на их стабильность к действию агрессивных сред, например к озону. Предполагают, что частицы более озонастойкого каучука служат препятствием на пути разрастания трещин, которые возникают на поверхности образца

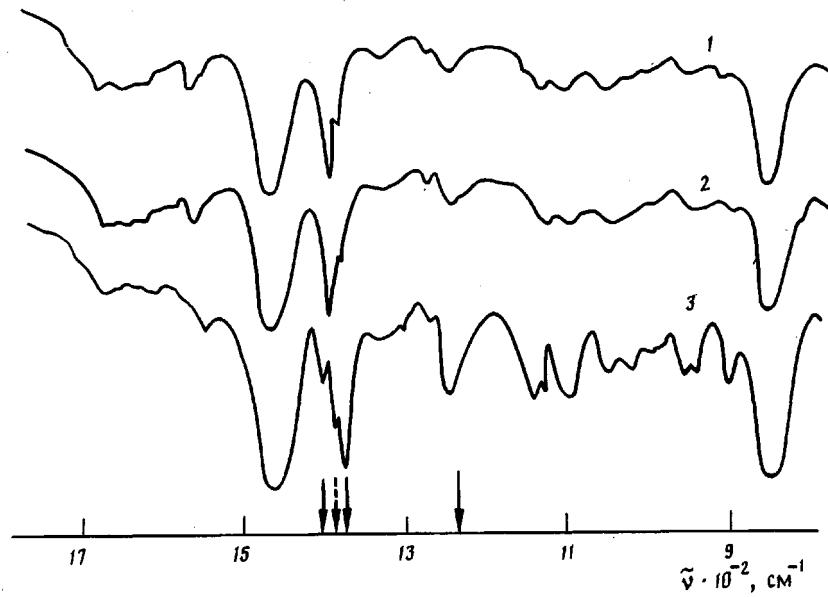


Рис. 2. ИК-спектры поверхности совулканизатов СКИ : ХБК = 90 : 10 (1), 70 : 30 (2) и 60 : 40 (3). Сплошные стрелки — полосы ХБК, штриховая — СКИ

под воздействием озона. Однако такое объяснение не всегда оправдано, поскольку введение в смесь озоностойких каучуков не всегда повышает озоностойкость смесей. По мнению авторов работ [7], стойкость смесей полимеров к озону определяется тем компонентом, который в смеси образует непрерывную фазу. В связи с этим было интересно установить, как фазовая структура совулканизатов будет влиять на поведение в озоне смесей таких разноненасыщенных каучуков, как СКИ и ХБК, которые обладают различной стойкостью к его воздействию.

Разрушающее воздействие озона в напряженных полимерах проявляется не только в образовании трещин на поверхности образцов, но и в прорастании их в глубь образца, что приводит к его полному разрушению.

Для обоих типов вулканизующих систем можно выделить три типа структур в совулканизатах в зависимости от соотношений каучуков в смеси. В таблице представлены значения скоростей роста трещин в совулканизатах и литературные данные по анализу морфологии этих смесей [8]. Наблюдается корреляция между типом морфологии и скоростью роста трещин в совулканизатах смесей.

Наибольшая скорость роста трещин отмечена при соотношениях СКИ : ХБК в композициях 50 : 50—70 : 30 с сульфениамидной вулканизующей группой и 50 : 50—80 : 20 с тиурамной вулканизующей группой. Следует отметить, что в этой области соотношений каучуков скорость роста трещин более чем в 2 раза выше скорости роста трещин в СКИ, несмотря на введение значительного количества озоностойкого ХБК. Такое поведение системы, на наш взгляд, связано с образованием двухфазной системы с развитым межфазным слоем, по которому и происходит быстрое распространение трещин.

Введение в СКИ 10—20% ХБК приводит к понижению скорости роста трещин по сравнению с СКИ. Возможно, это связано с равномерным распределением мелкодисперсных частиц ХБК в объеме образца.

Ранее нами было установлено [4], что при содержании ХБК в композиции до 20% размеры частиц его фазы малы и не агрегируют при нагре-

вации. Анализ ИК-МНПВО показал, что ИК-спектры поверхности совулканизатов не изменяются при увеличении содержания ХБК в смеси до 30 %. Интенсивный выход ХБК на поверхность наблюдается при переходе его фазы от дискретной к непрерывной (рис. 2).

Таким образом, большую стабильность к действию озона проявляют совулканизаты смесей с таким типом морфологии, когда один из каучуков образует непрерывную фазу, в которой дискретно распределен другой. Это подтверждается и уменьшением скорости роста трещин в композициях, где фаза СКИ дискретна. В системах с тиурамом, где отсутствует межфазное сшивание, этот переход происходит при содержании СКИ в композиции меньше 20 %. Образование межфазных связей при введении сульфениамидной вулканизующей группы обусловливает переход СКИ в дискретную фазу при его содержании меньше 30 %. Эти закономерности согласуются и с результатами, полученными методом ЭПР-спектроскопии (рис. 1) — время корреляции резко возрастает при отмеченных содержаниях СКИ в смеси.

Проведенные исследования структурных особенностей совулканизатов с помощью методов ЭПР-спектроскопии, релаксации напряжения в атмосфере озона и ИК-МНПВО показали, что эти методы могут быть использованы для установления межфазного сшивания и анализа фазовой структуры совулканизатов из смеси каучуков с разной степенью ненасыщенности. Полученные результаты по изменению фазовой структуры совулканизатов подтверждаются ранее опубликованными данными по электронной микроскопии. Фиксируемое методом ЭПР образование связей на границе раздела фаз при использовании сульфениамидной вулканизующей системы коррелирует с данными по изменению удельного объема вулканизатов при растяжении [3].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nelson C. Y., Augeropoulos G. N., Weissert F. C., Bohm G. F. // Makromol. Chem. 1977. B. 60/61. № 1. S. 49.
2. Roland C. M. // Rubber Chem. and Technol. 1989. V. 62. № 3. P. 456.
3. Шершнев В. А., Юловская В. Д., Непомнящий А. И., Кравцов Е. И., Курочкин В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 26. № 11. С. 859.
4. Кравцов Е. И., Шершнев В. А., Юловская В. Д., Мирошников Ю. П. // Коллоид. журн. 1987. № 5. С. 1009.
5. Газер А. А., Адамова В. А., Шершнев В. А., Юловская В. Д., Лившиц С. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2327.
6. Попов А. А., Парфенов В. М., Крашениникова Т. К., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 656.
7. Полимерные смеси. Т. 2 /Пер. с англ. под ред. Поля Д., Ньюмана С. М., 1981. С. 306.
8. Кравцов Е. И. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1987. 200 с.

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

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семёнова  
Российской Академии наук,  
Москва

Поступила в редакцию  
16.12.91