

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. ПИСАРЕНКО, А. Б. ШЕХТЕР и А. И. ЕЧЕИСТОВА

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КАУЧУКОВЫХ СТРУКТУР**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 XI 1950)

До недавнего времени структура и свойства натурального и синтетических каучуков, а также резиновых смесей изучались, главным образом, по измерениям механических свойств и по данным химических анализов. Б. А. Догадкиным с сотрудниками <sup>(1)</sup> на основе изучения электрических характеристик разработан новый весьма интересный метод исследования каучуково-сажевых структур. Оптические методы визуального изучения не нашли широкого применения из-за сравнительно малой разрешающей способности оптических микроскопов.

Электронная микроскопия открывает широкие возможности изучения строения различных коллоидных систем и, в частности, каучука и резиновых смесей.

Так как проблема усиления каучуков при введении в них активных наполнителей, бесспорно, связана с образованием смешанных структур и переходом каучука в нерастворимое состояние, то интересно было попытаться проследить некоторые особенности взаимодействия каучука с наполнителями.

П. А. Ребиндер с сотрудниками <sup>(2-4)</sup> показали, что усиливающее действие наполнителей связано с молекулярной природой поверхности наполнителя и степенью его диспергирования в каучуке, и оба эти фактора зависят от присутствия в системе поверхностно-активных веществ. Чем лучше диспергированы наполнители в каучуке, тем больше поверхность их соприкосновения, тем большее количество каучука переходит в новое — пленочное состояние, в котором каучук, как показала работа А. А. Трапезникова <sup>(5)</sup>, действительно обладает новым комплексом свойств и, в частности, при деформациях подчиняется закону Гука.

До сих пор электронно-микроскопический метод пытались применять <sup>(6, 7)</sup> только к изучению натурального и дивинил-стирольного каучука. Нами в качестве объекта изучения был взят натрий-бутадиеновый каучук с пластичностью 0,32 и относительной вязкостью 1,26 при концентрации 0,14%.

Методом озонолиза было установлено, что в исследуемом каучуке количество двойных связей в боковых ответвлениях равно 62% и, следовательно, в главных цепях 38%.

Электронно-микроскопические препараты готовились путем нанесения капельки толуольного раствора натрий-бутадиенового каучука на коллоидную или кварцевую пленочку. Варьируя концентрацию толуольного раствора, можно было менять толщину препарата от 200 до 800 Å.

Проведенное исследование показало, что натрий-бутадиеновый каучук в электронном микроскопе дает пленочки с местными уплотне-

ниями — «тяжами», расположенными под различными углами друг к другу и даже образующими замкнутые ячейки. На рис. 1а и 1б (см. вклейку) в качестве примера показаны структуры пленок из чистого натрий-бутадиенового каучука без противоокислителей и введения каких-либо ингредиентов. На рис. 1а показан характерный спиралеобразный «тяж», на рис. 1б — сетчатая структура.

Необходимо отметить, что в одном и том же препарате можно было наблюдать «тяжи» различной плотности и четкости оформления, от «рыхлых» и широких, полупрозрачных, слабо оформленных «тяжей» до тонких и вполне четких.

Обычно натрий-бутадиеновый каучук без введенных противоокислителей дает картину с более четкими «тяжами» и большим их количеством. Это позволяет предполагать, что в этом случае, благодаря структурирующему действию кислорода (неоднократно отмеченному Б. А. Догадкиным<sup>(8)</sup>), образуется большее количество гель-фракции каучука.

При изучении каучуково-сажевых структур наполнители и поверхностно-активные вещества вводились в каучук на вальцах, а полученные смеси растворялись в толуоле. В качестве поверхностно-активных веществ были взяты в различных дозировках на каучук: стеариновая кислота, бензидин и дифенилгуанидин, из наполнителей испытаны мел и газовая сажа.

На рис. 1в дан снимок препарата, изготовленного из двухкомпонентной системы каучук — газовая сажа, без введения поверхностно-активных веществ. В поле зрения можно отметить недостаточно равномерное распределение сажи, так как в некоторых ячейках поддерживающей сеточки попадались очень крупные агрегаты. В некоторых ячейках были видны только «зародыши тяжей», тогда как в других наблюдались хорошо оформленные и плотные «тяжи».

Введение 0,1% стеариновой кислоты, бензидина и дифенилгуанидина мало изменяет картину диспергирования газовой сажи в каучуке, однако при повышении дозировки стеариновой кислоты до 1% на каучук картина резко меняется: сажа хорошо диспергирована (рис. 2а) и «тяжи» большей частью плотные, с концентрацией в толще их значительного количества сажи, которая как бы втягивается в «тяжи».

При повышении дозировки стеариновой кислоты от 1 до 3% на каучук диспергирование сажи заметно улучшается, а плотность «тяжей» и количество их резко уменьшаются, что можно объяснить пептизирующим действием стеариновой кислоты на гель-фракцию каучука.

Весьма интересную картину дает применение в качестве поверхностно-активных веществ бензидина и дифенилгуанидина<sup>(9, 10)</sup>, которые не только способствуют равномерному распределению сажи в каучуке, но и являются структурирующими веществами, обеспечивающими увеличение числа «тяжей». На рис. 2б дан снимок каучуково-сажевого препарата с 3% бензидина при толщине пленки 600 Å, а на рис. 2в и 3а — та же система, но при толщине пленки в 300 Å.

Как видно из рис. 2б, сажа концентрируется в толще «тяжей», а около «тяжей» образуются почти бессажевые поля.

Очень интересны рис. 2в и 3а. На рис. 3а видна начальная стадия образования кругового «тяжа», когда сажа и каучук не оформились еще в плотный хорошо выраженный тяж. Около кругового тяжа видны уплотнения каучука, также оформляющиеся в «тяжи». На рис. 2в хорошо видны две параллельные полосы уплотненного каучука; «тяжи» здесь хорошо видны, но сажа еще в них не сконцентрировалась.

Для дифенилгуанидина структурирующее действие оказалось настолько сильным, что каучуково-сажевая система с введенным дифенилгуанидином плохо диспергировалась (пептизировалась) и в поле зрения микроскопа, наряду с хорошо диспергированной сажей, наблюдались крупные агрегаты как бы нерастворившейся резиновой смеси.

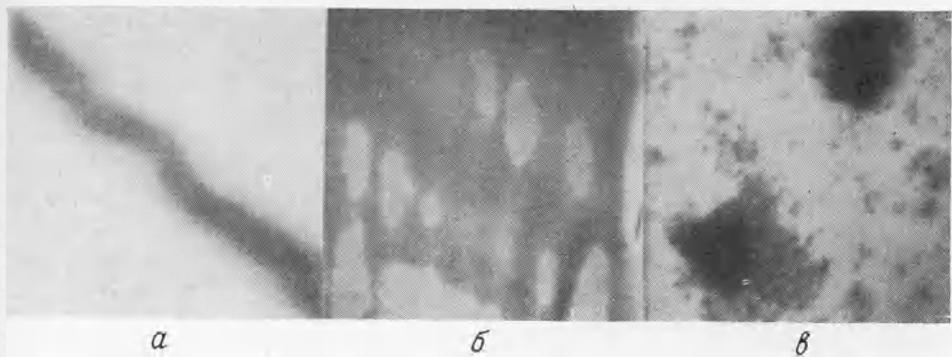


Рис. 1

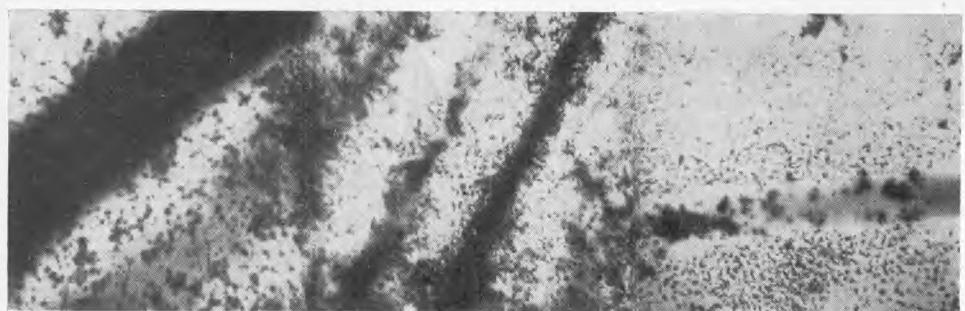


Рис. 2

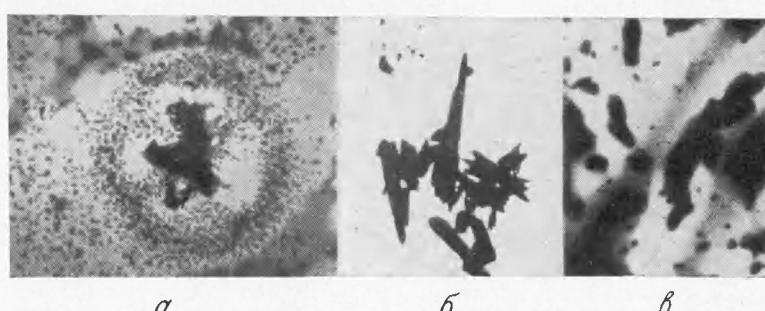


Рис. 3

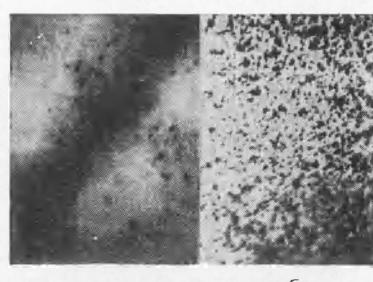


Рис. 4

В результате изучения влияния поверхностно-активных веществ на диспергирование мела в натрий-бутадиеновом каучуке было установлено, что частицы мела распределяются в виде крупных первичных частиц и поверхностно-активные вещества не способствуют их диспергированию в каучуке. На рис. 3б показан мел в толуоле, а на рис. 3в — в каучуке.

Электронно-микроскопический метод может быть применен и при исследовании вулканизатов. В частности, этим методом можно контролировать «глубину» растворения вулканизированной резины, что является важнейшим показателем при получении регенерата методом растворения.

На рис. 4а показан препарат вулканизата, растворенного в нитробензоле, а на рис. 4б — в дихлорбензоле. Из этих рисунков видно, что при хорошем растворении структура растворенных вулканизатов аналогична структуре невулканизированных систем.

Таким образом, электронный микроскоп дает возможность следить за распределением в каучуке наполнителей и контролировать растворимость вулканизатов, а также исследовать образующиеся структуры.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
23 X 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Догадкин, К. А. Печковская и М. И. Дащевский, Колл. журн., 10, 5 (1948). <sup>2</sup> П. А. Ребиндер, Г. А. Абис. Я. Вейлер, ДАН, 31, № 5 (1941). <sup>3</sup> П. А. Ребиндер и Я. Б. Арон, ДАН, 52, № 3 (1946). <sup>4</sup> П. А. Ребиндер и В. Б. Маргаритов, Журн. резин. пром., 11 (1935). <sup>5</sup> А. А. Трапезников, ДАН, 22, № 2 (1939). <sup>6</sup> D. D. Le Beau, E. A. Hauser et al., India Rubber Journ., 117, 11 (1944). <sup>7</sup> E. A. Hauser et al., Ind. Eng. Chem., 36, 7 (1944). <sup>8</sup> Б. Догадкин, Б. Кармин и И. Гольберг, ДАН, 53, № 4 (1946). <sup>9</sup> В. Б. Маргаритов, Физико-химия каучука и резины, 1941. <sup>10</sup> А. С. Колбановская, П. А. Ребиндер и О. И. Лукьянова, Колл. журн., 12, 3 (1950).

При исследовании пены в атмосфере испаряющегося растворителя пена заключалась в рубашку, в которую был залит тот же раствор.

При проведении опытов с пеною в отсутствие воздушного пространства над нею применялся прибор, схема которого дана на рис. 1. Внешний цилиндр К погружен до края опыта в теплоизолирующую жидкость, налитую во внешний сосуд М, края Н служат для выпуска излишнего количества теплоизолатора. Это избыточное количество жидкости является необходимым для того, чтобы до начала опыта можно было погружать волокна из цилиндра К в пенообразователь.

На петельку, привязанную к центру верхней конической цапфы К, надевается стеклянный колпачок, конец которого прикреплен к петельке, прокрученной через блок F в другую конку тонкой пленкой, покрытой с другом О для уравновешивания пленки А.

При получении пены прокрученные концы конической цапфы вытаскиваются из жидкости по мере образования пены (см. Рисунок 1). В момент прекращения пенообразования цапфы остаются погруженными. В этот случай стекло пленки находятся в замкнутом пространстве ограниченном жесткой поверхностью цилиндра и петелькой-зажимом.

Таким образом исследованы пены, образованные из растворов Ульсона (сульфоакрилат-1, смесь) (1) и различных смесяй реза Na-солей эфиров сульфокаптарной кислоты.