

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА
НА НАНООРГАНИЗАЦИЮ ЭЛАСТОМЕРОВ© 2022 г. Л. В. Соколова¹, А. В. Лосев¹, Д. С. Пронин¹, Е. Д. Политова¹¹ МИРЭА – государственный технологический университет, Москва, Россия

*E-mail: sokolova_mchti@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2021 г.

После доработки 19.08.2021 г.

Принята к публикации 03.09.2021 г.

На дифрактограммах фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 и вулканизатов на основе СКФ-32, содержащих наноразмерные модификации диоксида титана, в области больших углов обнаружены рефлексы, свидетельствующие о формировании в них нанообразований одного–трех видов размером 5–95 нм в зависимости от их предыстории. Установлено, что более активным наполнителем по отношению к композитам на основе фторкаучуков является модифицированный диоксид титана с повышенной концентрацией групп –ОН и –Н на поверхности наночастиц. Степень упорядочения вулканизатов, как правило, выше, чем соответствующих механических смесей. С проявлением фазового ρ'_4 -перехода в области 135°C в композите СКФ-26 с 0.1 мас. % наноразмерной модификации диоксида титана содержание собственных нанообразований каучука большого размера уменьшается, и формируются нанообразования второго вида размером 82 нм. Обнаружен плотный слой нанообразований размером 12 нм со средними межплоскостными расстояниями 2.20 Å, сформировавшийся вокруг частиц наполнителя вулканизатов на основе каучука СКФ-32, ответственный в существенной степени за усиление композитов разного состава.

DOI: 10.31857/S0023476122030183

ВВЕДЕНИЕ

Во время синтеза полимеров в зависимости от его условий и химического строения макромолекул формируется наноорганизация полимеров в той или иной степени. Структура наноорганизации включает в себя размер и содержание упорядоченных образований, их возможное расположение в объеме полимера или его смеси с наполнителем, плотность упаковки проходных цепей в неупорядоченной части, что в целом определяет степень ее упорядочения. Наноорганизация полимеров имеет термодинамическую природу согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) в области больших углов, дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), ИК-спектроскопии и диффузионного метода [1–3]. Нанообразования перестраиваются с четкой периодичностью выше температуры размягчения полимеров (T_c) независимо от химического строения макромолекул – наблюдаются фазовые ρ' -переходы [1, 2]. Температурный интервал наноорганизации полимеров определяется в первую очередь кинетической гибкостью макромолекул и молекулярной массой [1–3]. Структура наноорганизации полимеров кардинально изменяется в присутствии активных наполнителей, что объясняет, в частности, хорошо известный эффект уси-

ления наполненных эластомеров и пластиков [4]. Такое представление о структуре полимеров и композитов на их основе не согласуется, например, с работами [5–13], в которых полагали, что упорядоченные образования в них имеют исключительно флуктуационную природу.

Цель работы – выяснить возможность изменения структуры наноорганизации эластомеров с высоким содержанием упорядоченных образований размером 5 нм в присутствии активных наполнителей – наноразмерных модификаций диоксида титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили фторкаучуки – двойные сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом (СКФ-26) и с трифторхлорэтиленом (СКФ-32) с молекулярной массой $\sim 3 \times 10^5$. В качестве наполнителей применяли наноразмерные модификации диоксида титана: Aeroxide Degussa P 25 (Д-ДТ) и Hombifine N (Н-ДТ) (Evonik Industries AG, Германия). Фазовый состав Д-ДТ: 86 об. % анатаза и 14 об. % рутила. Диоксид титана Н-ДТ состоял на 100 об. % из анатаза [14, 15]. Некоторые структурные характеристики модификаций диоксида титана приведены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные параметры наноразмерных модификаций диоксида титана [13, 14]

Наполнитель	Площадь поверхности, м ² /г БЭТ/сравнит. метод	Объем ультрананопор с диаметром 2 нм, см ³ /г	Объем ультрананопор с диаметром 300 нм, см ³ /г	Размер наночастиц, нм	Размер кристаллитов, нм
Degussa P 25	53.1/54.3	0.016	0.163	28	22
Hombifine N	313/116	0.083	0.343	12	8.5

Примечание. БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

Механические смеси фторкаучуков с наполнителями, как и резиновые смеси на основе СКФ-32, получены на лабораторных микровальцах ЛБ 300 160/6 при комнатной температуре. Скорость вращения тихоходного вала составляла 9 об./с (фрикция 1 : 1.4, минимальный зазор 500 мкм). Смешение осуществляли в течение 10 мин с неоднократной подрезкой для равномерного распределения ингредиентов. Качество смешения оценивали визуально. Вулканизаты на основе каучука СКФ-32 получены пероксидной вулканизацией с применением метода горячего прессования (температура 170°C, давление 10 атм, продолжительность вулканизации 25 мин).

Дифрактограммы механических смесей фторкаучуков с наполнителями, а также вулканизатов регистрировали в режиме на отражение в интервале углов 2θ от 3° до 60° на приборе Дрон-3 (Cu- K_{α} -излучение, Ni-фильтр). Средние размеры нанобразований рассчитаны по уравнению Дебая–Шерера: $D = K\lambda/\beta\cos\theta$, где $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, β – интегральная ширина рефлекса, θ – угол дифракции. Коэффициент формы нанобразований K принимали равным 0.9. Средние межплоскостные расстояния в нанобразованиях рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга [16, 17]. Точность определения углового положения рефлексов $2\theta = 0.02^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32

В макромолекулах каучука СКФ-26 микроблоки из двух–трех винилиденфторидных звеньев – $\text{CH}_2\text{--CF}_2\text{--}$ разделены изолированными гексафторпропиленовыми звеньями – $\text{CF}_2\text{--CF}(\text{CF}_3)\text{--}$ в количестве ~26 мас. % [13]. Первые звенья соединены в основном регулярно – “голова к хвосту”. В макромолекулах каучука СКФ-32 основной структурной единицей является триада – $\text{CH}_2\text{--CF}_2\text{--CF}_2\text{--CFCl--CH}_2\text{--CF}_2\text{--}$ [18]. Благодаря такому строению макромолекул эти каучуки не кристаллизуются [13, 18, 19].

Дифрактограммы фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 наряду с аморфным гало с максимумами при $2\theta = 40.17^\circ$ и 39.52° содержат интенсивные ре-

флексы с максимумами при $2\theta = 16.48^\circ$ и 17.09° соответственно (рис. 1, кривые 1). Они обусловлены упорядоченными образованиями размером 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.38 и 5.18 Å соответственно (далее основные рефлексы каучуков). Основанием для отнесения этих рефлексов к нанобразованиям большого размера являются данные РСА в области больших углов [4] (рис. 1, 2). О перестройке упорядоченных образований и их частичном распаде с повышением температуры, как и в случае полиизопренов [2, 3], свидетельствуют эндозффекты на термограммах ДСК фторкаучуков [19].

Небольшие средние межмолекулярные расстояния в СКФ-32 (2.28 Å), особенно в СКФ-26 (2.24 Å), объясняются их высокой энергией когезии [13] и дают основание полагать, что плотность упаковки проходных цепей более высокая в неупорядоченной части второго каучука. Менее совершенная структура СКФ-32 в отличие от СКФ-26 обусловлена наличием атомов хлора в трифторхлорэтиленовых звеньях его макромолекул, ковалентный радиус которого существенно больше, чем атома фтора. Таких звеньев в СКФ-32 ~30 мас. %.

О различии в структуре nanoорганизации фторкаучуков свидетельствует и их неодинаковое температурное поведение. Так, температура текучести СКФ-26 ~50°C, тогда как СКФ-32 – более 120°C, несмотря на небольшую разницу в значениях их T_c (–20 и –18°C соответственно) и энергии когезии при практически одинаковой молекулярной массе [19]. Другими словами, температурный интервал их высокоэластичного состояния отличается более чем на 70°.

В [18] предполагалось, что для фторкаучуков характерна глобулярная структура. Глобулы образуются в процессе эмульсионной полимеризации и содержат микроргель.

Характеризация нанокомпозитов на основе фторкаучука СКФ-26

Содержание нанобразований большого размера в каучуке СКФ-26 (до 5.30 Å), как и средние межплоскостные расстояния в них, уменьшилось

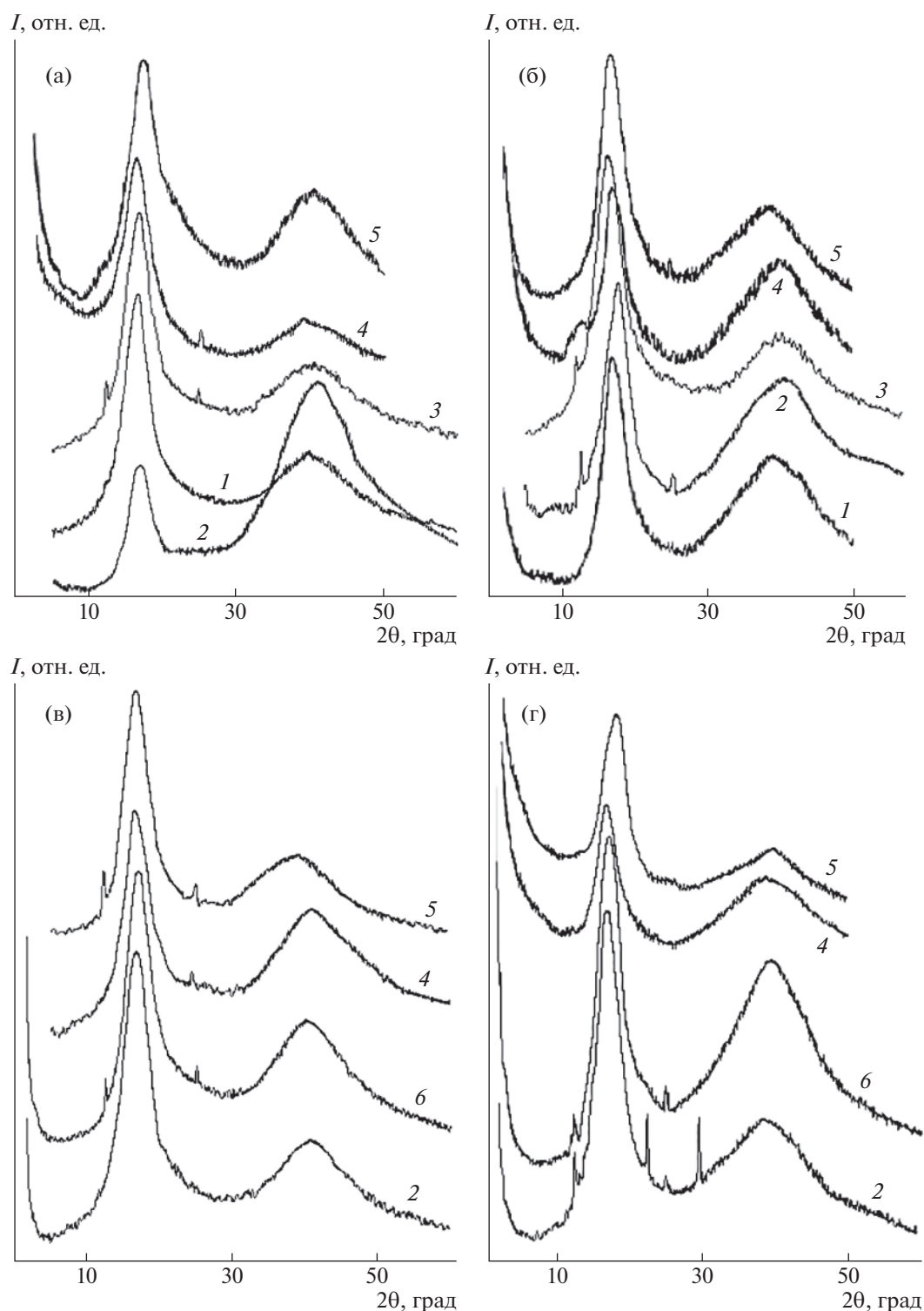


Рис. 1. Дифрактограммы каучуков СКФ-26 (а, в) и СКФ-32 (б, г) (I), содержащих наполнители Д-ДТ (а, б) и Н-ДТ (в, г) в количестве 0.1 (2, 3, б) и 0.3 мас. % (4, 5) до (1, 2, 4) и после нагревания при 140°C в прессе (3, 5), а также после нагревания при 140°C в свободном состоянии (б).

после введения 0.1 мас. % Д-ДТ (рис. 1а, кривая 2). Однако степень упорядочения смеси увеличилась по сравнению с исходным каучуком благодаря увеличению объемного содержания упорядочен-

ных образований небольших размеров, которые вносят вклад в аморфное гало. Об этом свидетельствует уменьшение средних межмолекулярных расстояний в смеси до 2.20 Å, указывающее

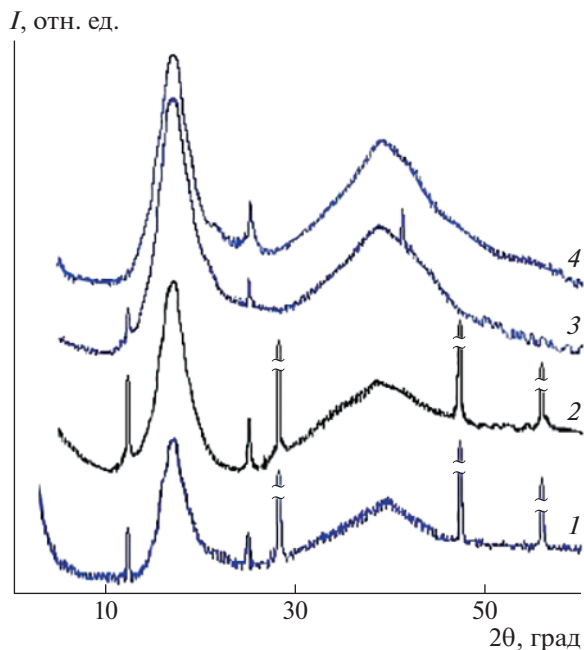


Рис. 2. Дифрактограммы вулканизатов на основе каучука СКФ-32, полученных при 170°C в прессе и содержащих 0.5 (1, 2), 1 (3) и 3 мас. % (4) Д-ДТ (1), Н-ДТ (2–4) и 35 мас. % фторида кальция (1, 2).

на увеличение плотности упаковки композита. Действительно, максимумы аморфного гало смеси и ее основного рефлекса сместились в область больших углов до $2\theta = 40.92^\circ$ и 16.70° соответственно.

Содержание нанобразований размером 5 нм, частично распавшихся в процессе приготовления смесей на микровальцах, в основном восстановилось после нагревания при 140°C в прессе (давление 10 МПа здесь и далее) (рис. 1а, кривая 3). Средние межплоскостные расстояния в них и средние межмолекулярные расстояния в полимерной матрице смеси также практически восстановились (5.29 и 2.22 Å соответственно). Дополнительно сформировались нанобразования размером 44 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.08 Å. Об этом свидетельствует угловое положение максимумов аморфного гало, основного рефлекса, а также отражений от нанобразований второго вида при $2\theta = 40.60^\circ$, 16.73° и 12.50° соответственно. Степень упорядочения этой смеси заметно возросла по сравнению как с исходной смесью, так и каучуком СКФ-26, что косвенно подтверждается присутствием отражения от наполнителя при $2\theta = 25^\circ$.

Наиболее интенсивный рефлекс Д-ДТ, как и Н-ДТ, с максимумом при $2\theta \sim 25^\circ$ не всегда проявляется на дифрактограммах их смесей с каучуками благодаря небольшой концентрации (рис. 1, 2). Важно, что интенсивность этого рефлекса кос-

венно характеризует степень упорядочения как смесей, так и вулканизатов. Наполнитель проникнуть внутрь нанобразований не может из-за большого размера своих частиц (табл. 1). Соответственно, чем выше его фактическое содержание в неупорядоченной части смеси, тем больше интенсивность его рефлекса с максимумом при $2\theta \sim 25^\circ$ [2].

Выбор температуры нагревания механических смесей фторкаучуков с наполнителями не является случайным. В рассмотренных каучуках в области 135°C наблюдается фазовый ρ_4' -переход, обусловленный увеличением размера нанобразований при одновременном уменьшении их содержания в композите [1, 2, 20]. Температура этого перехода связана с T_c фторкаучуков соотношением $T_4'/T_c = 1.6$ (T_4' и T_c определены на частоте 1 Гц здесь и далее [1]), как и в случае других полимеров и их смесей с активными наполнителями [1, 20].

Изменение структуры nanoорганизации каучука СКФ-26 после введения 0.3 мас. % Д-ДТ и 0.1 мас. % этого наполнителя различно (рис. 1а, кривая 4). Интенсивность основного рефлекса смеси уменьшилась не столь сильно, как во втором случае. Размер нанобразований и средние межплоскостные расстояния в них увеличились до 7 нм и 5.46 Å соответственно, поскольку максимум основного рефлекса сместился до $2\theta = 16.34^\circ$. Степень упорядочения больше, чем исходной смеси с 0.1 мас. % Д-ДТ. На эту особенность смеси указывают практически не изменившиеся средние межмолекулярные расстояния (2.25 Å) по сравнению с исходным каучуком и рефлекс небольшой интенсивности с максимумом при $2\theta = 25^\circ$, обусловленный присутствием наполнителя.

Степень упорядочения смеси СКФ-26 с 0.3 мас. % Д-ДТ дополнительно увеличилась после нагревания при 140°C в прессе (рис. 1а, кривая 5). Однако она меньше смеси, содержащей 0.1 мас. % этого же наполнителя с такой же предысторией. Размер больших нанобразований и средние межплоскостные расстояния в них уменьшились до 4 нм и 5.24 Å соответственно, а средние межмолекулярные расстояния в смеси – до 2.22 Å по сравнению с исходным каучуком. Об этом свидетельствует смещение максимумов ее аморфного гало и основного рефлекса в область больших углов до $2\theta = 40.64^\circ$ и 16.99° соответственно по сравнению с исходным каучуком.

Структура nanoорганизации фторкаучука СКФ-26 восстановилась после введения 0.1 мас. % диоксида титана Н-ДТ значительно быстрее, чем в случае 0.1 мас. % Д-ДТ (рис. 1в, кривая 2). Так, содержание нанобразований размером 4 нм заметно увеличилось, а средние межплоскостные расстояния в них уменьшились до 5.27 Å при одновремен-

ном незначительном уменьшении средних межмолекулярных расстояний в смеси до 2.22 Å. На это указывает смещение максимумов основного рефлекса и аморфного гало смеси в область больших углов до $2\theta = 16.83^\circ$ и 40.70° соответственно. Степень упорядочения смеси высокая, поскольку ее основной рефлекс интенсивнее, чем на дифрактограмме исходного каучука.

Нагревание этой смеси при 140°C в свободном состоянии обусловило формирование нанобразований размером 82 нм, о которых свидетельствует рефлекс с максимумом при $2\theta = 12.82^\circ$, при одновременном уменьшении содержания нанобразований размером 4 нм (рис. 1в, кривая б). Степень упорядочения смеси увеличилась, особенно по сравнению с исходным каучуком. Так, несмотря на формирование нанобразований двух видов большего размера со средними межплоскостными расстояниями 6.90 и 5.22 Å соответственно, средние межмолекулярные расстояния практически не изменились (2.23 Å). На это указывает угловое положение максимумов аморфного гало и основного рефлекса при $2\theta = 40.41^\circ$ и 17.01° соответственно. Важно, что формирование нанобразований размером 82 нм при одновременном уменьшении содержания нанобразований размером 4 нм обусловлено проявлением фазового ρ_4 -перехода в каучуке СКФ-26 в области 135°C [1, 20].

Содержание нанобразований большого размера в СКФ-26 существенно уменьшилось при одновременном увеличении их размера до 6 нм и средних межплоскостных расстояний до 5.32 Å после введения 0.3 мас. % Н-ДТ по сравнению с исходным каучуком (рис. 1в, кривая 4). Средние межмолекулярные расстояния в смеси уменьшились до 2.21 Å. Это означает, что степень упорядочения ее меньше, чем смеси этого каучука с 0.1 мас. % Н-ДТ, но больше, чем исходного каучука. Об этом свидетельствует смещение максимумов аморфного гало смеси и ее основного рефлекса в область больших углов до $2\theta = 40.76^\circ$ и 16.65° соответственно.

Степень упорядочения наноорганизации смеси СКФ-26 с 0.3 мас. % Н-ДТ увеличилась после нагревания при 140°C в прессе: увеличилось не только содержание нанобразований размером 5 нм, но и сформировались нанобразования второго вида размером 40 нм (рис. 1в, кривая 5). Средние межплоскостные расстояния в этих нанобразованиях 5.27 и 7.15 Å соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в смеси увеличились до 2.32 Å. На это указывают максимумы аморфного гало смеси и ее рефлексов при $2\theta = 39.09^\circ$, 16.83° и 12.37° соответственно, а также отражение от наполнителя с максимумом при $2\theta = 25^\circ$.

Таким образом, степень упорядочения композита на основе каучука СКФ-26, содержащего 0.1–0.3 мас. % Н-ДТ, больше, чем с 0.1–0.3 мас. % Д-ДТ. Это позволяет считать, что Н-ДТ является более активным наполнителем для каучука СКФ-26, чем Д-ДТ. Важно также то, что увеличение трансляционной и конформационной подвижности сегментов проходных цепей при 140°C обуславливает возрастание степени упорядочения смесей на основе СКФ-26 в присутствии как наполнителя Д-ДТ, так и особенно Н-ДТ по сравнению с каучуком. При этом, как правило, формируются нанобразования второго вида большего размера (40–82 нм), ответственного за основной рефлекс, по сравнению с нанобразованиями первого вида и в большем количестве, чем в каучуке с подобной предысторией. Это означает, что и высокая степень упорядочения композитов, и размер нанобразований второго вида объясняются эффективным понижением гибкости проходных цепей вследствие адсорбции на поверхности активных наполнителей, особенно Н-ДТ. Ранее отмечалось, что нанобразования второго вида размером 7 нм формируются после нагревания каучука СКФ-26 при 180°C в прессе [20].

Характеризация нанокompозитов на основе фторкаучука СКФ-32

Структура наноорганизации каучука СКФ-32 после введения 0.1 мас. % Д-ДТ не только быстрее восстановилась, но и стала более совершенной, чем аналогичной смеси на основе СКФ-26 (рис. 1б, кривая 2). Наряду с нанобразованиями размером 6 нм сформировались нанобразования второго вида размером 27 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.10 Å, большими, чем в первом случае (5.08 Å). Об этом свидетельствует достаточно интенсивный рефлекс с максимумом при $2\theta = 12.46^\circ$. Степень упорядочения смеси увеличилась, поскольку средние межмолекулярные расстояния в ней уменьшились до 2.23 Å, и проявилось отражение от наполнителя небольшой интенсивности с максимумом при $2\theta = 25^\circ$. Эти изменения объясняются смещением максимумов аморфного гало смеси и ее основного рефлекса в область больших углов до $2\theta = 40.51^\circ$ и 17.47° соответственно по сравнению с исходным каучуком.

Структура наноорганизации этой смеси изменилась после нагревания при 140°C в прессе, как и в случае композитов на основе СКФ-26. Увеличились содержание нанобразований размером 4 нм и средние межплоскостные расстояния в них (до 5.37 Å) (рис. 1б, кривая 3). Содержание и размер нанобразований второго вида, наоборот, уменьшились (до 23 нм), а средние межплоскостные расстояния в них увеличились до 7.27 Å. Средние межмолекулярные расстояния в смеси уменьшились до 2.26 Å, что указывает на увеличе-

ние степени ее упорядочения по сравнению с исходной смесью. На это указывает смещение максимумов аморфного гало смеси, основного рефлекса, а также отражений от нанообразований второго вида до $2\theta = 39.93^\circ$, 16.49° и 12.18° соответственно.

Таким образом, структура nanoорганизации каучука СКФ-32 не только восстановилась в большей степени после введения 0.1 мас. % Д-ДТ, но и степень ее упорядочения стала выше по сравнению с аналогичной смесью на основе СКФ-26. Другими словами, Д-ДТ для каучука СКФ-32 является более активным наполнителем, чем для СКФ-26.

Неодинаковая способность проходных цепей изменять структуру nanoорганизации фторкаучуков проявилась и в присутствии 0.3 мас. % Д-ДТ. Содержание nanoобразований размером 6 нм, ответственных за основной рефлекс с максимумом при $2\theta = 16.95^\circ$, уменьшилось в композите на основе СКФ-32 (рис. 1б, кривая 4). Средние межплоскостные расстояния увеличились до 5.23 \AA , и проявился рефлекс с максимумом при $2\theta = 12.57^\circ$. Этот рефлекс свидетельствует о формировании nanoобразований второго вида размером 7 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.05 \AA . Средние межмолекулярные расстояния в смеси 2.25 \AA , поскольку максимум аморфного гало находится при $2\theta = 40.0^\circ$. Степень упорядочения смеси меньше, чем смеси этого каучука с 0.1 мас. % Д-ДТ, но больше, чем исходного каучука.

Nanoобразования, ответственные за рефлекс с максимумом при $2\theta = 12.57^\circ$, распались во время последующего нагревания этой смеси при 140°C в прессе (рис. 1б, кривая 5). Существенно увеличилось содержание nanoобразований размером 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.24 \AA (рефлекс с максимумом при $2\theta = 16.91^\circ$). Степень упорядочения смеси возросла по сравнению с исходным каучуком, несмотря на увеличение средних межмолекулярных расстояний до 2.31 \AA .

Таким образом, небольшое различие в химическом строении макромолекул фторкаучуков обусловило неодинаковое изменение структуры их композитов, содержащих 0.3 мас. % Д-ДТ. Степень упорядочения композитов на основе СКФ-26 уменьшается с увеличением содержания Д-ДТ до 0.3 мас. % в отличие от композитов на основе СКФ-32 аналогичного состава.

Диоксид титана Н-ДТ в количестве 0.1 мас. % также оказывает большее влияние на структуру nanoорганизации каучука СКФ-32, чем СКФ-26 (рис. 1г, кривая 2). Наряду с nanoобразованиями размером 6 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.22 \AA в смеси сформировались nanoобразования трех видов размером 55, 54 и 44 нм со средними межплоскостными расстояниями

3.0, 3.97 и 7.10 \AA соответственно. Об этом свидетельствуют рефлексы с максимумами при $2\theta = 29.70^\circ$, 22.42° и 12.47° соответственно наряду с аморфным гало смеси и ее основным рефлексом с максимумами при $2\theta = 39.44^\circ$ и 17.01° соответственно. Другими словами, степень упорядочения смеси СКФ-32 с 0.1 мас. % Н-ДТ возросла в большей степени, чем в случае аналогичной смеси на основе СКФ-26. Об этом свидетельствует и максимум отражения от наполнителя при $2\theta = 25^\circ$.

После нагревания смеси СКФ-32 с 0.1 мас. % Н-ДТ при 140°C в свободном состоянии сохранились лишь nanoобразования размером 11 и 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.05 и 5.18 \AA , о которых свидетельствуют рефлексы с максимумами при $2\theta = 12.58^\circ$ и 17.21° соответственно (рис. 1г, кривая 6). Степень упорядочения смеси более высокая, чем исходного каучука, поскольку средние межмолекулярные расстояния в ней практически не изменились (2.27 \AA), и проявилось отражение от наполнителя с максимумом при $2\theta = 25^\circ$. Таким образом, Н-ДТ является более активным наполнителем для каучука СКФ-32, чем для СКФ-26, и более активным, чем Д-ДТ.

Важно, что для формирования более совершенной структуры композитов на основе рассмотренных фторкаучуков необходима повышенная трансляционная и конформационная подвижность сегментов проходных цепей, имеющая место, в частности, при нагревании при 140°C , что выше их T_c на $\sim 160^\circ$. Однако этого необходимого условия не достаточно. Большое значение имеет сохранение ограниченного свободного объема в системе (например, давление в прессе) [4, 20]. Так, в присутствии менее активного наполнителя Д-ДТ в количестве 0.1 мас. % формируется более совершенная структура композита на основе СКФ-32 после нагревания при 140°C в прессе, чем в случае смеси этого же каучука с 0.1 мас. % Н-ДТ при таком же нагревании, но в свободном состоянии (рис. 1б, 1г, кривые 3 и 6).

С увеличением концентрации Н-ДТ до 0.3 мас. % степень упорядочения смеси на основе СКФ-32 уменьшилась по сравнению со смесью этого же каучука с 0.1 мас. % Н-ДТ с такой же предысторией. Максимумы аморфного гало и основного рефлекса сместились до $2\theta = 39.56^\circ$ и 16.91° соответственно по сравнению с исходным каучуком (рис. 1г, кривая 4). Содержание nanoобразований размером 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.24 \AA уменьшилось.

Тем не менее после нагревания смеси СКФ-32 с 0.3 мас. % Н-ДТ при 140°C в прессе содержание nanoобразований размером 5 нм возросло при одновременном уменьшении межплоскостных расстояний до 4.98 \AA (рис. 1г, кривая 5). Средние межмолекулярные расстояния в смеси уменьши-

лись незначительно (до 2.26 Å) по сравнению с исходной смесью. Однако смесь осталась менее упорядоченной, чем смеси этого каучука с 0.1 мас. % Н-ДТ. Очевидно, это негативное влияние агломерации наночастиц Н-ДТ на процесс формирования структуры композита. Действительно, увеличение концентрации Н-ДТ до 1 мас. % не сопровождается заметным изменением структуры такого композита по сравнению с исходным каучуком. Об этом свидетельствует угловое положение максимумов аморфного гало и основного рефлекса при $2\theta = 39.36^\circ$ и 16.75° соответственно. Средние межплоскостные расстояния в нанобразованиях размером 5 нм составляют 5.30 Å.

Ранее было показано, что структура nanoорганизации СКФ-32 слабо зависит от температурной предыстории в отличие от СКФ-26. Так, второй вид нанобразований размером 7 нм обнаружен в этом каучуке лишь после нагревания при 180°C в прессе и повторно при 140°C в свободном состоянии [20]. Более того, размер нанобразований второго вида изменяется в более узком интервале (7–55 нм) в присутствии Д-ДТ и Н-ДТ, чем в случае смесей на основе СКФ-26 аналогичного состава (40–82 нм). Это различие – следствие наличия в макромолекулах СКФ-32 более жестких развязок (трифторхлорэтиленовых звеньев), чем в макромолекулах СКФ-26 (гексафторпропиленовых звеньев) [2]. Это означает, что более жесткие развязки благодаря присутствию в них атома хлора создают стерические препятствия формированию нанобразований большого размера, которое частично нивелируется в присутствии наночастиц Д-ДТ и особенно Н-ДТ.

Обнаруженное впервые различие в структуре рассмотренных композитов, очевидно, обусловлено в первую очередь неодинаковым содержанием групп –ОН и –Н на поверхности наночастиц наполнителей Н-ДТ и Д-ДТ при их неодинаковом размере (табл. 1). Эти функциональные группы легко образуют водородные связи с атомами фтора и хлора, особенно макромолекул каучука СКФ-32 (рис. 1), что, в свою очередь, обуславливает более эффективное локальное понижение гибкости его проходных цепей, которое и определяет изменение структуры композитов [4]. Косвенным подтверждением более высокой степени упорядочения рассмотренных композитов на основе СКФ-26, чем СКФ-32, является присутствие рефлекса небольшой интенсивности с максимумом при $2\theta = 25^\circ$, обусловленного наполнителем, на большей части дифрактограмм (рис. 1).

Характеризация структуры nanoорганизации вулканизатов на основе фторкаучука СКФ-32

Дополнительным подтверждением правомерности отнесения основного рефлекса фторкаучу-

ков с максимумом в области $2\theta \sim 17^\circ$ к нанобразованиям большого размера является дифрактограмма вулканизата на основе СКФ-32, полученного в присутствии 3 мас. % Н-ДТ (рис. 2, кривая 4). Содержание нанобразований размером 5 нм существенно уменьшилось, как и средние межплоскостные расстояния в них (до 5.17 Å) в процессе введения ингредиентов в каучук и последующей вулканизации смеси при 170°C . Средние межмолекулярные расстояния в вулканизате, наоборот, увеличились до 2.30 Å. На это указывает угловое положение максимумов аморфного гало вулканизата и его основного рефлекса при $2\theta = 39.20^\circ$ и 17.15° соответственно. Степень упорядочения вулканизата несколько меньше, чем исходного каучука.

С уменьшением содержания Н-ДТ до 1 мас. % степень упорядочения вулканизата существенно увеличилась несмотря на небольшое увеличение средних межмолекулярных расстояний до 2.30 Å по сравнению с исходным каучуком (рис. 2, кривая 3). Сформировались нанобразования двух видов размером 90 и 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.08 и 5.18 Å, о которых свидетельствуют рефлексы с максимумами при $2\theta = 12.51^\circ$ и 17.10° соответственно. Рефлекс с максимумом при $2\theta = 41.10^\circ$ на дифрактограмме вулканизата свидетельствует о формировании нанобразований размером 12 нм со средними межплоскостными расстояниями 2.20 Å. Подобные нанобразования ранее были обнаружены на дифрактограммах смесей полиизобутилена и *цис*-1,4-полиизопрена с 0.1 мас. % Д-ДТ [4]. Эти нанобразования с мало различающимися структурными параметрами сформировались непосредственно вокруг наночастиц активного наполнителя благодаря адсорбции фрагментов макромолекул на его поверхности [4]. Важно, что именно такой плотный слой нанобразований ответственен в существенной степени за усиление наполненных композитов [4].

Таким образом, структура вулканизата, содержащего 1 мас. % Н-ДТ, не только более совершенная, чем структура механической смеси на основе этого же каучука с таким же составом, но и степень ее упорядочения больше. Возможно, поперечные химические связи, образующиеся в неупорядоченной части вулканизата, обуславливают дополнительное локальное понижение гибкости его проходных цепей.

Формированию достаточно совершенной структуры вулканизатов на основе каучука СКФ-32 не мешает и присутствие 35 мас. % малоактивного наполнителя, каким является для него фторид кальция [13]. Так, в полимерной матрице вулканизата, содержащего 0.5 мас. % Н-ДТ, сформировались нанобразования размером 6 и 95 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.11 и

7.08 Å соответственно (рис. 2, кривая 2). Средние межмолекулярные расстояния в вулканизате (2.31 Å) несколько больше, чем в исходном каучуке. На это указывает угловое положение его аморфного гало и интенсивных рефлексов с максимумами при $2\theta = 39.0^\circ$, 17.32° и 12.50° соответственно.

Аналогично в вулканизате, полученном в присутствии 0.5 мас. % Д-ДТ, сформировались нанообразования двух видов размером 80 и 6 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.08 и 5.17 Å соответственно при сохранении средних межмолекулярных расстояний (2.28 Å), как в случае исходного каучука (рис. 2, кривая 1). Об этих нанообразованиях свидетельствуют рефлексы с максимумами при $2\theta = 12.51^\circ$ и 17.14° соответственно. Степень упорядочения вулканизата больше, чем механических смесей этого каучука, содержащих 0.1 мас. % Д-ДТ, с разной предысторией, но меньше, чем в случае вулканизата с 0.5 мас. % Н-ДТ.

Важно, что в присутствии малоактивного наполнителя (в частности, фторида кальция [13]) эффективное повышение степени упорядочения композита и изменение его структуры невозможны, поскольку в этом случае гибкость проходных цепей локально не понижается. Однако, чем выше объемное содержание этого наполнителя, тем меньше свободный объем в неупорядоченной части как механической смеси, так и вулканизатов, и тем выше содержание в них нанообразований небольшого размера.

Дифрактограммы вулканизатов позволяют допустить, что повышенного содержания упорядоченных образований двух видов большого размера, как в присутствии Д-ДТ, так и особенно Н-ДТ, не наблюдается благодаря невысокой концентрации наполнителей (возможно, менее 0.1 мас. %), поскольку основная часть введенного диоксида титана расходуется при поглощении выделяющихся HCl и HF в процессе вулканизации фторкаучука СКФ-32 [13].

Таким образом, приведенные дифрактограммы свидетельствуют о неодинаковом характере изменения структуры nanoорганизации фторкаучуков, что объясняется как разной активностью поверхности наночастиц Н-ДТ и Д-ДТ по отношению к их макромолекулам, так и присутствием в их макромолекулах развязок с разным химическим строением. Процесс приготовления смесей на основе фторкаучуков на микровальцах сопровождается существенным уменьшением содержания nanoобразований большого размера, ответственных за основной рефлекс, и меньшей скоростью восстановления структуры их nanoорганизации в присутствии Д-ДТ по сравнению с Н-ДТ и особенно с СКФ-26. Определенное влияние на структуру композитов на основе

фторкаучуков, как и наполненных вулканизатов на основе СКФ-32, оказывают условия их получения, как и в случае других композитов [1–4].

Результаты анализа дифрактограмм композитов на основе фторкаучуков с Д-ДТ и Н-ДТ коррелируют с положением об активности наполнителей [4]. Более активный наполнитель в большей степени локально понижает гибкость проходных цепей, адсорбированных на его поверхности, что обуславливает формирование структуры композита с более высокой, чем в случае исходных полимеров, степенью упорядочения.

Важно, что во фторкаучуках, как и в вулканизатах на основе СКФ-32, как правило, формируются нанообразования большого размера двух видов, за которые ответственны рефлексы с максимумами при $2\theta \sim 12^\circ$ и 17° . Nanoобразования с аналогичными структурными параметрами наиболее легко формируются в СКФ-26 [1] в присутствии наполнителя Н-ДТ и в смесях на основе СКФ-32. Кроме того, nanoорганизация фторкаучуков и вулканизатов на основе СКФ-32 перестраивается в целом более активно и более эффективно в присутствии наноразмерных модификаций диоксида титана, чем в случае полимеров с большей кинетической гибкостью макромолекул, рассмотренных ранее, благодаря меньшей кинетической гибкости макромолекул и повышенному содержанию в них собственных упорядоченных образований размером 5 нм.

ВЫВОДЫ

Наполнитель Н-ДТ является более активным по отношению к каучуку СКФ-32, чем к Д-ДТ и СКФ-26. На примере композита СКФ-26 с 0.1 мас. % Н-ДТ показано, что с проявлением фазового ρ'_4 перехода в каучуке в области 135°C содержание собственных nanoобразований большого размера уменьшается и формируются nanoобразования второго вида размером 82 нм.

Увеличение содержания наполнителей от 0.1 до 0.3 мас. % оказывает негативное влияние на процесс изменения структуры nanoорганизации фторкаучуков.

Обнаружено формирование очень плотного слоя из nanoобразований размером 12 нм со средними межплоскостными расстояниями 2.20 Å вокруг частиц наполнителя Н-ДТ в вулканизатах на основе каучука СКФ-32, ответственного в существенной степени за усиление композитов разного состава.

Не только повышенная температура, но и давление в прессе, ограничивающее рост свободного объема в неупорядоченной части композита, необходимы для более полного и эффективного перестроения nanoорганизации с проявлением фазовых ρ' -переходов.

Установлено, что малоактивный наполнитель в количестве 35 мас. % не тормозит существенно формирование структуры композитов в присутствии наноразмерных частиц активных наполнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколова Л.В. // Пластические массы. 2006. № 5. С. 13.
2. Соколова Л.В. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2017. Т. 59. С. 318. <https://doi.org/10.1134/S0965545X17040113>
3. Соколова Л.В. // Высокомолекуляр. соединения. В. 1994. Т. 36. С. 1737.
4. Соколова Л.В., Лосев А.В., Политова Е.Д. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2020. Т. 62. С. 98. <https://doi.org/10.1134/S0965545X20020066>
5. Аржаков М.С. Релаксационные явления в полимерах. Montreal: Accent Graphics Communication, 2018. 136 с.
6. Каучук и резина. Наука и технология / Ред. Марк Дж. и др. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
7. Dupres S., Long D.R., Albony P.A. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 2634.
8. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Leiden: Brill Academic Publishers, 2004. 465 p.
9. Полимерные нанокомпозиты / Ред. Ю-Винг Май, Жон-Жен Ю. М.: Техносфера, 2011. 687 с.
10. Башоров М.Т., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Наноструктуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. 269 с.
11. Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. // Физическая мезомеханика. 2012. Т. 15. С. 21.
12. Гамлицкий Ю.А. // Каучук и резина. 2017. Т. 76. С. 308.
13. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООО ПИФ РИАС, 2007. 384 с.
14. Кузьмичева Г.М. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. С. 5.
15. Кузьмичева Г.М., Юловская В.Д. и др. // Каучук и резина. 2015. Т. 74. С. 6.
16. Уманский Я., Скаков Ю., Иванов А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
17. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 228 с.
18. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фторэластомеры. М.: Химия, 1988. 240 с.
19. Галил-оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966. 235 с.
20. Соколова Л.В., Пронин Д.С. // Каучук и резина. 2020. Т. 79. С. 290.