

УДК 541.64:539.3:536.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТРОПИЙНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ  
ЭФФЕКТОВ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ  
ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА  
И СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ**

*Годовский Ю. К., Бессонова Н. П.*

На основании результатов измерения механической работы и тепловых эффектов, полученных методом деформационной калориметрии, проведен анализ термоупругих свойств натурального каучука (НК) сополимера этилена с пропиленом (СКЭП) и их гетерогенных смесей (в интервале растяжения  $\lambda=1,3-5$ ). Суммарные изменения внутренней энергии в соответствии со статистической теорией высокомолекулярности разделены на внутри- и межмолекулярные изменения, что дало возможность оценить роль изменения конформационного строения и межмолекулярного взаимодействия при деформации исходных эластомеров и их смесей, выявить аддитивность внутримолекулярных энергетических изменений, раскрыть особенности, накладываемые на термоупругое поведение исследуемых смесей кристаллизацией НК, и выявить природу инверсии внутренней энергии в смесях с различным содержанием СКЭП.

Большинство смесей полимеров представляет собой гетерогенную систему. Свойства такой системы зависят от ее состава, структуры, механических и термодинамических свойств смешиваемых полимеров и не всегда аддитивны, а структура определяется химическим строением, молекулярным весом и способом смешения исходных компонентов.

Двухфазная структура гетерогенных смесей полимеров (как пластиков, так и каучуков), которую можно рассматривать как коллоидную систему типа эмульсии «полимер в полимере» [1], обычно представляет собой или сочетание дисперсной и непрерывной фаз, в которых при изменении состава смеси может произойти обращение [2], или две непрерывные фазы (взаимопроникающие сетки).

Коллоидная структура смесей в конечном итоге определяется внутри- и межмолекулярными взаимодействиями однородных и разнородных молекул.

Для индивидуальных полимеров и в особенности эластомеров анализ таких взаимодействий может быть проведен из исследований их термоупругих свойств [3-7]. На основании существующих представлений о структуре гетерогенных смесей полимеров, с одной стороны, и эффективности анализа термоупругого поведения отдельных эластомеров для оценки их конформационных особенностей, с другой стороны, нами была предпринята попытка охарактеризовать роль отдельных компонентов в эластических свойствах композиций, получающихся при смешении каучуков, исходя из анализа их термоупругости.

В качестве объектов исследования были выбраны натуральный каучук (НК) и сополимер этилена с пропиленом (СКЭП) (в соотношении 1:1). Смешивание каучуков проводили на лабораторных вальцах при температуре 70° в течение 10 мин., соотношение компонентов 3:1; 1:1; 1:3. Из смесей при температуре 110° прессовали пленки толщиной 1-2 мм, которые сшивали под пучком быстрых электронов (для устранения пластической деформации при последующем растяжении) дозой 30 Мрад при мощности 0,5 Мрад/мин. Гетерогенность смесей НК и СКЭП, обнаруженная в работе [8], была подтверждена нами наличием двух температур стеклования (-65

и  $-48^\circ$ ), определенных методом динамической сканирующей калориметрии (скорость нагрева 1 град/мин) и совпадающих с температурами стеклования исходных компонентов. Исследование прочностных свойств смесей показало, что наилучшими свойствами обладает смесь с эквивалентным содержанием компонентов ( $\sigma_p = 260 \text{ кГ/см}^2$ ,  $\varepsilon > 1000\%$ ), наименьшую прочность имеет СКЭП и смесь состава 1:3, их разрывная прочность  $\sigma_p = 100 \text{ кГ/см}^2$  при удлинении 200%.

Исследование термоупругости полученных образцов проводили методом деформационной калориметрии [6, 7]. Принцип и схема микрокалориметра аналогичны описанным в работе [9]. Образцы размером  $1-2 \times 3 \times 30-50 \text{ мм}$  растягивали при комнатной температуре со скоростью 11 мм/мин, деформация составляла 30–400%. Тепловые эффекты при деформации определяли с точностью 2–3%.

Эксперименты проводили по схеме «растяжение – сокращение» с промежуточной остановкой, релаксация напряжения при этом была незначительной. Энергетические составляющие определяли из соотношений [6]

$$\left( \frac{\Delta U}{W} \right)_{P,T} = 1 - \frac{Q}{W} \quad (1)$$

$$\left( \frac{\Delta U}{W} \right)_{V,T} = \left( \frac{\Delta U}{W} \right)_{P,T} - \frac{2\alpha T}{\lambda^2 + \lambda - 2}, \quad (2)$$

где  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  – соответственно работа, теплота и изменение внутренней энергии при деформации;  $\lambda$  – степень растяжения;  $\alpha$  – термический коэффициент объемного расширения ( $\alpha_{\text{НК}} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ Т}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{СКЭП}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ Т}^{-1}$ ). Коэффициенты объемного расширения для смесей были рассчитаны из соответствующих значений исходных компонентов по принципу аддитивности.

Полученные значения механической работы и тепловых эффектов в зависимости от степени растяжения для исходных эластомеров (НК и СКЭП) и их смесей показаны на рис. 1. Кривые для НК, СКЭП и композиции состава 1:3 даны в области деформации  $\lambda = 1,3-3,0$ , а аналогичные кривые для НК и композиций состава 3:1 и 1:1 – до степени растяжения  $\lambda = 5$ . Как видно из рис. 1, зависимость тепловых эффектов от степени растяже-

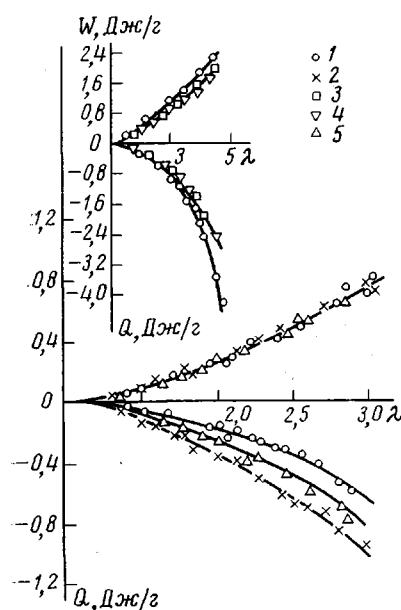


Рис. 1

Рис. 1. Деформационные зависимости работы  $W$  и теплоты  $Q$  для НК (1), СКЭП (2) и смесей НК и СКЭП, взятых в соотношениях 3:1 (3), 1:1 (4) и 1:3 (5)

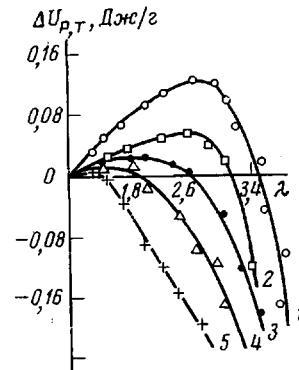


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость внутренней энергии от степени растяжения для НК (1), смесей НК и СКЭП состава 3:1 (2); 1:1 (3); 1:3 (4) и СКЭП (5)

жения более чувствительна к химической природе исследуемых образцов, чем зависимость работы растяжения, для которой влияние состава композиции сказывается лишь при значительных деформациях. Следует заме-

тить, что симбатность в изменении  $Q$  и  $W$  для НК и смесей 3:1 и 1:1 сохраняется только до  $\lambda=2,5$ , при дальнейшем увеличении степени растяжения возрастание абсолютных значений тепловых эффектов превалирует над возрастанием механической работы, что является следствием кристаллизации НК. Для НК эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными в других исследованиях [10–12].

Изменения внутренней энергии  $\Delta U_{p,t}$  при деформации исходных компонентов и их смесей показаны на рис. 2. Характер изменения внутренней энергии исходных эластомеров отражает прежде всего особенности энергетики конформационных изменений при деформации химически различных макромолекул НК и СКЭП, заключающиеся в увеличении внутримолекулярной энергии при растяжении НК и уменьшении ее при растяжении СКЭП [4–6]. Эти особенности исследуемых полимеров вытекают из противоположности знаков температурных коэффициентов среднеквадратичных расстояний между концами невозмущенных размеров макромолекул, значения которых определяются потенциалами внутреннего вращения [13]. Изменения внутренней энергии при деформации (рис. 2) чувствительны к составу исследуемых композиций. Энергетические свойства смесей изменяются последовательно от одного компонента к другому: при увеличении содержания СКЭП максимум кривых изменения внутренней энергии снижается, а величина деформации  $\lambda_{\Delta U}$ , при которой происходит инверсия внутренней энергии (т. е.  $\Delta U_{p,t}=0$  при  $\lambda \neq 1$ ), смещается в сторону меньших значений. Как видно из рис. 2, точки инверсии для исходных эластомеров резко различаются: у СКЭП эта точка имеет значение  $\lambda_{\Delta U}=1,38$ , а у НК  $\lambda_{\Delta U}=3,5$ . Инверсия внутренней энергии в случае НК явно связана с его кристаллизацией при растяжении [3], а в случае СКЭП ввиду отсутствия у него при данном составе такой способности инверсия внутренней энергии, как показано в работе [14], вызвана различием в знаках внутри- и межмолекулярных энергетических изменений.

Для анализа взаимного влияния и поведения отдельных компонентов в смесях необходимо рассмотреть деформационную зависимость отношения изменения внутренней энергии к работе  $(\Delta U/W)_{p,t}$  для всех исследуемых образцов (рис. 3, a). Деформационная зависимость энергетических изменений  $(\Delta U/W)_{p,t}$  в общем случае имеет три резко выраженные области. При малых деформациях ( $\lambda < 2$ ) небольшое увеличение степени растяжения вызывает резкое снижение значений  $(\Delta U/W)_{p,t}$ . Следующая область охватывает интервал  $\lambda=2-3,2^*$ , где  $(\Delta U/W)_{p,t}$  почти не зависит от степени растяжения и стремится к постоянному для каждой композиции значению. Это значение  $(\Delta U/W)_{v,t}$  представляет собой долю внутримолекулярных энергетических изменений, обусловленную только конформационными изменениями при растяжении и обычно называется энергетической составляющей. В соответствии с теорией такая энергетическая составляющая определяется химической структурой эластомеров и не зависит от степени растяжения [4, 5, 13]. Хотя в некоторых экспериментальных исследованиях термоупругости эластомеров в области малых деформаций наблюдалась зависимость внутримолекулярной энергетической составляющей от степени растяжения [15], детальный анализ экспериментальных результатов свидетельствует о том, что эта зависимость является следствием недостаточной точности определения малых деформаций [5]. Калориметрические результаты по изучению термоупругости ряда эластомеров также приводят к выводу о независимости значений  $(\Delta U/W)_{v,t}$  от степени растяжения [6, 14]. Это обстоятельство дает возможность легко выделить из общих энергетических изменений внутримолекулярные, связанные с изменениями внутренней энергии, отражающими межмолекулярные взаимодействия. Результаты, полученные

\* Детальный анализ энергетических изменений в этих областях деформаций проведен для эластомеров одним из авторов [6, 14].

нами для НК, СКЭП и их смесей, также свидетельствуют о независимости от степени растяжения значений  $(\Delta U/W)_{v,t}$ , рассчитанных по уравнению (2) и представленных на рис. 3, а пунктирными линиями. Следует заметить, что у НК и смеси состава 3 : 1 энергетические составляющие положительны, а у остальных смесей и СКЭП — отрицательны, а по величине они аддитивно зависят от состава смесей, как показано на рис. 3, б. Такой результат показывает, что при данном способе смешения НК и СКЭП характер распределения компонентов в смесях обеспечивает равное участие каждого полимера в процессе деформации при сохранении индивидуальных особенностей их термоупругого поведения.

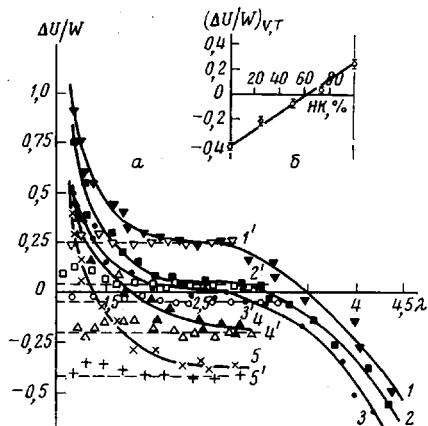


Рис. 3. Зависимость  $\Delta U/W$  от степени растяжения (а) и значений внутримолекулярных энергетических составляющих от состава смесей НК и СКЭП (б): (1—5) —  $(\Delta U/W)_{p,t}$  (1'—5'); 1, 1' — НК; 2, 2' — смесь 3 : 1; 3, 3' — смесь 1 : 1; 4, 4' — смесь 1 : 3 и 5, 5' — СКЭП

Третья область деформационной зависимости  $(\Delta U/W)_{p,t}$  при  $\lambda > 3,2^*$  характеризуется новым снижением значений  $(\Delta U/W)_{p,t}$ , которое свидетельствует об отклонении поведения эластомеров при больших деформациях от поведения идеального каучука, описываемого в первом приближении функцией распределения Гаусса. Причиной такого отклонения является не учитываемое теорией термоупругости возрастание роли межмолекулярных взаимодействий, которое особенно резко проявляется при кристаллизации эластомеров [5], в частности НК и композиций, обогащенных НК. Рассматриваемая область больших деформаций оказалась недостаточной для СКЭП и смеси состава 1 : 3 вследствие их недостаточной прочности и сравнительно небольшой деформации. Зависимости, представленные на рис. 3, а, пересекают ось абсцисс в точках, совпадающих, естественно, с положениями точек инверсии на кривых изменения внутренней энергии (рис. 2).

Выясним теперь более детально причины инверсии внутренней энергии в смесях эластомеров. Как показано ранее в работе [14], при малых степенях растяжения значение деформации, при которой происходит инверсия внутренней энергии, связано с внутримолекулярной энергетической составляющей простым соотношением

$$\lambda_{\Delta u} = 1 - \frac{2/3\alpha T}{(\Delta U/W)_{v,t}} \quad (2a)$$

На основании этого соотношения по известным значениям  $(\Delta U/W)_{v,t}$  можно рассчитать величины  $\lambda_{\Delta u}$  и сравнить эти значения с экспериментальными. При этом следует иметь в виду, что в данном случае речь идет об инверсии, обусловленной лишь противоположными знаками внутри- и межмолекулярных энергетических изменений (как это имеет место в СКЭП). Несовпадение расчетных и экспериментальных значений  $\lambda_{\Delta u}$  позволит оценить роль процесса кристаллизации НК в каждой композиции, который также приводит к инверсии внутренней энергии, но при зна-

чительно более высоких степенях растяжения. Полученные результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, для СКЭП и композиции состава 1 : 3 теоретические значения  $\lambda_{\Delta U}$  хорошо совпадают с экспериментальными. В композиции с эквивалентным содержанием компонентов снижение внутренней энергии происходит как за счет особенностей конформационных изменений при растяжении СКЭП, так и за счет кристаллизации НК, что, естественно, приводит к заниженному экспериментальному значению  $\lambda_{\Delta U}$  для этой композиции.

Параметры инверсии внутренней энергии при растяжении эластомеров и их смесей

Образец	$(\frac{\Delta U}{W})_{V, T}$	$\lambda_{\Delta U}$	
		теоретиче- ски, ур-ниe (2a)	экспери- менталь- но, рис. 2, 3
СКЭП	-0,42	1,35	1,38
Смесь НК:СКЭП (1:3)	-0,20	1,73	1,80
Смесь НК:СКЭП (1:1)	-0,05	3,80	2,65
Смесь НК:СКЭП (3:1)	0,035	-	3,15
НК	0,25	-	3,50

В НК и композиции, им обогащенной, инверсия внутренней энергии обусловлена только кристаллизацией, вызванной растяжением НК.

Для выяснения особенностей взаимного влияния компонентов в смесях изменения внутренней энергии при деформации (рис. 2) были разделены на внутри- и межмолекулярные составляющие.

Внутримолекулярную составляющую внутренней энергии определяли из соответствующих значений работы по формуле

$$(\Delta U)_{V, T} = W(\Delta U/W)_{V, T}, \quad (3)$$

а межмолекулярную  $\Delta U_{\Delta V}$  — как разность суммарного и внутримолекулярного изменений. На рис. 4 для каждого образца наряду с общими энергетическими изменениями даны их внутри- и межмолекулярные составляющие. Зависимости внутримолекулярных составляющих изменения внутренней энергии  $(\Delta U)_{V, T}$  от степени растяжения исследуемых образцов (кривые 2, 2') подтверждают особенности термоупругого поведения смесей различного состава, связанные с конформационными изменениями макромолекул НК и СКЭП (рис. 2). Для НК и смеси 3 : 1  $(\Delta U)_{V, T}$  монотонно возрастает, а у остальных образцов убывает при повышении деформации. Значения внутримолекулярных энергетических изменений для гетерогенных смесей (при одинаковой деформации) аддитивны, что свидетельствует об отсутствии взаимного влияния компонентов на конформационные изменения макромолекул. Деформационные зависимости межмолекулярных составляющих  $\Delta U_{\Delta V}$  позволяют более детально оценить вклад процесса кристаллизации, происходящего в НК, в общие энергетические изменения в смесях. При отсутствии кристаллизации (СКЭП и композиция 1 : 3 рис. 4, б и в, а также у остальных образцов до  $\lambda \approx 2$ ) с повышением деформации происходит возрастание межмолекулярной энергетической составляющей (кривые 3, 3'). Кристаллизация НК как в исходном полимере, так и в смесях вызывает резкое снижение значений  $\Delta U_{\Delta V}$ , причем с повышением содержания СКЭП для проявления кристаллизации НК в смесях необходима все большая деформация. Это приводит к тому, что в смеси состава 1 : 3 НК практически не кристаллизуется, так как

необходимая для этого степень растяжения превышает разрывное удлинение смеси. По кривой 3 на рис. 4, а можно судить о том, что кристаллизация НК в чистом эластомере начинается при  $\lambda > 2$ . Однако ее сравнение с зависимостью  $(\Delta U)_{p, t}$  (кривая 1) приводит к заключению, что для НК решающая роль кристаллизации в общих энергетических изменениях проявляется при значительно больших деформациях. Это обусловлено тем,

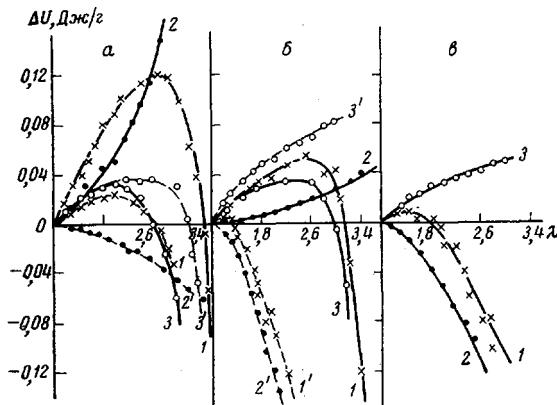


Рис. 4

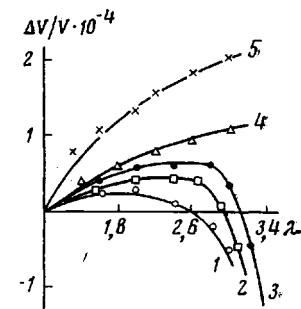


Рис. 5

Рис. 4. Деформационные зависимости энергетических изменений в НК (1–3), смесях НК:СКЭП=1:1 (1'–3') (а), смесях НК:СКЭП=3:1 (1–3), СКЭП (1'–3') (б) и смеси НК:СКЭП=1:3 (1–3) (в); 1 —  $(\Delta U)_{p, t}$ ; 2 —  $(\Delta U)_{v, t}$ ; 3 —  $\Delta U_{\Delta v}$

Рис. 5. Зависимость относительного увеличения объема от степени растяжения НК (1), смесей НК : СКЭП состава 3 : 1 (2), 1 : 1 (3), 1 : 3 (4) и СКЭП (5)

что уменьшение внутренней энергии вследствие кристаллизации маскируется продолжающимся увеличением конформационной внутренней энергии (кривая 2) и лишь при  $\lambda > 3,5$  уменьшение внутренней энергии за счет кристаллизации становится доминирующим. В композиции, обогащенной НК (рис. 4, б), наблюдаются те же закономерности, однако кривые 1 и 3 мало отличаются друг от друга вследствие резкого уменьшения значений внутримолекулярной составляющей в этой смеси по сравнению с соответствующими значениями в чистом НК. В композициях с эквивалентным содержанием компонентов и состава 1 : 3 соотношение между значениями  $(\Delta U)_{p, t}$  и  $(\Delta U)_{v, t}$  такое же, как в СКЭП (рис. 4, в). Все это приводит к тому, что при понижении содержания НК в смесях точки инверсий суммарной внутренней энергии и ее межмолекулярной составляющей смещаются в противоположные стороны, т. е. уменьшение количества НК в смеси приводит к понижению значений  $\lambda_{\Delta U}$  для внутренней энергии и повышению этих значений для межмолекулярной составляющей. Межмолекулярные составляющие внутренней энергии дают возможность определить изменение объема  $\Delta V/V$ , сопровождающего растяжение [16], по уравнению

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\kappa}{\alpha T} \Delta U_{\Delta v}, \quad (4)$$

где  $\kappa$  — изотермическая сжимаемость. Значение этого параметра для НК и СКЭП, по литературным данным, составляет  $1,51 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{кг}$  и  $5,95 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{кг}$  соответственно.

Изменение объема для исследуемых образцов зависит от степени растяжения (рис. 5), причем в СКЭП  $\Delta V/V$  значительно больше, чем в НК, что обусловлено его большей сжимаемостью. Качественно кривые зависимости изменения объема от деформации аналогичны кривым  $\Delta U_{\Delta v}$ .

(рис. 4). Однако они различаются количественно. Кроме того, в СКЭП и смеси 1 : 3 увеличение объема при растяжении наблюдается во всем исследованном интервале деформаций, а в остальных смесях и НК — только до кристаллизации НК, вызывающей резкое уменьшение объема.

Анализ энтропийных и энергетических эффектов при растяжении гетерогенных смесей НК и СКЭП свидетельствует о том, что их поведение при растяжении подчиняется основным закономерностям изменения термоупругих свойств, характерным для поведения индивидуальных эластомеров. Упругость смесей, так же как и упругость исходных эластомеров, не является чисто энтропийной, а сопровождается внутримолекулярными энергетическими изменениями. Несмотря на микрогетерогенную структуру смесей всех исследованных составов, при деформации они ведут себя подобно однородным эластичным материалам, обладающим промежуточными термоупругими свойствами по отношению к исходным эластомерам. Структура смесей НК и СКЭП такова, что при их деформации каждый компонент, сохраняя индивидуальные особенности термоупругих свойств, вносит вклад в изменение общих термоупругих свойств пропорционально своему содержанию в композиции. Аддитивность внутримолекулярных энергетических изменений свидетельствует об отсутствии взаимного влияния НК и СКЭП в смесях. При этом ввиду различия в знаках и абсолютных значениях внутримолекулярных энергетических составляющих в исходных эластомерах смесь с соотношением НК и СКЭП 3 : 2 должна вести себя как идеальный эластомер, в котором внутримолекулярные энергетические вклады от каждого компонента взаимно компенсируются. Такое поведение будет, естественно, сохраняться лишь в области деформаций, где кристаллизация НК — составляющей смеси еще не проявляется. Процесс кристаллизации НК, вызванный растяжением, вносит свои особенности в механо-термовое поведение исследуемых смесей. При этом повышение содержания СКЭП в смесях затрудняет кристаллизацию НК. Таким образом, проведенное впервые методом деформационной калориметрии исследование термоупругих свойств смесей НК и СКЭП показало эффективность такого подхода для характеристики гетерогенных смесей полимеров, оценки поведения и взаимного влияния компонентов смеси.

Научно-исследовательский  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
24 III 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Гольда, «Химия», 1974.
2. M. J. Folkes, A. Keller, The Physics of Glassy Polymer, London, Appl. Sci., Publishers, 1973.
3. A. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
4. J. E. Mark, Rubber Chem. and Technol., 46, 593, 1973.
5. M. Shen, M. Groucher, J. Macromolec. Sci., C 12, 287, 1975.
6. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.
7. Ad. Engelter, F. H. Müller, Kolloid-Z., 157, 89, 1958.
8. P. A. Marsh, A. Voet, L. D. Price, T. J. Mullens, Rubber Chem. and Technol., 40, 359, 1967.
9. Ю. К. Годовский, Г. Л. Сломинский, В. Ф. Алексеев, Высокомолек. соед., A11, 1181, 1969.
10. M. Shen, D. A. McQuarrie, J. L. Jackson, J. Appl. Phys., 38, 791, 1967.
11. V. D. Göritz, F. H. Müller, Kolloid-Z., 251, 679, 1973.
12. V. D. Göritz, F. H. Müller, W. Sietz, Kolloid-Z., 252, 330, 1974.
13. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, «Наука», 1964.
14. Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., A19, 2359, 1977.
15. W. R. Krigbaum, R. J. Roe, Rubber Chem. and Technol., 38, 1039, 1965.
16. И. Пригожин, Р. Диффей, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.