УДК 541.64:006.3

ФИЗИКОХИМИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ НА «RUBBER-84»

4–8 сентября 1984 г. в Москве проходила Международная конференция по каучуку и резине «Rubber-84». По сложившейся традиции на конференциях по каучуку и резине, проводящихся в Советском Союзе, значительно больше уделяется внимания вопросам фундаментальной науки по сравнению с аналогичными конференциями за рубежом. Это всегда привлекало к участию в этих конференциях крупных специалистов по физике и химии полимеров как из Советского Союза, так и из-за рубежа. Очень интересна и насыщена была программа физико-химической секции и на этот раз. Она включала 110 докладов (с учетом стендовых) и охватывала широкий круг вопросов, начиная с чистой теории и кончая исследованиями свойств латексов, стабилизации резин и т. д. Рассмотрим доклады, посвященные механическим свойствам резин, начиная с работ теоретического характера.

Необходимо отметить проявившиеся в этой области за последнее десятилетие тенденции: применение в физике полимеров методов, разработанных в других областях теоретической физики, в частности в теории поля, что связано с подключением в ряде стран (в СССР, Англии, Франции) к работам по физике полимеров специалистов, работавших ранее в физике твердого тела; применение во все более возрастающем объеме современной вычислительной техники для решения задач физики полимеров, в частности для моделирования теплового движения в полимерных цепях.

Одним из наиболее заметных событий в физике полимеров за последнее десятилетие явился пересмотр ряда исходных положений теории высокоэластичности. Общее признание получила идея о необходимости учета стерического взаимодействия между цепями сетки. Этому вопросу в текущей литературе посвящено большое число работ, причем разные авторы для учета этого явления используют различные модели. Анализ этих работ содержался в пленарном докладе К. Душека (ЧССР) «Образование, структура и упругие свойства полимерных сеток». Другой вопрос, который обсуждался в докладе,– это значение фронт-фактора в теории высокоэластичности (коэффициента в выражении для модуля упругости). Согласно новой теории Флори, модуль сдвига выражается как $G_F=\xi kT$, где $\xi=(\nu-\psi)$ – циклический ранг сетки, т. е. минимальное число разрезов, необходимое для превращения ее в структуру без циклов; ν и ψ – соответственно число цепей и узлов в сетке. Это значение G_F существенно ниже значений модуля сдвига G по более ранним теориям. В зависимости от функциональности сетки отношение G_F/G лежит в пределах 1/3–1. Экспериментальная проверка этой теории, проведенная в ряде работ на специально приготовленных сетках с заданным ν и ψ, не дала однозначного ответа: для одних сеток экспериментальные значения близки к теоретическим, для других резко расходятся с ними.

Помимо рассмотренного теории высокоэластичности было посвящено еще четыре секционных доклада: Л. С. Присса (СССР), Г. Килиана (ФРГ), А. М. Ельяшевича и И. С. Ремеева (СССР) и А. Р. Хохлова с сотр. (СССР). Л. С. Присс на основе разработанной им ранее теории, учитывающей стерическое взаимодействие между цепями сетки, показал, что для резин, полученных сшиванием в набухшем состоянии с последующим удалением растворителя, упругие константы C_1 и C_2 (аналоги упругих констант в уравнении Муни – Ривлина) убывают пропорционально $\varphi^{2/3}$ и $\varphi^{4/3}$ (φ — содержание каучука в системе в момент сшивания) в хорошем согласии с экспериментом. В докладе Г. Килиана был предложен новый вариант полуфеноменологической теории высокоэластичности. А. М. Ельяшевич и И. С. Ремеев, моделируя фантомные сетки на ЭВМ, проверили все основные выводы теории Джемса и Гута. Для сеток с взаимно непроницаемыми цепями они получили зависимость напряжения от деформации, хорошо согласующуюся с экспериментальными данными в области растяжение – сжатие. Это можно рассматривать как убедительное свидетельство в пользу того, что отклонения от классической теории связаны с непроницаемостью цепей. А. Р. Хохлов продемонстрировал применение метода скейлинга (анализа размерностей) к рассмотрению некоторых частных типов сеток. В его докладе была обсуждена также новая модель, имитирующая стерическое взаимодействие между цепями сетки,– решетка зацеплений.

Анализируя различные теории образования сеток, К. Душек в упомянутом докладе указывает, что для большинства практически интересных систем статистический подход, основывающийся на рассмотрении ациклических структур и марковской статистике, дает правильные результаты. Однако при рассмотрении новых систем следует проводить проверку справедливости этого приближения.

В секционном докладе С. И. Кучанова и С. В. Королева (СССР) развит принципиально новый подход к описанию образования полимерных сеток. Если в классическом статистическом подходе рассматривается только топология сетки, т. е. способ соединения узлов между собой, то в предлагаемой теории учитывается и их пространственное расположение. Это позволяет включить в рассмотрение циклы и ряд других эффектов, недоступных обычной статистической теории ветвящихся процессов. В докладе были также обсуждены возможные направления дальнейшего развития теории.

М. Гордон (Великобритания) провел тщательное сопоставление с опытом статистической теории образования сеток и теории, основывающейся на модели перколяций (протекания), и пришел к выводу, что в пределах точности эксперимента положение точки гелеобразования и зависимость модуля от числа сшивок с равной степенью точности могут быть описаны обеими теориями.

Теории вязкоупругих свойств линейных полимеров были предложены в докладах В. Н. Покровского с сотр. и В. С. Волкова (СССР). Они основываются на модифицированной модели Рауза, в которой вязкая жидкость, обычно моделирующая полимерное окружение рассматриваемой цепи, заменена вязкоупругой средой.

Доклад А. А. Даринского с сотр. (СССР) был посвящен численному моделированию на ЭВМ полимерных цепей и их динамике при коротких временах, связанной с диэлектрической релаксацией, ядерным магнитным резонансом, поляризацией люминесценции и т. д. Рассматривали насыщенные углеводородные цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным вращением. В докладе Ю. А. Гамлицкого (СССР) дан анализ конформационных перестроек в диеновых цепях. Показано, что число и характер таких перестроек принципиально не отличаются от таковых для насыщенных цепей.

Во всех докладах, посвященных теории строения и свойств наполненных резин, применяли методы математического моделирования. В. В. Мошев (СССР) пытался качественно воспроизвести эффект Маллинза на модели, частицы наполнителя в которой соединены неоднородной сеткой нерастяжимых нитей. И. Магрита и Р. Гачинский (ПНР) предложили эмпирическое уравнение для описания амплитудной зависимости динамического модуля, основываясь на аналогии с уравнением, описывающим кажущуюся вязкость обобщенных ньютоновских жидкостей. М. П. Летуновский (СССР) применил теорию перколяций к описанию особенностей свойств наполненных резин.

Из других теоретических докладов следует отметить сообщения К. Могонианди (Малайзия) и А. Дж. Томаса (Великобритания) по влагостойкости резин и С. А. Патлажана (СССР) по светорассеянию.

Доклады, в которых обсуждали результаты экспериментальных исследований механических свойств резин, можно разбить на две группы. К первой следует отнести работы, предпринятые с целью проверки некоторых выводов теории высокоэластичности, ко второй — все остальные. Первая группа была представлена двумя докладами. В докладе В. Оппермана и др. (ФРГ) сделана попытка оценить вклад зацеплений в равновесный модуль и определить значение фронт-фактора в теории высокоэластичности. С. Б. Петровой (СССР) изучена анизотропия упругих свойств резин, сшитых в растянутом состоянии.

В доклады второй группы входило пленарное сообщение Ж. Донне (Франция), в котором был дан обзор современных представлений о структуре активных наполнителей и о природе их усиливающего действия в эластомерах. Докладчик привел подробную физико-химическую систематизацию факторов усиления, уделив специальное внимание межфазному взаимодействию.

Новым, активно развивающимся представлениям о структуре сеток, формирующихся одновременно с синтезом полимера, было уделено основное внимание во вводной лекции Ю. С. Липатова (СССР). Автор отметил структурную микрогетерогенность таких сеток, увеличивающуюся в присутствии наполнителей, и в этой связи непригодность известных методов анализа структурных характеристик сеток. Докладчик подчеркнул, что и в отсутствие наполнителей также сетки могут рассматриваться как «самонаполненные, дисперсно-упрочненные системы», в свойства которых существенный вклад вносят области взаимопроникания разнородных макромолекул (переходные слои). Кратко рассмотрев механические свойства наполненных эластомеров с учетом образования переходных и межфазных слоев, автор сформулировал нерешенные проблемы в теоретическом описании этих систем.

В докладе А. С. Лыкина с сотр. (СССР) представлены результаты исследования структуры и свойств углероднаполненных диеновых эластомеров, наиболее широко используемых в технике (резиновая и шинная промышленность). Рассмотрены вклады межфазного взаимодействия и структуры сетки эластомерной матрицы в механические свойства наполненных резин.

В докладе С. М. Кавуна с сотр. (СССР) показано, что на кинетику и механизм реакций окисления и деструкции, протекающих в процессе старения, влияют в первую очередь топологические особенности вулканизационных структур наполненных эластомеров, а не химические свойства поверхности технического углерода.

Из других сообщений, посвященных изучению структуры и свойств наполненных резин, следует отметить доклад Р. И. Димитрова (НРБ) о морфологических изменениях в резинах при растяжении, Р. Н. Ротона (Великобритания) и И. Подскокниевой (НРБ) о повышении активности малоусиливающих наполнителей путем модификации их поверхности. Все докладчики уделяли большое внимание межфазному взаимодействию в наполненных вулканизатах.

Обмен мнениями при обсуждении докладов и многочисленные дискуссии во время перерывов, несомненно, способствовали выработке общей точки зрения по ряду спорных вопросов. Нельзя не отметить большее единодушие участников в подходах к изучению структуры и свойств резин по сравнению с предыдущими конференциями, и особенно с «Rubber-69». Можно надеяться, что «Rubber-84» будет способствовать повышению научного уровня работ в области физики и механики резин. Другим важным итогом является демонстрация существенных достижений отечественной науки в рассматриваемой области.

Евстратов В. Ф., Присс Л. С., Анфимова Э. А.