

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ

Мирошников Ю. П., Камынина О. В.

На примере четырех пар эластомеров исследовано влияние вязкости, эластичности, химической природы компонентов, а также условий смешения на тип фазовой структуры и степень дисперсности ненаполненных эластомер-эластомерных композиций. По сравнению со смесями пластик — пластик исследованные системы характеризуются меньшим разнообразием фазовых структур. Наблюдали два основных типа дисперсии — капельно-волокнистый и слоистый. Формирование фазовой морфологии определяется соотношением вязкоупругих характеристик смешиваемых компонентов. Форма частиц дисперской фазы и их дисперсность зависит от условий смешения и переработки.

Увеличивающаяся доля резин на основе смесей каучуков в производстве шин и резинотехнических изделий свидетельствует об усилении интереса ученых и технологов к разработке новых прогрессивных комбинаций каучуков. Тем не менее поиск новых составов, подбор компонентов для смесей полимеров ведется до сих пор в основном на базе суммы знаний и рекомендаций, накопленных технологами в течение многолетней практики использования подобных систем. При составлении композиций основное внимание уделяется, как правило, свойствам исходных компонентов и их содержанию в смеси. При этом не всегда прогнозируется фазовая структура, формирующаяся на стадии смешения полимеров друг с другом и другими компонентами резин, а также в течение следующих за смешением процессов, включая выдержку и хранение смесей. Такое невнимание к фазовой структуре смесей эластомеров основано, по крайней мере частично, на хорошо известных данных [1] о слабом влиянии степени дисперсности на прочностные свойства резин на основе смесей каучуков. Однако прочностные свойства не являются единственными параметрами, определяющими поведение резин в сложных условиях эксплуатации, а степень дисперсности лишь частично характеризует морфологию смесей полимеров.

В связи со сказанным цель настоящей работы — изучение влияния вязкоупругих свойств компонентов, их химической природы, а также условий переработки на степень дисперсности и морфологию смесей каучуков.

Исследовали промышленные полимеры — хлорированный ПЭ (ХПЭ), содержащий 38,5% хлора, низкомолекулярный полизобутилен ПИБ-20, линейный уретановый каучук СКУ-8, бутадиен-метилстирольный эластомер СКМС-30АРК и бутилкаучук БК-1675Т. Во всех четырех смесях ХПЭ : ПИБ-20, ХПЭ : СКУ-8, ХПЭ : СКМС-30 и ХПЭ : БК соотношение компонентов составляло 70 : 30, т. е. ХПЭ всегда являлся дисперсионной средой. Выбор каучуков осуществляли таким образом, чтобы соотношение величин вязкости $\mu = \eta_2 / \eta_{\text{ХПЭ}}$ и первой разности нормальных напряжений $\psi = N_2 / N_{\text{ХПЭ}}$ (η_2 и N_2 — соответственно эффективная вязкость и первая разность нормальных напряжений полимера дисперской фазы) в смесях изменялись в возможно более широком интервале. Немаловажными критериями выбора являлись также различие полимеров дисперской фазы по химической природе и хороший их контраст с матрицей при электронно-микроскопическом анализе.

Измерение реологических свойств и нормальных напряжений осуществляли при 100° с использованием капиллярного вискозиметра МВ-2, снабженного двумя капиллярами с плоским входом диаметром 3,25 и длиной 9,7 и 39,3 мм. В расчеты вводили поправки по Бэгли и Рабиновичу. Использованный диапазон напряжений и скоростей сдвига позволил получить кривые $\lg t - \lg \dot{\gamma}$ в области аномально вязкого течения. Эти зависимости для изученных эластомеров были приблизительно эквидистантными.

Значения первой разности нормальных напряжений рассчитывали по величине разбухания отожженных экструдатов (после экструзии через капилляр длиной 39,3 мм) с использованием формулы Таннера [2]

$$N = 2(\tau_R) \left[2 \left(\frac{d_i}{d_k} \right)^6 - 2 \right]^{1/2},$$

где τ_R — напряжение сдвига на стенке капилляра; d_i и d_k — соответственно диаметры отожженного экструдата и капилляра. Измерить этим способом нормальные напряжения для ПИБ-20 оказалось невозможным из-за низкой вязкости полимера. Однако учитывая его низкую ММ, можно полагать, что этот полимер имеет наименьшие значения N по сравнению с другими исследованными полимерами.

На основании зависимостей $\tau_R(\dot{\gamma}_R)$ и $N(\dot{\gamma}_R)$ рассчитывали отношения значений вязкости μ и нормальных напряжений ψ фаз при скорости сдвига $\dot{\gamma}=1,6 \text{ c}^{-1}$, близкой к скорости сдвига при смещении полимеров на микровальцах (таблица).

Формирование фазовой структуры смесей каучуков осуществляли тремя способами. Первый из них заключался в смещении полимеров на микровальцах с электробогревом при 100° в течение 15 мин. Второй способ состоял в экструзии полученных на вальцах композиций через капилляр вискозиметра длиной 39,3 мм при 100° и $\tau_R=1,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$ с последующей быстрой фиксацией фазовой структуры путем охлаждения в смеси спирта с сухим льдом. Третий способ получения образцов заключался в отжиге полученных предыдущим способом экструдатов при 90° в течение 5 ч.

Препарирование образцов, охлажденных жидким азотом, осуществляли с помощью ультратомата фирмы LKB. Ультратонкие срезы с экструдатов готовили, как правило, в направлении вдоль их продольной оси на расстоянии от поверхности, равном $1/3$ радиуса экструдата. Смеси, полученные на вальцах, микротомировали в направлениях вдоль и поперек ориентации. Ввиду относительно слабого контраста между фазами в смесях ХПЭ : СКМС-30 их подвергали контрастированию в парах OsO_4 . Дисперсную структуру смесей эластомеров анализировали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа «Tesla BS-242E». Для построения каждой кривой распределения [3] анализировали не менее 350–400 частиц дисперсной фазы с нескольких срезов одного и того же образца.

Результаты анализа микроструктуры свидетельствуют о заметном влиянии вязкоупругих свойств полимеров и условий получения на морфологию смесей каучуков. Иллюстрацией этого вывода могут служить микрофотографии срезов наиболее типичных фазовых структур в исследованных композициях (рис. 1). Здесь в горизонтальных рядах меняется способ получения смесей (вальцы, экструзия, отжиг), а вертикальные ряды характеризуют влияние μ , ψ и интенсивности взаимодействия полимеров на границе раздела фаз (меняется второй компонент смесей). В самом нижнем горизонтальном ряду приведены микрофотографии поперечных срезов с экструдатов ХПЭ : ПИБ-20 (*н*), ХПЭ : СКУ-8 (*о*) и ХПЭ : БК (*п*), полученных экструзией с последующей быстрой фиксацией структуры охлаждением.

Анализ микроснимков говорит о существовании зависимости некоторых параметров морфологии смесей от способа их получения. Для композиций, полученных смещением на вальцах (рис. 1, *а*, *г*, *ж*, *к*), характерно формирование частиц неправильной формы. Экструзия этих смесей приводит к образованию анизометричных частиц различной формы и размера (*б*, *д*, *з*, *л*). Отжиг экструдатов сопровождается появлением частиц дисперсной фазы, близких по форме к сферическим (*в*, *е*, *и*, *м*). В процессе отжига экструдатов, как было показано в работах [3, 4], происходит самопроизвольное разрушение анизометричных частиц на более мелкие капли, которые способны, если учесть снижение вязкости системы при температуре отжига, под действием сил межфазного натяжения принять более или менее сферическую форму. Последнее характерно даже для смесей ХПЭ : ПИБ-20 (*а*—*в*), частицы которых имеют форму, близкую к пластинчатой (*б*, *и*).

Однако в процессе отжига разрушаются не все анизометричные частицы. К таким следует отнести, во-первых, относительно крупные волокна

Соотношения вязкостей μ и нормальных напряжений ψ фаз в смесях эластомеров ($\dot{\gamma}=1,6 \text{ c}^{-1}$)

Смесь	μ	ψ	Смесь	μ	ψ
ПИБ-20 : ЭПЭ	0,1	<1	СКМС-30 : ХПЭ	1,0	1,1
СКУ-8 : ХПЭ	0,3	2,7	БК : ХПЭ	2,1	4,1

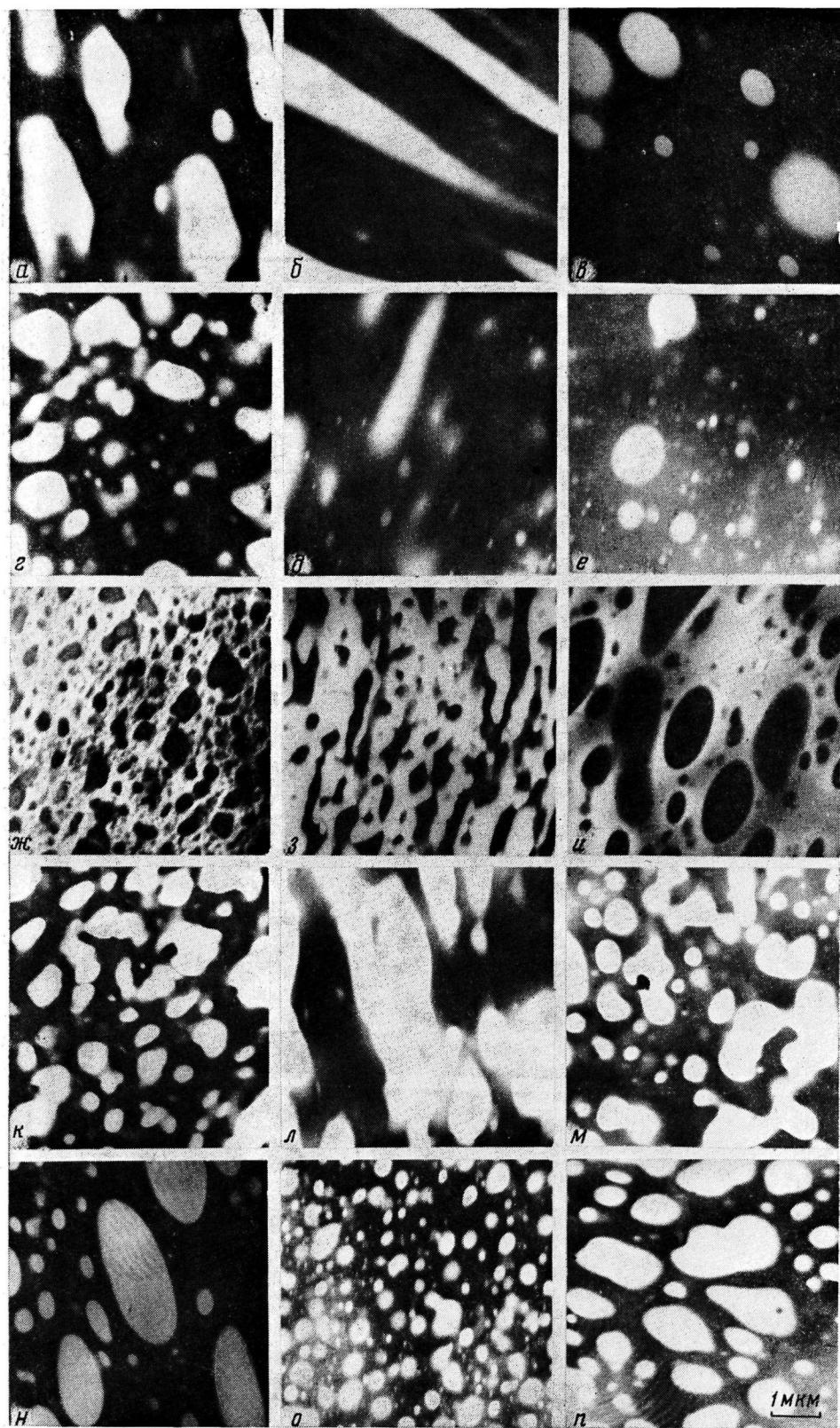


Рис. 1. Характерная фазовая структура смесей 30 : 70 ПИБ-20 : ХПЭ (*a*–*e*, *и*), СКУ-8 : ХПЭ (*е*–*е*, *о*), СКМС-30 : ХПЭ (*ж*–*и*), БК : ХПЭ (*к*–*м*, *и*), полученных на вальцах (*а*, *е*, *ж*, *к*), экструзией с фиксацией структуры охлаждением (*б*, *д*, *з*, *л*, *и*–*и*) и отжигом экструдатов (*е*, *и*, *и*, *м*). Ориентация срезов вдоль (*б*, *д*, *з*, *л*) и перпендикулярно (*и*–*и*) оси экструдатов

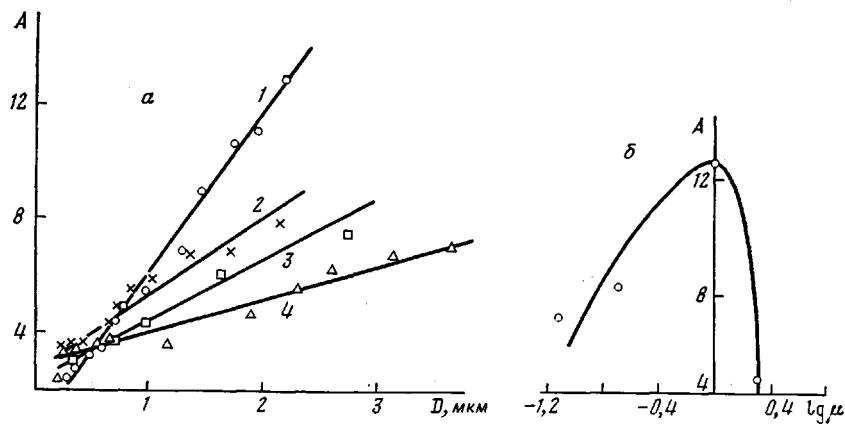


Рис. 2. Зависимость коэффициента асимметрии A частиц от их диаметра D (а) в смесях СММ-30 : ХПЭ (1), СММ-8 : ХПЭ (2), ПИБ-20 : ХПЭ (3), БК : ХПЭ (4) и от соотношения вязкостей фаз (б). Смеси получены экструзией при $\tau_R = 1,6 \cdot 10^5$ Па

большого диаметра, имеющие времена жизни, превышающие продолжительность отжига при данной температуре. Во-вторых, это частицы с не-большим (<3) отношением длины к диаметру, которые в принципе не могут самопроизвольно разрушиться [5] и в процессе отжига релаксируют, обретая сферическую форму.

Степень влияния вязкоупругих свойств компонентов на форму частиц дисперсной фазы различается для каждого из использованных способов получения смесей. В наименьшей мере влияние вязкости и эластичности компонентов проявляется для смесей, полученных на вальцах (рис. 1, а, г, ж, к). Экструзия сопровождается образованием вытянутых вдоль экструдатов частиц, близких по форме к пластинчатым в смеси ХПЭ : ПИБ-20 и круглого поперечного сечения в других смесях (б, д, з, л, н—п). Наиболее тонкие вытянутые частицы образуются в смеси ХПЭ – СММ-30 ($\mu \approx 1$, $\psi \approx 1$). В смеси ХПЭ : БК, отличающейся самыми большими значениями μ и ψ , образуются толстые, как бы слипшиеся между собой анизометричные частицы.

Легче судить о форме частиц, сравнивая продольные (рис. 1, а—м) и поперечные (н—п) срезы с соответствующими смесями. На рис. 1, н видны крупные частицы с круглым поперечным сечением (продольный срез на рис. 1, б).

Морфология отожженных смесей особенностей не имеет. Следует обратить внимание лишь на смесь ХПЭ : БК, отжиг которой в течение 5 ч при 90° не привел к полному разрушению крупных высоковязких (и поэтому более устойчивых) анизометричных частиц дисперсной фазы.

В целом формирование типов дисперсной структуры в смесях эластомеров согласуется с теорией Ваноуэна [6]. В смесях с более эластичной по сравнению с матрицей дисперсной фазой образуются капельно-волокнистые частицы. Слоисто-капельный тип дисперсий характерен для смесей ХПЭ : ПИБ-20, в которых эластичность матрицы выше эластичности дисперсной фазы (таблица).

Приведенные микрофотографии позволяют отметить, что продольные срезы с экструдатов с зафиксированной структурой содержат как деформированные, так и малодеформированные частицы дисперсной фазы (рис. 1, з). Известно, что жидккая частица сохраняет в процессе течения сферическую форму, если силы межфазного напряжения превосходят действующие на нее силы сдвига, генерируемые потоком. Напряжения сдвига в поперечном сечении капилляра меняются от нуля в центре потока до определенной при данных условиях максимальной величины на стенке капилляра. Поэтому при прочих равных условиях увеличение размера капли сопровождается увеличением действующего на нее локального напряжения сдвига. Следствием этого должно явиться возрастание анизометричности частиц дисперсной фазы с увеличением их начального размера.

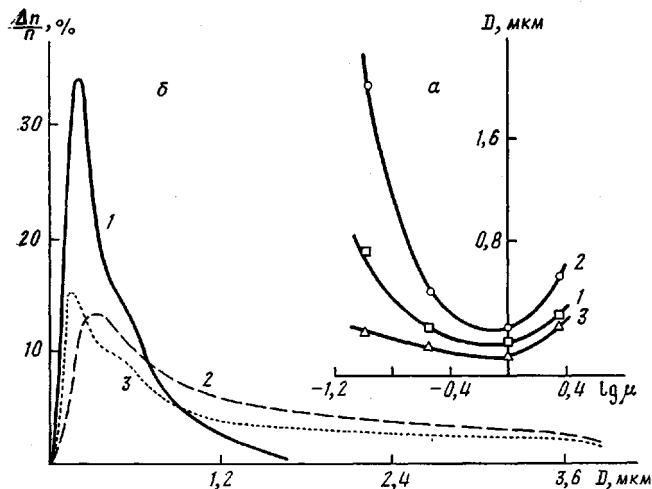


Рис. 3. Зависимость диаметра частиц дисперсной фазы от соотношения вязкостей фаз (а) и кривые распределения частиц по размерам для смесей СКМС-30 : ХПЭ-30 : 70 (б). Смеси получены на вальцах (1), экструзией (2) и отжигом (3)

Количественная иллюстрация этого эффекта представлена на рис. 2, а. Коэффициент асимметрии частиц $A=L/B$ характеризовали отношением большой оси L деформированной капли к малой B . Начальный эквивалентный диаметр частицы рассчитывали исходя из измеренной площади деформированной капли в предположении неизменности объема частицы до и после деформации.

На рис. 2, а привлекает внимание различное положение кривых: зависимости $A(D)$ для смесей ХПЭ : ПИБ-20 и ХПЭ : БК выражены менее ярко, чем для двух других композиций. Видимо, анизометричность является функцией не только начального размера частиц, но и соотношения вязкоупругих параметров фаз μ и ψ . Значения A , взятые из рис. 2, а при $D=2$ мкм, были использованы для построения зависимости $A(\mu)$, изображенной на рис. 2, б. Представленные данные свидетельствуют о том, что наибольшая деформация частиц одного и того же объема при прочих равных условиях реализуется в том случае, когда вязкость дисперсной фазы примерно равна вязкости матрицы. Увеличение μ (повышение вязкости дисперсной фазы) приводит к резкому снижению анизометричности частиц вследствие того, что напряжения сдвига, развивающиеся в менее вязкой и менее эластичной матрице, не способны сильно деформировать более вязкую и более эластичную частицу за время пребывания последней в поле сдвиговых напряжений.

Труднее объяснить снижение коэффициента асимметрии при уменьшении вязкости дисперсной фазы в области $\mu < 1$ (левая ветвь кривой на рис. 2, б). Возможная причина этого эффекта может заключаться в следующем. В соответствии с теорией [6], достаточно большие частицы дисперсной фазы ($D > 1$ мкм), имеющей меньшую по сравнению с матрицей эластичность, в сдвиговых потоках растекаются, т. е. как бы размазываются. Таким образом, происходит двумерная деформация частицы вдоль линий тока, что, естественно, приводит к снижению анизометричности, определяемой на продольных срезах указанным способом. Подтверждением высказанного предположения могут служить микрофотографии срезов для смесей ХПЭ : ПИБ-20 (рис. 1, б, н), на которых видны частицы ПИБ-20 в форме полос.

В том случае, когда вязкость и эластичность матрицы и дисперсной фазы имеют близкие значения (смесь ХПЭ : СКМС-30), происходит, вероятно, механически гомогенная деформация среды и частиц [3, 4], благоприятствующая формированию длинных и тонких волокон дисперсной фазы (рис. 1, з).

Проанализированные данные (рис. 2, б) логически тесно связаны с результатами, представленными на рис. 3, а (диаметр частиц определяли по положению максимума на кривых распределения). В самом деле, первичным актом диспергирования независимо от типа смесительного оборудования является деформация частицы, т. е. образование анизометрических капель дисперсной фазы. Коэффициент асимметрии этих капель тем больше, чем ближе значения вязкостей и нормальных напряжений фаз. Следующим актом диспергирования является, видимо, разрушение анизометрических капель на более мелкие фрагменты. Поскольку увеличение анизометричности капель в целом должно означать уменьшение диаметра волокон, следует ожидать, что более тонкие волокна разрушаются на более мелкие фрагменты. Кривые на рис. 3, а, подтверждают эти выводы: независимо от способа приготовления смесей минимальный размер частиц дисперсной фазы соответствует значениям $\mu \approx 1$.

Анализируя влияние условий смешения на фазовую структуру смесей эластомеров, можно отметить следующие моменты. Кривые на рис. 3, а свидетельствуют о существовании такого влияния и тем большего, чем сильнее значения μ отличаются от единицы. В области исследованных значений μ наименьший размер частиц дисперсной фазы образуется в смесях, полученных отжигом экструдированных образцов (кривая 3). Самые грубые дисперсии характерны для экструдированных смесей эластомеров (кривая 2). По степени дисперсности смеси, полученные на горячих вальцах (кривая 1), близки композициям, полученным методом отжига.

Из данных рис. 3, а ясно, что экструзия приготовленных на вальцах полимерных эмульсий сопровождается снижением степени дисперсности композиций, причем тем в большей степени, чем сильнее значения μ отличаются от единицы. Причина этого эффекта ясна [3, 7]: капли дисперсной фазы коалесцируют во входовой зоне капилляра, причем зависимость эффективности коалесценции от величины μ описывается кривой с минимумом при $\mu \approx 0,3$ [3]. Таким образом, резкий рост размера частиц в области малых и больших значений μ обусловлен более эффективной коалесценцией частиц дисперсной фазы, вязкость которых значительно больше или значительно меньше вязкости матрицы.

Процессы коалесценции частиц дисперсной фазы следует, вероятно, считать статистическими. Однако можно ожидать, что во входовой зоне капилляра коалесценция более крупных частиц будет более эффективной. Следствием этого должно явиться заметное уширение кривых распределения, обусловленное обогащением системы большими частицами, что и наблюдается в действительности. Так, кривые зависимости полидисперсности (характеризуемой шириной кривых распределения на уровне 0,75) от соотношения вязкостей фаз для всех исследованных случаев оказались симбатными соответствующим кривым, приведенным на рис. 3, а.

Отжиг экструдатов сопровождается самопроизвольным разрушением анизометрических частиц по волновому механизму [3, 4, 8] с образованием капель значительно меньшего объема. Устойчивость волокнистой частицы заметно повышается с увеличением ее диаметра и вязкости. Поэтому вначале разрушаются самые тонкие волокна, причем спад их может произойти за короткий промежуток времени, прошедший, например, с момента выхода экструдата из капилляра до момента фиксации структуры смеси охлаждением. Однако самые крупные анизометрические частицы имеют такое время жизни, что не успевают разрушиться даже за время отжига при повышенных температурах.

Информация о фазовой структуре смесей полимеров далеко не исчерпывается приведенными выше данными. Адекватный анализ фазовой структуры, которая в конечном счете формирует физико-механические свойства дисперсной системы, должен включать также кривые распределения частиц по размерам. Для всех способов формирования морфологии смесей эластомеров получены кривые распределения характерной для полимерных эмульсий асимметричной формы с резкими спадами в области малых размеров частиц и более или менее длинными «хвостами» в области больших размеров. На рис. 3, б представлены кривые распределения

по размерам частиц СКМС-30 в смесях ХПЭ : СКМС-30=70 : 30, полученных смешением на вальцах (кривая 1), последующей экструзией (кривая 2) и отжигом (кривая 3). Судя по этим данным, крупные частицы, количество которых относительно невелико, слабо влияют на положение максимума. Однако нетрудно показать, что они вносят заметный вклад в величину среднего размера частиц. Следует полагать, что появление крупных частиц при определенных условиях переработки может привести к изменению механических свойств смеси.

Таким образом, различные механические и термические воздействия на полимерные дисперсные системы сопровождаются заметными изменениями их фазовой структуры. Сравнение изученных эластомерных смесей с системами пластик — пластик [3, 4] приводит к выводу об идентичности типов фазовых структур в обоих случаях. Однако вследствие, видимо, большей эластичности каучуков в смесях на их основе менее ярко, чем в смесях пластиков, представлены волокнистая и слоистая морфология. Зависимость $D(\mu)$, как и для систем пластик — пластик, описывается кривой с минимумом в области $\mu \approx 1$, несмотря на использование эластомеров различной химической природы. По-видимому, в отсутствие специфического взаимодействия на границе раздела фаз природа смешиемых полимеров оказывает на процессы диспергирования более слабое влияние, чем соотношение вязкостей фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Walters M. H., Keyte D. N. // Trans. Inst. Rubber Ind. 1962. V. 38. № 9. P. 40.
2. Tanner R. J. // J. Polymer Sci. A-2. 1970. V. 8. № 7. P. 2067.
3. Мирошников Ю. П., Гольман А. М., Кулезнев В. Н. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1120.
4. Мирошников Ю. П., Виллиамс Х. Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1594.
5. Mason S. G. // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 32. № 1. P. 172.
6. Vandoene H. // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 40. № 3. P. 448.
7. Цебренко М. В., Аблазова Т. И., Юдин А. В., Виноградов Г. В. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 1. С. 200.
8. Мирошников Ю. П., Каминский М. Л., Кулезнев В. Н. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1122.

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

Поступила в редакцию
11.III.1986

INFLUENCE OF CONDITIONS OF PROCESSING ON FORMATION OF THE PHASE STRUCTURE OF RUBBERS MIXTURES

Miroshnikov Yu. P., Kamynina O. V.

S u m m a r y

For four pairs of rubbers the influence of viscosity, elasticity, chemical nature of components and conditions of mixing on the type of the phase structure and degree of dispersity of filled rubber-rubber compositions has been studied. Such systems have less various phase structures than plastic-plastic mixtures. Two main types of dispersions are observed — drop-fiber and lamellar ones. Phase morphology depends mainly on the ratio of viscoelastic characteristics of mixed components. The shape of particles of dispersed phase and their dispersity depend on conditions of mixing and processing.