

УДК 541.64:536.7

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СШИВАНИЯ НА ПРОЦЕСС  
ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ НАТУРАЛЬНЫЙ  
КАУЧУК – *n*-ОКТАДЕКАН**

**Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М.,  
Санчес А., Бакеев Н. Ф.**

Изучен процесс набухания образцов НК в *n*-октадекане. Охлаждение полученных образцов ниже температуры кристаллизации *n*-октадекана позволяет получить лабильные твердые системы, для которых характерен процесс фазового разделения, идущий во времени. Кинетика этого процесса зависит от степени сшивания, а особенности фазового распада определяются молекулярной неоднородностью сетки, заложенной на стадии вулканизации НК.

Наличие сшитой фракции в пластикатах НК сильнейшим образом влияет на его свойства [1]. Такая фракция приводит к некоторому виду внутреннего фазового распада системы НК – *n*-октадекан (ОД), вследствие чего низкомолекулярный компонент перераспределяется между двумя существующими фазами, приобретающими различный состав. В результате такого фазового разделения обнаруживаются две температуры плавления низкомолекулярного компонента в матрице НК. Благодаря наличию сшитой фазы такие системы оказываются неустойчивыми во времени. Общее сшивание подобных систем фиксирует неоднородность исходной структуры, что специфически отражается на свойствах систем НК – нормальный углеводород. В настоящей работе изучено влияние степени сшивки вулканизатов НК на особенности их набухания в ОД и исследован процесс фазового разделения в таких системах.

Использовали пленки из сшитого НК толщиной 0,5 мм. Сшивающим агентом служила перекись дикумила (ПДК), которую вводили в пластицированный каучук в следующих соотношениях:

Ингредиенты	НК-1	НК-2	НК-3	НК-4	НК-5	НК-6
НК пластикат, вес. ч.	200	200	200	200	200	200
ПДК, вес. ч.	1	2	3	4	6	8

Смеси для вулканизации готовили на вальцах при  $70 \pm 5^\circ$ . Вулканизацию проводили при  $150^\circ$  в течение 50 мин. Сшитые образцы отмывали в ацетоне в течение 1 сут, затем сушили на воздухе при комнатной температуре.

Композиты на основе сшитого НК готовили набуханием образцов в расплаве ОД при  $50^\circ$  до равновесного состояния, которое достигается за 3 ч. Затем образцы охлаждали ниже температуры кристаллизации ОД, после очистки их поверхности определяли степень набухания весовым способом. Изменение концентрации ОД в образцах сшитого НК контролировали по отмыканию в гептане также после тщательной очистки поверхности образцов.

Калориметрические исследования проводили на термоанализаторе 1090 фирмы «Дюпон» с ДСК марки 910. Скорость нагревания 10 град/мин.

На рис. 1 представлена зависимость равновесного набухания  $\alpha$  НК от концентрации ПДК. Хорошо видно, что увеличение концентрации ПДК приводит к закономерному снижению равновесной степени набухания. Однако величина этого снижения не прямо пропорциональна концентрации сшивающего агента. Вначале добавление небольших количеств ПДК резко снижает  $\alpha$ , а в области больших концентраций ПДК это снижение невелико. Например, изменение концентрации ПДК от 1 до 2% снижает

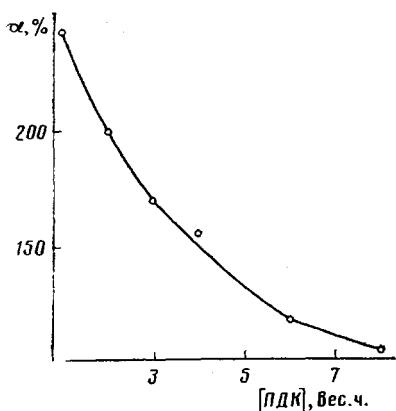


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость равновесной степени набухания от концентрации сшивющего агента (ПДК)

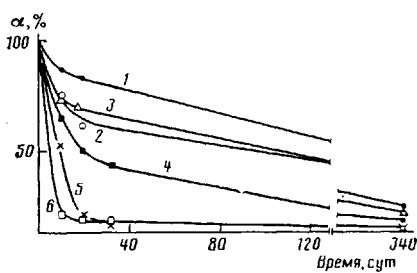


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые выпотевания ОД из образцов НК-1 (1), НК-2 (2), НК-3 (3), НК-4 (4), НК-5 (5) и НК-6 (6) с различной степенью сшивки (равновесная степень набухания принята за 100%)

$\alpha$  от 240 до 196 %, т. е. на 44 %, в то время как добавление ПДК от 6 до 8 % дает снижение  $\alpha$  всего лишь на 13 % (со 118 до 105 %).

Необходимо отметить, что исходные образцы НК-ОД содержат в 2–3 раза больше низкомолекулярного компонента, чем полимера, т. е. являются очень высоконаполненными композитами НК.

Полученные данные свидетельствуют о неоднородном характере сшивания НК. Возможно, что этот эффект связан с процессами, происходящими при смешении пластиков НК с ПДК. Поскольку пластикат содержит гель- и золь-фракции, равномерное распределение ПДК в его объеме оказывается затрудненным, в результате сшивания возникающей сеткой наследуется пространственная неоднородность пластика.

Рассмотрим некоторые свойства таких систем. Как было отмечено выше, равновесно набухшие при 50°С образцы извлекали из расплава ОД и резко охлаждали до комнатной температуры. В результате этого были получены твердые набухшие образцы НК, содержащие различные количества ОД, указанные на рис. 1. Как было отмечено ранее [1–3], такие системы оказываются нестабильными, в них начинается фазовое разделение, приводящее к выделению части ОД на поверхность образцов из их объема.

На рис. 2 представлены кривые, показывающие относительное понижение  $\alpha$  образцов НК-ОД от времени их хранения при комнатной температуре. Хорошо видно, что независимо от степени сшивания все образцы претерпевают фазовый распад, сопровождающийся выделением чистого ОД из объема образца. Кинетика такого распада зависит от степени сшивания образца. Чем выше степень сшивания, тем больше скорость выделения ОД из НК, хотя его исходное содержание уменьшается с ростом степени сшивания (рис. 1). Различие в скоростях может быть очень большим. Как видно на рис. 2, процесс выделения ОД из наименее сшитого образца НК-1 продолжается в течение 1 года и более, а в наиболее сшитом НК-6 – практически завершается через 10 сут. Интересно отметить, что независимо от степени сшивания и, следовательно, начальной концентрации ОД все полученные образцы «стремятся» во времени к одному и тому же составу ~10–20 % ОД.

Поскольку процесс фазового разделения в указанных системах растянут во времени, рассмотрим подробнее, что же происходит в них по мере приближения к равновесию. На рис. 3 приведены кривые плавления двух образцов НК-1 и НК-5, имеющих различную степень сшивания. Их испытывали через одинаковые промежутки времени после получения.

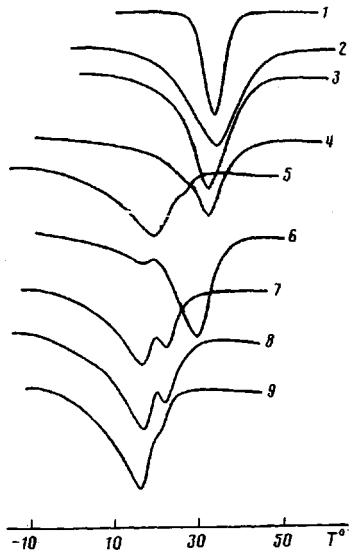


Рис. 3

Рис. 3. Калориметрические кривые плавления чистого ОД (1) и ОД в образцах НК-1 (2–5) и НК-5 (6–9) при концентрации углеводорода: 211 (2), 207 (3), 119 (4), 62 (5, 6), 25 (7, 8) и 24 вес.% (9)

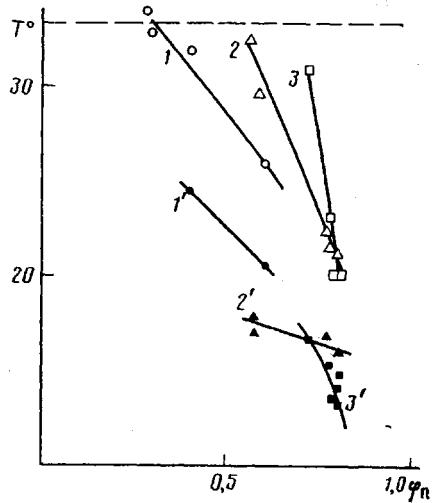


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость температуры плавления ОД в образцах НК-1 (1, 1'), НК-5 (2, 2') и НК-6 (3, 3') от состава смеси. Штриховая линия –  $T_{\text{пл}}$  чистого ОД

Концентрация ОД в таких образцах непрерывно уменьшается из-за процесса фазового разделения, кинетика которого показана на рис. 2.

Из представленных данных следует, что параллельно с выделением части ОД на поверхность (рис. 2) в объеме НК также идет процесс фазового разделения. Характер такого разделения заметно зависит от степени сшивания НК. Для НК-1 уменьшение концентрации ОД вначале приводит к снижению единственной температуры плавления. Затем, начиная с некоторой концентрации углеводорода, появляется низкотемпературное «плечо» (кривая 4). При дальнейшем старении образца происходит обращение кривой плавления: остается только низкотемпературный пик, имеющий высокотемпературное плечо (кривая 5).

Для НК-5 с более высокой степенью сшивания, все отмеченные особенности выражены значительно резче. Уже на первом этапе фазового распада имеются два четко выраженных пика, причем низкотемпературный по площади заметно меньше высокотемпературного. По мере старения происходит относительное перераспределение пиков плавления, в результате которого остается только низкотемпературный пик, имеющий высокотемпературное плечо. По мере удаления ОД из образцов во всех случаях абсолютные значения температур обоих пиков плавления постепенно снижаются.

Более наглядно процесс такого фазового распада для НК-1, НК-5 и НК-6 можно охарактеризовать с помощью рис. 4. На этом рисунке для каждого из образцов НК оба пика плавления ОД отложены в зависимости от общего состава системы. Видно, что во всех случаях система распадается на две фазы. С увеличением степени сшивания распад делается все более глубоким, поскольку значительно возрастает разность температур плавления в выделившихся фазах.

Такое внутреннее фазовое разделение не связано прямо с процессом выделения части ОД в окружающее пространство из объема НК. На рис. 5 представлена зависимость интегральных теплот плавления  $\Delta H$  октадекана от состава системы для НК-1 и НК-6. Хорошо видно, что в обоих случаях  $\Delta H$  снижается при уменьшении концентрации углеводорода. Из сопоставления рис. 2 и 5 следует, что для НК-1 это снижение сопровождается постепенным уменьшением объемной доли ОД. В то же время

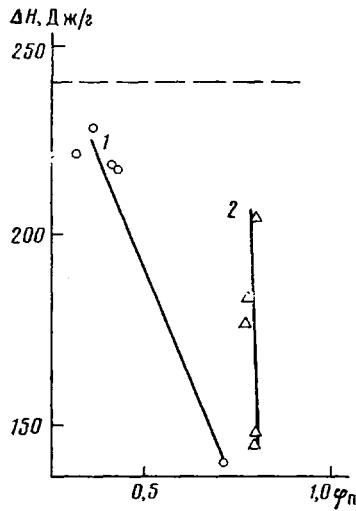


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость теплоты плавления ОД от состава смеси в образцах НК-1 (1) и НК-6 (2)

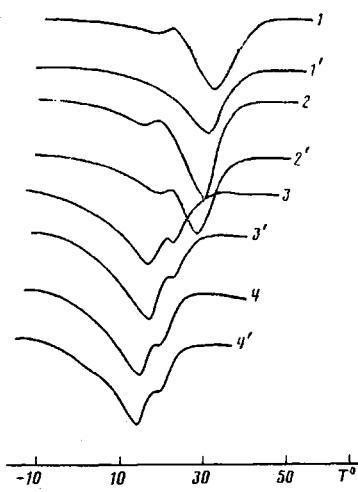


Рис. 6

Рис. 6. Калориметрические кривые первичного (1–4) и повторного плавления ОД ( $1'$ – $4'$ ) в образцах НК-3 ( $1, 1'$ ) и НК-6 ( $2, 2', 3, 3', 4, 4'$ ) при  $[ОД] = 114$  ( $1, 1'$ ),  $35$  ( $2, 2'$ ),  $24$  ( $3, 3'$ ) и  $22$  вес.% ( $4, 4'$ )

для НК-6  $\Delta H$  измеряли в том временном интервале, где общий состав системы практически не изменяется, и выделение ОД из образца чрезвычайно замедленно. Тем не менее, как следует из рис. 5, теплота плавления такой системы резко понижается практически при постоянном составе.

Возникает ряд вопросов. Чем объясняется различие в кинетике «выпотевания» ОД в зависимости от степени сшивания НК? Почему перераспределяются высокотемпературный и низкотемпературный пики плавления? С чем связана зависимость теплоты плавления от состава системы НК – ОД?

Для ответа на поставленные вопросы вернемся к рассмотрению процесса получения вулканизатов НК. Как уже отмечалось, наличие золь и гель-фракций в исходном пластикате предопределяет структурную неоднородность получаемых вулканизатов. Сшивание фиксирует эту неоднородность, и конечные вулканизаты можно рассматривать как неоднородные сплошные системы, построенные из областей с большей и меньшей степенью сшивания. Относительные количества слабо и сильно сшитых областей определяются, очевидно, концентрацией введенного сшивающего агента.

Если достигший равновесного набухания образец НК резко охладить, в его объеме выделятся в отдельную фазу кристаллы углеводорода, а объем системы останется практически без изменений. Как уже отмечалось, растянутая каучуковая сетка, из которой выделился набухающий агент, находится в неравновесном состоянии и начинает оказывать давление на твердую фазу ОД. Результатом действия этой силы и является процесс миграции низкомолекулярного компонента из объема образца и его кристаллизация на поверхности уже в ненапряженном состоянии.

Как видно из рис. 2, чем выше степень сшивания, тем, видимо, большее напряжение матрицы запасает при набухании, что и определяет высокую скорость миграции ОД из НК. С увеличением степени сшивания скорость миграции постепенно возрастает, и система во всех случаях релаксирует, стремясь достичь некоторых равновесных условий, при которых находящийся в объеме образца низкомолекулярный компонент не будет испытывать действия напряжения со стороны полимерной матрицы.

В то же время параллельно с выделением ОД и объема НК идет внут-

реннее фазовое разделение системы, связанное с перераспределением ОД между двумя молекулярными сетками НК, имеющими различную степень сшивания.

Анализ термограмм, представленных на рис. 3, свидетельствует о том, что из образцов НК мигрирует только та часть углеводорода, которая находится в условиях старения в твердом состоянии. Действительно, как для сильно, так и слабо спищих образцов НК во времени уменьшается площадь высокотемпературного пика плавления, тогда как низкотемпературный пик изменяется мало. В конце концов в образце остается только низкотемпературная фаза ОД (рис. 3, кривые 5, 9). Другими словами, из объема НК удаляется только та часть ОД, которая при температуре хранения образца находится в твердом состоянии. Действительно, из анализа кривых плавления на рис. 3 следует, что температура плавления высокотемпературной фазы выше комнатной (температуры хранения), а низкотемпературной — соответственно ниже.

Эти данные подтверждают предложенный выше механизм миграции ОД из объема НК: только твердая фаза ОД, т. е. та его часть, у которой температура плавления выше комнатной, испытывает действие напряжения и по этой причине мигрирует из объема НК. Та часть углеводорода, температура плавления которой ниже комнатной, находится в жидким состоянии, т. е. растворена в фазе НК, и, следовательно, не напряжена. Для жидкой части ОД нет никаких причин мигрировать из объема НК, так как она не участвует в процессе фазового разделения.

Оказывается, что чем выше валовая степень сшивания НК, тем ярче выявляется неоднородность возникающей сетки. На это указывает как лучшее разрешение пиков плавления существующих в различных сетках фаз ОД, так и все возрастающая с увеличением степени сшивания разность их температур плавления (рис. 4).

Ярко выраженная молекулярная неоднородность сетки высокоспищих образцов НК выявляется при переплавке образцов, прошедших один цикл плавление — кристаллизация. Как было указано в работе [1], такая переплавка приводит к гомогенизации образца, в результате которой прошедший фазовый распад нивелируется, и при повторном плавлении наблюдается только одна температура плавления.

Оказывается, что при переплавке высокоспищих образцов такая гомогенизация в полной мере не происходит. Как видно из рис. 6, образец НК-3 при переплавке дает один пик плавления, свидетельствующий о гомогенизации системы. Этот эффект объясняется тем, что образующийся при переплавке жидкий ОД вновь растворяется в НК. При малых степенях сшивания образуется редкая слабая сетка, ее набухание приводит к образованию достаточно однородной структуры, которая фиксируется при повторном охлаждении и показывает затем одну температуру плавления. Эта температура имеет промежуточное значение между температурами плавления в первом цикле нагревания и соответствует новому составу образовавшейся при переплавке гомогенной системы.

Более сложная картина наблюдается при переплавке высокоспищих образцов. На рис. 6 представлены кривые первого и повторного плавления для набухших образцов НК, имеющих наиболее высокую степень сшивания (НК-6). На этом рисунке приведены данные, полученные для трех концентраций ОД: 35, 24 и 22 вес. %. При больших концентрациях, когда большая часть ОД при комнатной температуре находится в твердом состоянии, переплавка несколько выравнивает площади пиков и сближает их температуры плавления, т. е. имеет место некоторый эффект гомогенизации системы, хотя из-за высокой неоднородности сетки неидущий до конца.

Аналогичный эффект наблюдается и при таких концентрациях, когда большая часть ОД находится при комнатной температуре в жидким состоянии (рис. 6, кривые 3 и 3'). И в этом случае происходит взаимное сближение пиков, т. е. имеет место некоторая гомогенизация системы.

И наконец, рассмотрим поведение систем, содержащих наименьшие количества ОД, т. е. область таких составов, когда его температура плав-

ления заведомо ниже комнатной. Отсутствие твердого ОД при температуре хранения означает окончание процесса выпотевания углеводородной фазы из объема НК под действием упругих напряжений. Очевидно, что эта часть ОД не должна мигрировать из объема НК, но она может эффективно перераспределиться между его областями, имеющими различную степень сшивания, выравнивая химический потенциал в такой неоднородной системе.

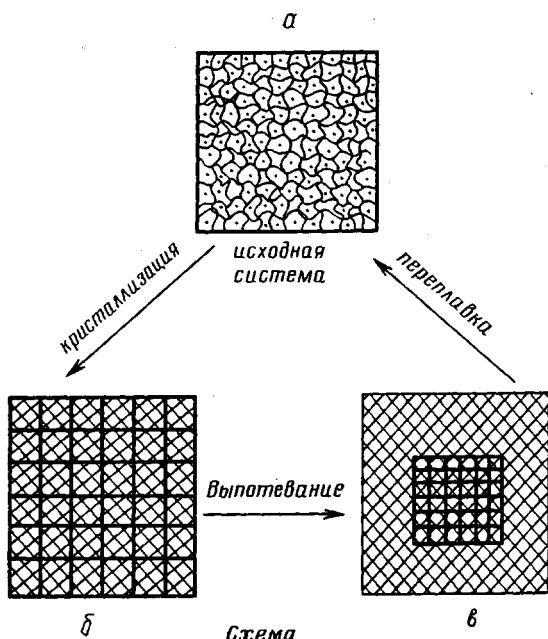
Как видно на рис. 6 (кривые 4 и 4'), в данном случае обнаруживаются два пика плавления, которые практически точно воспроизводятся при переплавке. Эффект гомогенизации почти не выражен, что свидетельствует о близости системы с таким составом к равновесию. Другими словами, если наличие твердой фазы в НК принципиально неравновесно, растворенный жидкий ОД, несмотря на его неравномерное распределение между областями, имеющими различную плотность сшивания, находится в равновесии с неоднородной каучуковой матрицей.

Ранее [1] резкое падение теплоты плавления ОД в каучуковой матрице было объяснено двумя причинами: увеличением дисперсности фазы ОД и(или) исключением из процесса кристаллизации части ОД по кинетическим или стерическим причинам. В последнем случае истинная теплота плавления закристаллизованного ОД может не измениться и быть равной теплоте плавления свободного ОД.

Данные, представленные на рис. 5, позволяют рассматривать в качестве главной причины понижения  $\Delta H$  происходящее во времени увеличение дисперсности ОД в матрице НК. Действительно, как следует из представленных данных, в такой подвижной и проницаемой системе как НК во времени происходит достаточно интенсивная миграция ОД. Если бы часть низкомолекулярного компонента испытывала стерические или кинетические затруднения при образовании отдельной фазы, то во времени теплота плавления ОД в матрице НК должна была бы возрастать благодаря диффузионным процессам, приводящим к слиянию микрофаз низкомолекулярного компонента. Вместо этого во времени наблюдается уменьшение теплоты плавления. Особенно ярко этот процесс выражен для высокосшитых образцов. Как видно из рис. 5, в случае НК-б процесс уменьшения  $\Delta H$  идет во времени практически при неизменном составе системы. Следовательно, можно полагать, что во времени в образцах НК происходит диспергирование фазы ОД.

Такого рода самопроизвольное диспергирование, приводящее к увеличению межфазной поверхности, в первом приближении можно представить себе следующим образом. В первый момент времени процесс фазового разделения, происходящий при охлаждении исходного набухшего образца (схема, а) и последующая кристаллизация низкомолекулярного компонента фиксируют двухфазную систему с относительно большими кристаллитами, находящимися в напряженной, деформированной матрице НК (схема, б). Процесс выпотевания приводит к выделению основной части ОД на поверхность образца. Сетка НК релаксирует, сжимается, вытесняя часть углеводорода на поверхность, и, видимо, благодаря афинности деформации, уменьшает объем ячеек, в которых находятся остающиеся кристаллы ОД (схема, в). Другими словами, в данном случае напряженная сетка совершає работу против поверхностных сил ОД и диспергирует его кристаллическую структуру. Хотя увеличение удельной поверхности ОД, остающегося в объеме НК, термодинамически невыгодно, процесс тем не менее идет самопроизвольно, так как при этом падает напряжение в системе, а основная часть ОД, выделившаяся на поверхность образца, оказывается ненапряженной и кристаллизуется, давая минимально возможную в данных условиях дисперсность кристаллов. Вероятно, что общая дисперсность ОД, представленная как сумма поверхностей фаз внутри и на поверхности НК, не изменяется или даже уменьшается по сравнению с исходным образцом, не претерпевшим процесса выпотевания. Очевидно, что при этом должна падать теплота плавления ОД, остающегося в объеме НК.

Аналогичная, хотя и более сложная картина, наблюдается, видимо,



и при перераспределении ОД между двумя сетками с различной плотностью спивок в объеме одного образца.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что степень спшивания существенно влияет на характер фазового разделения в системе НК – ОД. Чем выше степень спшивания, тем больше неоднородность возникающей сетки и тем быстрее идет процесс фазового разделения, обусловленный упругими напряжениями, запасенными НК в процессе набухания.

Авторы выражают искреннюю признательность Л. И. Дащевскому за предоставление образцов НК.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Санчес А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9.
2. На С. Х., Томас А. Г. // Препринты междунар. конф. по каучуку и резине. Киев, 1978. Докл. А42.
3. Nah S. H., Thomas // Rubber Chem. and Technol. 1981. V. 54. № 2. P. 255.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
28.IV.1987

#### INFLUENCE OF THE DEGREE OF CROSSLINKING ON THE PHASE SEPARATION IN THE NATURAL RUBBER – *n*-OCTADECANE SYSTEM

Volynskii A. L., Grokhovskaya T. Ye., Lukovkin G. M.,  
Sanches A., Bakeev N. F.

#### Summary

Swelling of NR samples in *n*-octadecane has been studied. Cooling of obtained samples below the crystallization temperature of *n*-octadecane permits to prepare the labile solid systems characterized by the phase separation proceeding in time. Kinetics of this process depends on the degree of crosslinking, while the features of the phase decay are related with molecular heterogeneity of the network formed on the stage of vulcanization of NR.