

УДК 541.64:532.72

**О МЕХАНИЗМЕ МИГРАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО  
КОМПОНЕНТА В СИСТЕМЕ ВУЛКАНИЗАТ НАТУРАЛЬНОГО  
КАУЧУКА — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ УГЛЕВОДОРОД**

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

Изучен процесс миграции кристаллического низкомолекулярного углеводорода из объема вулканизатов НК. Полагают, что механизм этого явления заключается в плавлении кристаллической фазы низкомолекулярного углеводорода под действием механических напряжений, запасенных каучуковой матрицей, диффузией его через каучуковую фазу на поверхность с повторной кристаллизацией в ненапряженном состоянии.

Ранее было показано [1], что системы НК — низкомолекулярный углеводород имеют ряд особенностей, проявляющихся когда температура понижается ниже температуры плавления углеводорода. В этом случае образуется твердая система, которая оказывается нестабильной и продолжает расслаиваться в течение длительных промежутков времени. Благодаря структурной неоднородности сетки НК происходит сложный процесс перераспределения низкомолекулярного компонента внутри образца, а также выделение значительной его части из объема [1]. Настоящая работа посвящена выяснению механизма миграции низкомолекулярного компонента в таких системах, поскольку именно этот процесс определяет их переход в равновесное состояние.

В работе использовали пленки из спитого НК толщиной 0,5 мм. Сшивющим агентом служила перекись дикумила (ПДК), которую вводили в пластицированный НК в следующих соотношениях: образец НК-1 — на 200 вес. ч. каучука 1 вес. ч. ПДК, образец НК-6 — на 200 вес. ч. каучука 8 вес. ч. ПДК. Смеси для вулканизации готовили на вальцах при  $70 \pm 5^\circ$ . Вулканизацию проводили при  $150^\circ$  в течение 50 мин. Сшитые пленки отмывали в ацетоне в течение 1 сут, затем сушили на воздухе при комнатной температуре.

Композиты НК — н-углеводород готовили набуханием образцов каучука в расплаве углеводородов (*n*-октадекана (ОД) с  $T_{пл}=28,2^\circ$  и *n*-декозана (ДОК) с  $T_{пл}=44^\circ$ ) при  $50^\circ$  до равновесия либо в свободном состоянии, либо в зажимах растягивающего устройства. Затем образцы охлаждали ниже температуры кристаллизации углеводорода и после очистки поверхности определяли степень набухания взвешенным способом. Степень набухания определяли как  $\alpha = (P_n - P_i)/P_i$ , где  $P_n$  — вес набухшего образца,  $P_i$  — вес исходного образца. В зависимости от степени сшивания НК равновесная степень набухания составляла от 250 до 100%. Изменение во времени концентрации углеводорода в пленках спитого НК контролировали по отмывке в гептане, также после тщательной очистки выделившегося на поверхность углеводорода.

Деформацию набухшего или исходного НК проводили с помощью ручных пневматических зажимов. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаточек с рабочей частью длиной 10 и шириной 4,2 мм.

Широкоугловые рентгенограммы получали на установке УРС-55 при комнатной температуре, излучение  $Cu K\alpha$ . Расстояние образец — пленка 40 мм, экспозиция 30—60 мин.

На рис. 1 представлены зависимости относительного понижения веса двух образцов НК, набухших до равновесия при  $50^\circ$  в (ОД) и охлажденных до комнатной температуры ( $21-23^\circ$ ). Хорошо видно, что в таких системах во времени происходит выделение ОД из объема образцов и скорость этого процесса зависит от степени сшивания НК. Чем выше сте-

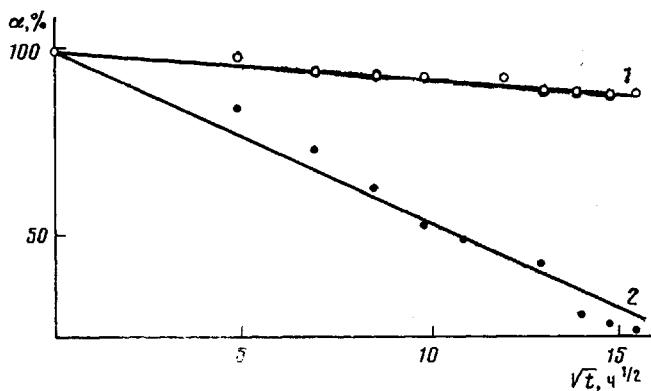


Рис. 1. Кинетика выпотевания ОД из образцов НК-1 (1) и НК-6 (2). Равновесная степень набухания принята за 100%.  $\alpha = 243$  (для НК-1) и 105% (для НК-6)

шень спивания, тем выше скорость миграции низкомолекулярного компонента.

Другой важной особенностью полученных данных является то обстоятельство, что уменьшение веса набухших образцов пропорционально корню квадратному из времени. Удовлетворительное соответствие экспериментальных данных этой закономерности позволяет вслед за авторами работ [2, 3] предположить, что рассматриваемый процесс, по-видимому, определяется термодинамической диффузией, т. е. удаление ОД из объема набухшего образца связано с диффузионным потоком через его границу.

Однако ранее было показано, что процесс выпотевания ОД из образца связан с его твердой, кристаллической фазой, т. е. удаляется из объема образца именно та часть низкомолекулярного компонента, которая при температуре эксперимента находится ниже температуры плавления. Это и понятно, только твердая часть  $\alpha$ -октадекана может в объеме образца испытывать напряжения, и поэтому находиться в неравновесном состоянии. Более того, процесс выпотевания прекращается после того, как твердая часть ОД выделится в окружающее пространство.

Возникает вопрос, как твердый низкомолекулярный углеводород, образующий отдельную кристаллическую фазу в объеме образца, может выделиться на его поверхность по законам диффузии? Диффузионный вид транспорта исключает возможность фазового потока, как это имеет место при вязком течении, и тем не менее осуществляется в рассматриваемой нами системе за счет убывания из образца низкомолекулярного компонента, находящегося по данным ДСК и рентгеноструктурного анализа в отдельной кристаллической фазе.

Для устранения данного кажущегося противоречия рассмотрим подробнее структуру таких систем. В этой связи важно понять, выделяется ли НК в такой системе в отдельную фазу или он молекулярно диспергирован в кристаллической фазе ОД, как это предполагается в работах [4, 5]. Рентгеноструктурное исследование подобных систем [6] дает информацию о кристаллической структуре ОД, в то время как аморфный каучук указанным методом не идентифицируется. Однако, хорошо известно, что при растяжении НК легко кристаллизуется при комнатной температуре. Это позволяет обнаружить его кристаллическую фазу с помощью рентгеноструктурного анализа.

На рис. 2, а представлена рентгенограмма образца НК-1, растянутого на 500%. Хорошо видна кристаллическая структура ориентированного каучука. Если же растянутый каучук, рентгенограмма которого представлена на рис. 2, а, привести в контакт с набухающим агентом (гептаном), он полностью аморфизуется и дает при исследовании только аморфное гало (рис. 2, б). Необходимо отметить, что этот переход полностью обратим: можно многократно проводить набухание растянутого образца НК и его высушивание, и каждый раз удаление жидкости из образца будет

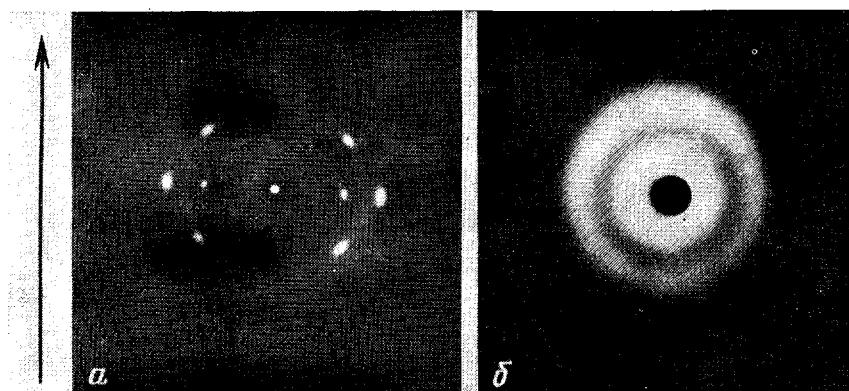


Рис. 2. Рентгенограммы образца НК, растянутого на 500% (а) и того же образца, набухшего в гептане (б). Здесь и на рис. 3 и 4 стрелкой показано направление растяжения

сопровождаться появлением кристаллической фазы НК, а его набухание — аморфизацией.

Из данного эксперимента следует, во-первых, что низкомолекулярный растворитель (гептан) полностью подавляет способность НК кристаллизоваться при растяжении. Это означает, что растянутый набухший каучук, как и изотропный, образует истинный раствор и является однофазной системой. Во-вторых, полученный результат позволяет предположить сходство процессов фазового разделения, которые имеют место для изотропных и деформированных систем НК — низкомолекулярный углеводород.

На рис. 3, а, б приведены рентгенограммы систем НК — ОД и НК — ДОК, полученных набуханием образцов НК в расплавах соответствующих углеводородов при 50° с последующим охлаждением до комнатной температуры. Хорошо видно, что кристаллизация низкомолекулярных углеводородов в матрице НК приводит к образованию достаточно мелких кристаллов, хаотически ориентированных в пространстве. Представленные рентгенограммы не дают информации о НК в этой системе, так как последний в недеформированном состоянии является аморфным веществом, что не позволяет выявить его структуру на фоне интенсивных рефлексов кристаллической структуры низкомолекулярного углеводорода.

Изменим условия эксперимента. Проведем набухание растянутого образца НК в расплавах соответствующих углеводородов. Охладим набухшие образцы до комнатной температуры, зафиксировав их размеры, т. е. проведем кристаллизацию в ориентированной полимерной матрице. Рентгенограммы полученных таким способом образцов представлены на рис. 3, в, г. Хорошо видно, что в данном случае удается получить двойные ориентированные структуры. Действительно, как углеводород, так и НК в этом случае дают отдельные ориентированные фазы. Особенности ориентированной кристаллизации низкомолекулярного компонента в таких системах были рассмотрены и обсуждены ранее [6]. Здесь обратим главное внимание на появление на рентгенограммах хорошо разрешенных рефлексов закристаллизовавшегося ориентированного каучука.

Полученный результат означает, что как при испарении летучего растворителя (рис. 2, а, б), так и при кристаллизации набухающего агента, НК выделяется в отдельную фазу. Другими словами, при кристаллизации низкомолекулярного углеводорода в объеме каучука идет процесс фазового разделения с образованием достаточно мелких кристаллов, находящихся в ячейках каучуковой матрицы, также выделившейся в отдельную фазу, а не диспергирование каучука в виде отдельных макромолекул в кристаллической фазе углеводорода.

Очень важные результаты были получены при деформировании изотропных образцов НК, содержащих кристаллический углеводород (рис. 3, а, б), на воздухе при комнатной температуре. Оказалось

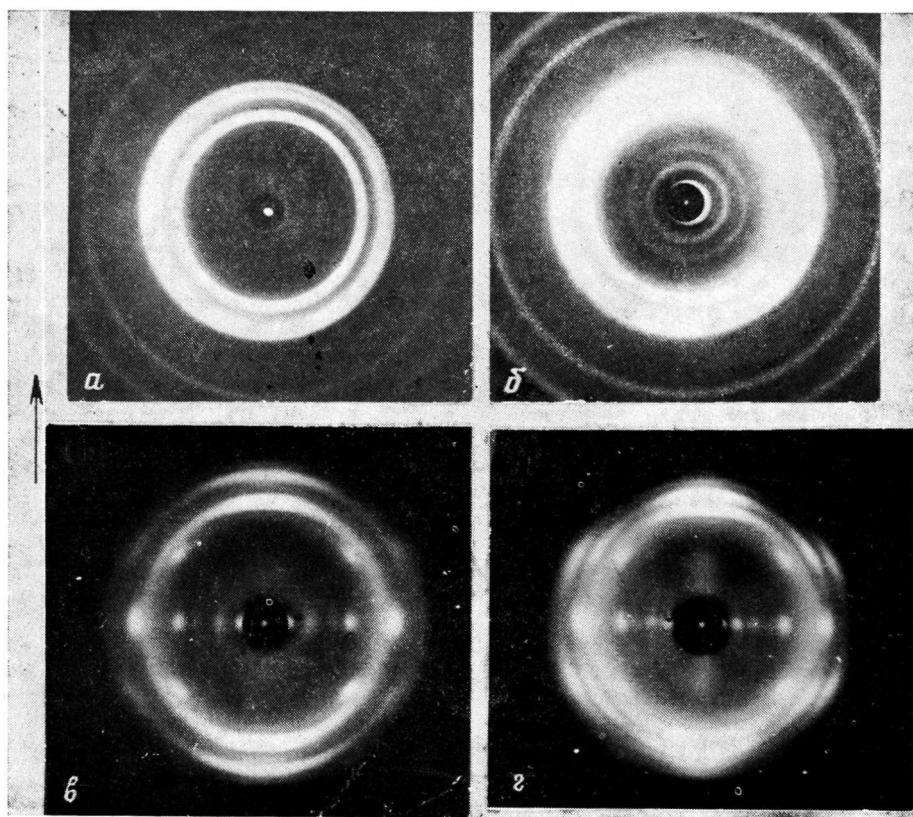


Рис. 3. Рентгенограммы композиций НК с 200% ОД (а), 170% ДОК (б), 100% ОД (в) и 90% ДОК (г), полученных набуханием в углеводороде изотропного (а, б) и предварительно ориентированного НК (в, г)

(рис. 4, а, б), что в этом случае системы, содержащие ОД и ДОК, ведут себя по-разному. На рентгенограммах в обоих случаях хорошо различимы рефлексы от кристаллической решетки ориентированного НК, выделившегося в отдельную фазу. В то же время при растяжении образца НК, содержащего ОД, происходит ориентация кристаллитов углеводорода, в результате чего на экваторе рентгенограммы появляются характерные точечные рефлексы, свидетельствующие об ориентации кристаллических слоев углеводорода вдоль оси растяжения (рис. 4, а). При растяжении образцов НК, содержащих ОД, возникает двойная ориентированная кристаллическая структура, аналогичная той, которая была получена при кристаллизации ОД в ориентированной каучуковой матрице (рис. 3, в), но несколько менее совершенная.

В то же время образец НК, содержащий ДОК, не показывает ориентации углеводорода, хотя каучуковая матрица в результате растяжения оказывается достаточно ориентированной и показывает рефлексы, характерные для кристаллической структуры НК (рис. 4, б).

Полученный результат можно объяснить, предположив, что в процессе растяжения образца НК, содержащего ОД, происходит рекристаллизация углеводорода. Под действием приложенного напряжения ОД плавится, а затем вновь кристаллизуется уже в ориентированном каучуке, в результате чего возникает двойная ориентированная структура, аналогичная той, что образуется при прямой кристаллизации ОД в ориентированном НК (рис. 3, в). В случае ДОК переплавка затруднена, поскольку его температура плавления существенно выше, чем у ОД. Вследствие этого растяжение образцов НК – ДОК при комнатной температуре (21°) не приводит к образованию двойной ориентированной структуры. Если это так, то приблизив температуру вытяжки к температуре плавления ДОК, можно ожидать, что и в данном случае удастся осуществить его

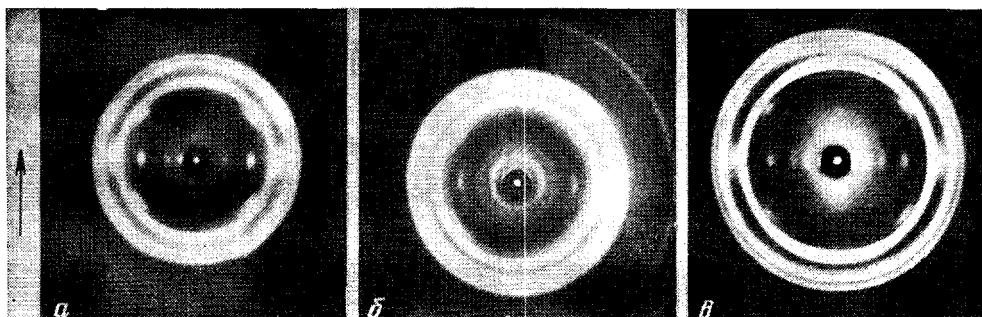


Рис. 4. Рентгенограммы композиций НК с 240% ОД (а) и 170% ДОК (б), растянутых при комнатной температуре на воздухе, а также композиции НК с 170% ДОК, растянутой при  $37^{\circ}$  (в)

рекристаллизацию в матрице НК. На рис. 4, в представлена рентгенограмма образца НК, содержащего ДОК и вытянутого на 600% при  $37^{\circ}$ , т. е. при температуре, заведомо ниже температуры плавления чистого ДОК, но близкой к ней. Как следует из рис. 4, в и в этом случае образуется двойная ориентированная кристаллическая структура НК — углеводород.

Полученный результат подтверждает возможность рекристаллизации низкомолекулярных углеводородов в каучуковой матрице под действием внешнего приложенного механического напряжения. Возможно, что именно этим объясняется обнаруженная ранее [7, 8] двойная ориентация в системах полимер — низкомолекулярное вещество, индуцируемая вытяжкой соответствующих смесей. Действительно, возможность такой ориентации была отмечена только для систем, имеющих определенную степень совместимости, следовательно, для систем, температура плавления компонентов в которой уменьшается при смешении. Тогда рекристаллизация облегчается еще и тем, что вытяжку, как правило, проводили при повышенной температуре, близкой к температуре плавления компонентов [7, 8].

Показанная выше возможность рекристаллизации низкомолекулярных углеводородов в каучуковой матрице позволяет предложить механизм выпотевания в таких системах, учитывающий все отмеченные ранее [1] его особенности. Как уже отмечалось, если равновесно набухший при  $50^{\circ}$  в расплаве углеводорода НК охладить до комнатной температуры, в нем произойдет фазовое разделение. В результате образуется система, построенная из каучуковой матрицы, в которой диспергированы кристаллы углеводорода. Поскольку объем системы почти не изменился, а каучук потерял большую часть растворителя, выделившегося в отдельную фазу, возникает ситуация, при которой объемно деформированный каучуковый каркас не уравновешен соответствующей величиной равновесного набухания. В результате этого НК начинает оказывать постоянно действующее механическое напряжение на находящиеся в его объеме кристаллы углеводорода. Под действием этих напряжений углеводород плавится и тут же впитывается, растворяется в окружающей непрерывной каучуковой матрице.

Поскольку при данной температуре концентрация жидкого углеводорода превышает его равновесную концентрацию, растворенный низкомолекулярный компонент диффундирует на поверхность образца, где и кристаллизуется в значительно более выгодных условиях. Другими словами, возникает диффузионный поток низкомолекулярного компонента, направленный из объема на поверхность. Существование такого потока связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, такая перекристаллизация из объема на поверхность приводит к переходу кристаллической фазы углеводорода из напряженного состояния в ненапряженное. Во-вторых, дополнительный выигрыш в свободной энергии, связанный с уменьшением площади межфазной поверхности, поскольку при кристаллизации на поверхности образца углеводород не испытывает тех стерических ограничений, как в объеме.

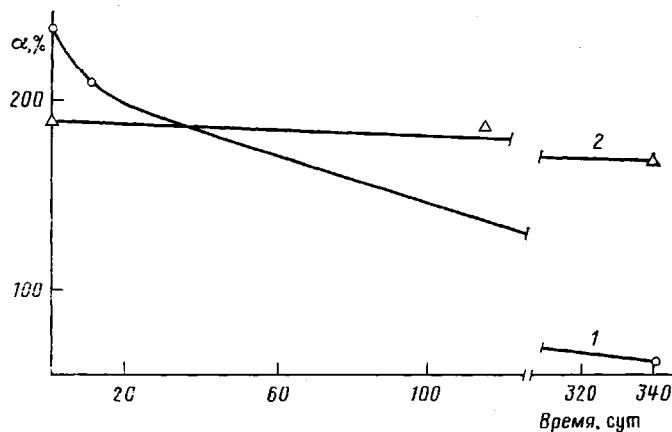


Рис. 5. Кинетика выпотевания ОД (1) и ДОК (2) из образцов НК

ний, которые имеются при кристаллизации в каучуковой матрице. Вследствие этого происходит рост кристаллов большего размера, что и вызывает уменьшение площади межфазной поверхности.

Предлагаемый механизм во многом аналогичен рассмотренному в работе [9] случаю переплавки воды под давлением, когда при действии на лед, находящийся в цилиндре, поршня, имеющего отверстия, наблюдается его плавление, течение воды по каналам поршня в надпоршневое пространство и последующая кристаллизация в этом пространстве в неизмененном состоянии. Отличие двух рассмотренных механизмов заключается только в способе транспортировки расплавленного компонента. В случае переплавки льда имеет место течение в каналах, в случае же исследуемых композиций происходит диффузия низкомолекулярного компонента через непрерывную каучуковую матрицу, не содержащую стабильных отверстий. Именно процесс диффузии расплавленного углеводорода лимитирует его транспорт из объема каучука, что и находит свое отражение на рис. 1.

Важно отметить, что процесс такой переплавки (рекристаллизации) во многом зависит от удаленности температуры плавления низкомолекулярного кристаллического компонента, находящегося в каучуковой матрице, от температуры, при которой происходит переплавка. Чем ближе температура плавления к температуре переплавки, тем, очевидно, в большей степени оказывается неустойчивым кристалл в поле механических сил и тем в большей степени облегчается переплавка. В свою очередь процесс такой переплавки определяет кинетику выпотевания низкомолекулярного компонента. Рисунок 5 иллюстрирует эту ситуацию. Хорошо видно, что один и тот же образец каучука, имеющий близкие начальные значения содержания углеводорода, значительно быстрее теряет ОД с более низкой температурой плавления, чем ДОК, плавящийся при более высокой температуре.

Изученный в настоящей работе процесс рекристаллизации низкомолекулярного компонента в полимерной матрице во многом аналогичен процессу рекристаллизации кристаллических полимеров под действием механического напряжения, имеющему место при их холодной вытяжке [10, 11]. Различие заключается главным образом в том, что каучуковая матрица не участвует в процессе рекристаллизации и вследствие этого делает включенную в нее кристаллическую фазу неустойчивой.

Таким образом, представленные экспериментальные данные позволяют предложить механизм миграции низкомолекулярного компонента из объема композиции на основе НК — кристаллический углеводород. Согласно этому механизму, находящийся в объеме НК в кристаллическом состоянии углеводород плавится под действием механического напряжения, запасенного каучуковой матрицей, мигрирует через непрерывную

каучуковую фазу по диффузионному механизму на поверхность образца, где вновь кристаллизуется в ненапряженном состоянии.

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

## ЛИТЕРАТУРА

- сокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 2052.  
2. На С. Х., Томас А. Г. // Препринты междунар. конф. по каучуку и резине. Киев, 1. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Санчес А., Бакеев Н. Ф. // Вы-  
1978. Докл. А42.  
3. Nah S. H., Thomas A. G. // Rubber Chem. and Technol. 1981. V. 54. № 2. P. 255.  
4. Schröder E., Arndt K. F., Zander P., Schulze N. // IUPAC, Macro'83. Bucharest, 1983.  
P. 257.  
5. Arndt K. F., Häusler K. G., Scöder K. G., Schulze N. // Plaste und Kautschuk. 1984.  
B. 31. N 8. S. 281.  
6. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Санчес А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б.  
1986. Т. 28. № 5. С. 373.  
7. Чердабаев А. Ш., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 2. С. 76.  
8. Чердабаев А. Ш., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2523.  
9. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. // Краткие очерки по физикохимии полимеров.  
М., 1967. С. 161.  
10. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2605.  
11. Герасимов В. И., Смирнов В. Д., Занегин В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19.  
С. 1361.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
6.V.1987

## ON THE MECHANISM OF MIGRATION OF THE LOW-MOLECULAR COMPONENT IN THE NATURAL RUBBER VULCANIZATE — LOW-MOLECULAR HYDROCARBON SYSTEM

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

### Summary

Migration of crystalline low-molecular hydrocarbon from the volume of NR vulcanizates has been studied. The mechanism of this phenomenon is assumed to include the melting of the crystalline phase of low-molecular hydrocarbon under the action of mechanical stresses accumulated by the rubber matrix, its diffusion through the rubber phase onto the surface and secondary crystallization in the nonstressed state.