

УДК 541.64.532.77

**НАБУХАНИЕ ВУЛКАНИЗАТОВ НЕНАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ  
ЭЛАСТОМЕРОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ.  
НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ**

Мизеровский Л. Н.

Проанализировано влияние характера распределения фаз по объему композиции на равновесное набухание вулканизатов бинарных смесей эластомеров. Показано, что не совулканизация фаз и не образование межфазного переходного слоя, а переход системы в напряженно-деформированное состояние может быть основной причиной отклонения величины равновесного набухания от аддитивных значений.

В работе [1] на основе анализа закономерностей изменения равновесного объемного набухания  $Q_{см}$  вулканизатов бинарных смесей эластомеров в селективных растворителях сделан однозначный вывод о том, что отклонения  $Q_{см}$  от аддитивных значений есть результат межфазных взаимодействий, в частности эффекта совулканизации фаз.

Однако при этом совершенно не учитывались особенности коллоидно-химической макроструктуры композиций, которые, как будет ясно из дальнейшего изложения, определяя возможность перехода системы в напряженно-деформированное состояние, должны оказывать решающее влияние на характер и степень отклонения  $Q_{см}$  от аддитивных значений.

Действительно, все многообразие возможных коллоидно-химических образований несовместимых смесей полимеров можно свести к комбинации четырех предельных структур: 1) компонент, находящийся в недостатке, диспергирован в матрице основного; 2) компонент, находящийся в недостатке, образует некоторую сетку, в которую заключен основной компонент; 3) компоненты образуют не охватывающие друг друга фазы; 4) компоненты образуют взаимопроникающую сетку.

Нетрудно понять, что только в третьем из указанных вариантов межфазное взаимодействие является единственной причиной, по которой равновесная сорбция жидкости смесью полимеров может отличаться от аддитивного значения. В остальных случаях необходимо учитывать механическое сопротивление охватывающей фазы набуханию охватываемой и изменение равновесной сорбционной емкости первой в результате ее деформации под действием второй, так как хорошо известно [2-5], что деформация вулканизатов сопровождается изменением величины равновесной сорбции жидкостей: растяжение способствует росту  $Q$ , а сжатие — его уменьшению. При этом если одноосная деформация приводит к линейному изменению этого параметра в соответствии с уравнением [4]

$$Q_{\epsilon} = Q_0 \pm K_{q_{\epsilon}} \cdot \epsilon \quad (1)$$

( $Q_0$  и  $Q_{\epsilon}$  — равновесные степени набухания в изотропном состоянии и при относительной деформации растяжения (сжатия)  $\epsilon$ , а  $K_{q_{\epsilon}}$  — деформационный коэффициент набухания, имеющий величину  $1,5 \cdot 10^{-3} - 8,5 \cdot 10^{-3} (\%)^{-1}$  в области  $Q = 0,1 - 1,4$ ), то всестороннее сжатие сопровождается очень резким уменьшением  $Q$  [3].

Анализ экспериментальных данных, приведенных в последней работе, показывает (рис. 1), что в этом случае хорошо оправдывается соотношение

$$Q_{\epsilon} = Q_0 - k(1/\sqrt{p_0} - 1/\sqrt{p}), \quad (2)$$

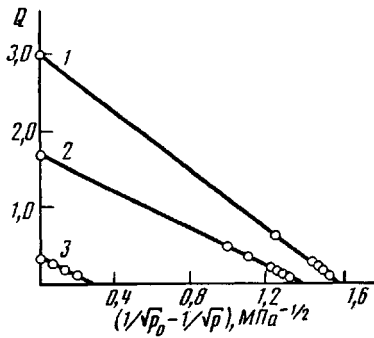


Рис. 1

Рис. 1. Результаты обработки по уравнению (2) экспериментальных данных [3] по набуханию вулканизатов НК (1), СКН-30 (2) и СКН-18 (3) в масле АМГ-10 при всестороннем сжатии

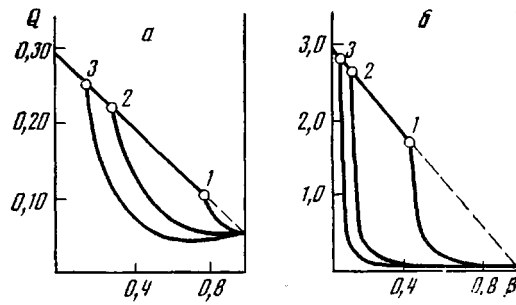


Рис. 2

Рис. 2. Влияние жесткости оболочки и уровня сорбционной емкости ядра, полученного из вулканизата СКН-18 (а) и НК (б), на величину равновесного набухания модельного шарового элемента.  $E_{\infty}=1$  (1), 5 (2) и 10 МПа (3).  $\beta$  – объемная доля оболочки

где  $p$  – произвольное давление, а  $p_0$  – давление набухания, соответствующее  $Q_0$ .

Чтобы оценить возможную величину уменьшения равновесного набухания вулканизата бинарной смеси эластомеров за счет перехода фаз в напряженно-деформированное состояние, рассмотрим модельный шаровой элемент, состоящий из ядра и оболочки, выполненных из разных материалов.

Качественно ясно, что если оболочка набухает меньше ядра и обладает достаточной механической прочностью, то она должна ограничивать набухание последнего даже при некотором росте собственной сорбционной активности в результате деформации растяжения. Если же, наоборот, оболочка набухает больше, то в силу того, что давление набухания тем больше, чем меньше  $Q$ , она не сможет препятствовать росту объема ядра, и общее набухание системы будет подчиняться правилу аддитивности.

Пусть  $R_0$  и  $h_0$  – радиус ядра и толщина оболочки в ненабухшем состоянии, а  $R$  и  $h$  – эти же параметры у системы при равновесном набухании ядра  $Q_{\pi}$  (оболочка не набухает), тогда с учетом шаровой симметрии и постоянства объема оболочки при растяжении можно записать [6]

$$R = R_0 \sqrt[3]{Q_{\pi} + 1} \quad (3)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{2\pi R}{2\pi R_0} = \sqrt[3]{Q_{\pi} + 1} \quad (4)$$

$$\lambda_3 = \frac{h}{h_0} = (Q_{\pi} + 1)^{-2/3} \quad (5)$$

Поскольку из уравнения (4) следует, что даже при сильном набухании ядра относительная деформация оболочки не превысит нескольких десятков процентов, можно, во-первых, использовать соотношение

$$\sigma = \frac{E_{\infty}}{3} (\lambda_{1,2}^2 - \lambda_3^2) \quad (6)$$

для описания взаимосвязи между напряжением и деформацией последней и, во-вторых, не учитывать изменение ее сорбционной емкости  $Q_{06}$  за счет растяжения при малых абсолютных значениях последней.

Подстановка значений  $\lambda_{1,2}$  и  $\lambda_3$  в выражение (6) дает

$$\sigma = \frac{E_\infty}{3} [(Q_\pi + 1)^{3/2} - (Q_\pi + 1)^{-1/2}] \quad (7)$$

Согласно уравнению Лапласа [7], напряжение в шаровой оболочке при внутреннем давлении  $p$  равно

$$\sigma = \frac{pR}{2h} = \frac{p(Q_\pi + 1)}{2h_0/R_0} \quad (8)$$

С учетом уравнения (2) можно записать

$$p = \left( 1/\sqrt{p_0} - \frac{Q_0 - Q_\pi}{k} \right)^{-2} \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{Q_\pi + 1}{2h_0/R_0} \left( 1/\sqrt{p_0} - \frac{Q_0 - Q_\pi}{k} \right)^{-2} \quad (10)$$

Из условия механического равновесия в набухшей системе после некоторых преобразований получим окончательное выражение

$$\frac{h_0}{R_0} = \frac{3}{2E_\infty \left( 1/\sqrt{p_0} - \frac{Q_0 - Q_\pi}{k} \right)^2} \frac{(Q_\pi + 1)^2 \sqrt{Q_\pi + 1}}{(Q_\pi + 1)^2 - 1}, \quad (11)$$

позволяющее рассчитать величину  $h_0/R_0$ , а по ней — соотношение начальных объемов ядра и оболочки и величину равновесного набухания системы, если заданы значения  $Q_\pi$ ,  $Q_0$ ,  $E_\infty$ ,  $p_0$ ,  $k$ .

При этом следует отметить, что несмотря на то, что уравнение (11) выведено для случая ненабухающей оболочки, оно применимо и при  $Q_{06} \neq 0$ , если под  $E_\infty$  понимать условно-равновесный модуль эластичности в набухшем состоянии  $E_\infty^*$ , а под  $h$  — эффективную толщину растянутой оболочки, т. е. толщину, которую она имела бы при заданном уровне  $Q_\pi$  и  $E_\infty^*$ , но в отсутствие набухания.

Воспользовавшись уравнением (11), рассчитаем для примера равновесную степень набухания двух модельных элементов, ядра которых выполнены из вулканизатов НК и СКН-18, имеющих следующие характеристики<sup>1</sup>:

Каучук	$k$ , МПа <sup>1/2</sup>	$p_0$ , МПа	$Q_0$
НК	5,97	0,081	3,0
СКН-18	3,14	0,172	0,3

Оболочкой служат вулканизаты или термоэластопласты с  $E_\infty$  от 1,0 до 10 МПа и  $Q_{06} = 0,05$ . Результаты расчета показаны на рис. 2.

Из них с очевидностью следует, что эффект ограничения набухания вулканизатов смесей эластомеров, связанный с переходом фаз в напряженно-деформированное состояние, действительно может приводить к очень существенным отклонениям  $Q_{см}$  от аддитивных значений, причем он будет тем более ярко выражен, чем более сильный растворитель по отношению к фазе, образующий ядро, взят в качестве диффузанта.

Как с этих позиций оценить роль эффекта совулканизации фаз?

Обратимся вновь к рассмотренному выше модельному элементу ядро — оболочка и представим, что компоненты его связаны между собой точечными жесткими связями.

Очевидно, что если точки не расположены так близко, что образуют некоторую третью фазу, обладающую большим модулем эластичности, чем основная оболочка, их наличие в принципе не может повлиять на деформируемость системы, так как она определяется только модулем эластичности и толщиной оболочки, если последняя набухает меньше ядра, и только уровнем набухания элементов, если, наоборот, она набухает больше ядра.

<sup>1</sup> Получены обработкой данных работы [3] по уравнению (2).

Третья фаза на границе между ядром и оболочкой есть не что иное, как межфазный переходный слой. Однако толщина его всегда очень невелика, и поэтому вклад в общее механическое сопротивление оболочки не может быть ощутимым.

Что же касается межфазного переходного слоя как третьей фазы, характеризующейся отличным от первых двух уровнем сродства к диффузанту, нетрудно показать, что и в этом смысле он не играет существенной роли.

Будем рассматривать данный слой как однородный раствор одного полимера в другом. В таком случае величину его параметра растворимости, как и статистических сополимеров, можно рассчитать по аддитивной схеме, используя, например, уравнение [8]

$$\delta_{см} = \left[ \frac{(\sum \Delta E_i^*)_1 + \alpha [(\sum \Delta E_i^*)_2 - (\sum \Delta E_i^*)_1]}{N_A \{ (\sum \Delta V_i)_1 + \alpha [(\sum \Delta V_i)_2 - (\sum \Delta V_i)_1] \}} \right]^{1/2}, \quad (12)$$

где  $(\sum \Delta E_i^*)_1$ ,  $(\sum \Delta E_i^*)_2$  — эффективные молярные энергии когезии

первого и второго компонентов,  $(\sum \Delta V_i)_1$  и  $(\sum \Delta V_i)_2$  — суммы ван-дер-ваальсовых объемов атомов, входящих в их молекулы,  $\alpha$  — молярная доля первого компонента.

Экспериментальные исследования<sup>2</sup> показали, что параметр взаимодействия Флори — Хаггинса статистических сополимеров различного состава с одной и той же жидкостью линейно зависит от состава, если последний выражен через  $\delta_{см}$ , рассчитанный по уравнению (12) (рис. 3).

В частности, для систем гексан — сополимеры бутадиена и акрилонитрила корреляция имеет вид

$$\chi_1 = 0,69 + 0,23(15,28 - \delta_{см}) \quad (13)$$

Опираясь на эти результаты, можно вычислить<sup>3</sup> величины равновесного набухания вулканизатов гипотетических однородных смесей, например СКД и СКН-40, и сопоставить их с величинами  $Q_{см}$  гетерогенных систем, подчиняющихся правилу аддитивности. Результаты таких расчетов, приведенные на рис. 4, показывают, что однородная смесь полимеров характеризуется существенно более низким уровнем набухания, чем гетерогенная смесь такого же состава, и, следовательно, в принципе наличие межфазного переходного слоя должно способствовать появлению отрицательных отклонений от аддитивности при набухании вулканизатов смесей эластомеров.

Однако объемная доля такого слоя практически всегда несопоставима с объемной долей самих сосуществующих фаз, поэтому вкладом его в набухание системы в целом в действительности правомерно пренебречь.

Даже если принять, что состав переходного слоя всегда идентичен составу смеси, а его доля достигает 10% от объема фазы, находящейся в недостатке, расчет приводит к кривой 2 (рис. 4), пренебрежительно мало отличающейся от аддитивной. По мере сближения  $Q$  компонентов влияние межфазного слоя в рассматриваемом плане будет еще менее заметным.

Разумеется, коллоидно-химическая макроструктура реальных вулканизатов смесей эластомеров редко когда может быть адекватно аппроксимирована лишь одной из четырех указанных выше предельных структур

<sup>2</sup> Эксперименты выполнены Л. Н. Вансяцкой и Г. И. Смуровой.

<sup>3</sup> Методика расчета такова. Задавшись молярным содержанием звеньев бутадиена в смеси по уравнению (12) вычисляют параметр растворимости смеси, а по нему и выражению (13) — значение  $\chi_1$ , подстановка которого в уравнение [9]

$$Q = [0,476 / (\chi_1 - 0,3)]^2$$

дает расчетное значение  $Q$  вулканизата.

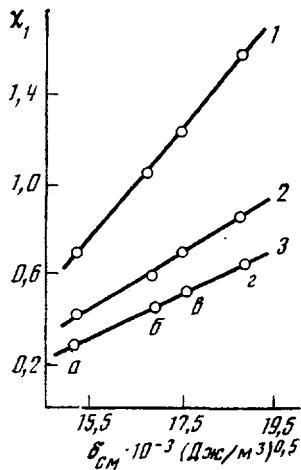


Рис. 3

Рис. 3. Влияние состава сополимера бутадиена с акрилонитрилом на величину его параметра взаимодействия с гексаном (1), тетрахлорметаном (2) и толуолом (3). а – СКД, б – СКН-18, в – СКН-26, г – СКН-40

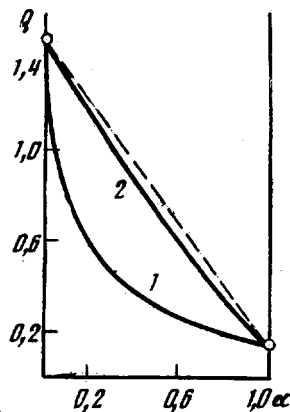


Рис. 4

Рис. 4. Результаты расчета равновесной степени набухания гипотетических гомогенных смесей СКД и СКН-40 (1) и их гетерогенных смесей, содержащих 10 об. % межфазного переходного слоя (2). α – объемная доля СКН-40

и тем более простым шаровым элементом, поэтому картину отклонений  $Q_{см}$  от аддитивных значений, показанную на рис. 2, наблюдать можно, по-видимому, в исключительных случаях. Однако из изложенного совершенно очевидно, что отнесение наблюдаемых различий между расчетными и экспериментальными значениями  $Q$  за счет межфазных взаимодействий в принципе некорректно. При анализе подобных результатов следует учитывать особенности макроструктуры вулканизата и считаться с изменениями густоты пространственной сетки сильно набухающего компонента<sup>4</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Занн Р. Л. // Многокомпонентные полимерные смеси/Под ред. Голда Р. Ф. М., 1974. С. 114.
2. Flory P. J., Rehner J. Jr. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 412.
3. Сурдатович Л. И., Чалых А. Е. // Каучук и резина. 1975. № 5. С. 18.
4. Кузьминский А. С., Сурдатович Л. И., Губсаладзе К. М., Тихонова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2217.
5. Головин В. А., Логменцев Ю. М., Крюков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 890.
6. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., 1973. С. 196.
7. Феодосьев В. П. Сопротивление материалов. М., 1979. С. 298.
8. Аскадский А. А., Матвеев Ю. М. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 240.
9. Лыткина Н. И., Мизеровский Л. Н., Вансяцкая Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 232.

Ивановский научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения

Поступила в редакцию  
25.V.1987

<sup>4</sup> Используя известное уравнение Флори – Ренера, легко показать, что в случае применения активного растворителя даже небольшие колебания в величине  $M_c$  приведут к различиям в  $Q$ , выходящим за пределы ошибок эксперимента. Получить же однозначное доказательство того, что густота вулканизационной сетки фаз не отличается от таковой для однокомпонентного вулканизата, в настоящее время едва ли возможно.