

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 7

УДК 541.64:539.3

Т. Е. Гроховская, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ВУЛКАНИЗОВАННЫЙ НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК — ЛИНЕЙНЫЙ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЙСЯ УГЛЕВОДОРОД

Изучены механические свойства систем на основе НК различной степени спшивания и линейного углеводорода (α -октадекана), полученные путем самопроизвольного набухания каучука в расплаве углеводорода. В наполненных системах зависимости начального модуля и разрывного удлинения от густоты спшивки носят экстремальный характер. Пространственная топология каучуковой сетки определяет фазовое состояние низкомолекулярного компонента, что приводит к изменению механизма его влияния на механические свойства полимера: от усиления с помощью твердого наполнителя — к пластификации жидким углеводородом.

Ранее было показано [1], что система вулканизованный НК — кристаллизующийся углеводород, полученная путем самопроизвольного набухания каучука в расплаве углеводорода, при охлаждении ниже температуры кристаллизации растворителя претерпевает фазовое разделение, в результате которого превращается из гомогенной в двухфазную систему, состоящую из кристаллов низкомолекулярного компонента, расположенных в непрерывной каучуковой матрице.

Образовавшаяся твердая система оказывается нестабильной и продолжает расслаиваться в течение длительного времени. По мере достижения термодинамического равновесия в таких системах происходит сложное перераспределение низкомолекулярного компонента внутри образца, а также его выделение из объема (выпотевание). Было показано [2], что наблюдаемые процессы в значительной степени зависят от густоты спшивания каучуковой матрицы и структуры образующейся сетки.

Для дальнейшего исследования структуры и свойств таких систем в работе были изучены механические свойства композитов в режиме одностороннего растяжения с постоянной скоростью.

Использовали пленки из спицтого НК толщиной 0,5 мм. Спивающим агентом служила перекись дихромата (ПДК), которую вводили в пластицированный каучук в соотношениях, указанных ниже.

Компоненты	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

Условия вулканизации НК описаны в работе [2].

Образцы для испытаний готовили набуханием НК различной степени спшивания в расплаве α -октадекана при 50° до равновесного состояния (3 ч.). Затем образцы извлекали из жидкости, охлаждали до комнатной температуры и после очистки поверхности определяли степень набухания весовым способом. Полученные образцы в начальный момент содержали от 250 до 100 вес.% октадекана. Образцы перед механическими испытаниями хранили при комнатной температуре 15–20 сут. Изменение концентрации октадекана в композитах контролировали по отмытию образцов в гептане после тщательной очистки поверхности.

В работе использовали октадекан квалификации ч., без дополнительной очистки, $T_{пл}=28,2^{\circ}$.

Механические испытания проводили на динамометре «Инстрон» при комнатной температуре. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаточек с длиной рабочей части 10 мм и шириной 4,2 мм. Скорость деформирования 50 мм/мин.

Калориметрические исследования осуществляли на термоанализаторе 1090 фирмы «Дюпон» с ДСК марки 910. Скорость повышения температуры 10 град/мин.

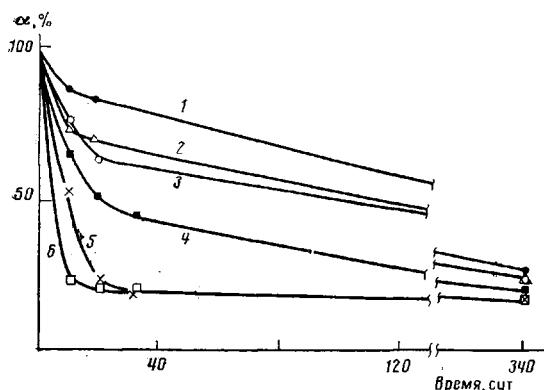


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость содержания октадекана в образцах НК различной степени сшивания от времени хранения при комнатной температуре (равновесная степень набухания принята за 100%). Номера кривых соответствуют обозначениям образцов НК

Рис. 2. Калориметрические кривые плавления октадекана (ОД) в НК различной степени сшивания: 1 — ОД в свободном состоянии; 2 — НК-1, 207% ОД; 3 — НК-3, 89% ОД; 4 — НК-4, 63% ОД; 5 — НК-5, 39% ОД; 6 — НК-6, 17% ОД; 7 — НК-6, 107% ОД («свежеприготовленный» образец). Штриховой линией отмечена температура механических испытаний

На рис. 1 показано изменение относительного содержания α углеводорода в образцах НК различной степени сшивки в зависимости от длительности их хранения при комнатной температуре. Видно, что к моменту механических испытаний (15–20 сут от приготовления) образцы с различной степенью сшивания, несмотря на одинаковую предысторию, содержали различное количество октадекана и находились на различных этапах приближения к равновесному состоянию.

Одновременно с проведением механических испытаний было изучено фазовое состояние исследуемых систем методом ДСК. На рис. 2 представлены калориметрические кривые плавления октадекана в образцах НК различной степени сшивки. Хорошо видно, что для октадекана в слабосшитых образцах (НК-1) обнаруживается один пик плавления, близкий по температуре к пику плавления углеводорода в свободном состоянии. Более высокосшитые образцы характеризуются наличием двух пиков плавления октадекана (высоко- и низкотемпературных). Это связано с тем, что в структуре более сильно сшитых образцов произошло фазовое разделение, в результате которого значительное количество октадекана выделилось в низкотемпературную фракцию, находящуюся при комнатной температуре (температуре механического испытания) в жидким растворенном состоянии. Причины такого фазового разделения подробно рассматривались ранее [2].

С увеличением степени сшивания каучуковой матрицы растет относительное количество жидкой фракции октадекана и, наконец, при максимальной степени сшивания (НК-6, рис. 2, кривая 6) практически весь углеводород находится в полимере при комнатной температуре в жидком состоянии.

Из рис. 1 видно, что композиты на основе НК-6 характеризуются наибольшей скоростью фазового разделения. Это приводит к тому, что такая система наиболее сильно удалена от исходного состояния («свежеприготовленный» образец), которое на рис. 2 характеризуется кривой 7. Сравнение кривых 6 и 7 показывает, что потеря значительной части октадекана (выпотевание) приводит к уменьшению его температуры плавления от 31,3 до 11,5°, т. е. на 20°. Таким образом, происходит полное изменение

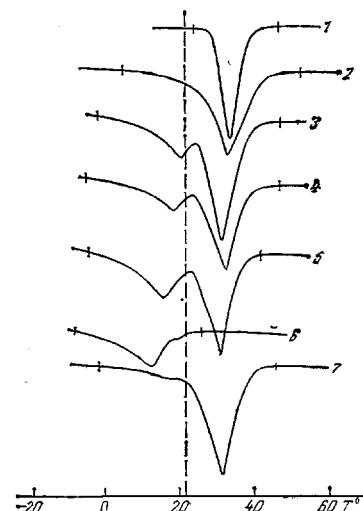


Рис. 2

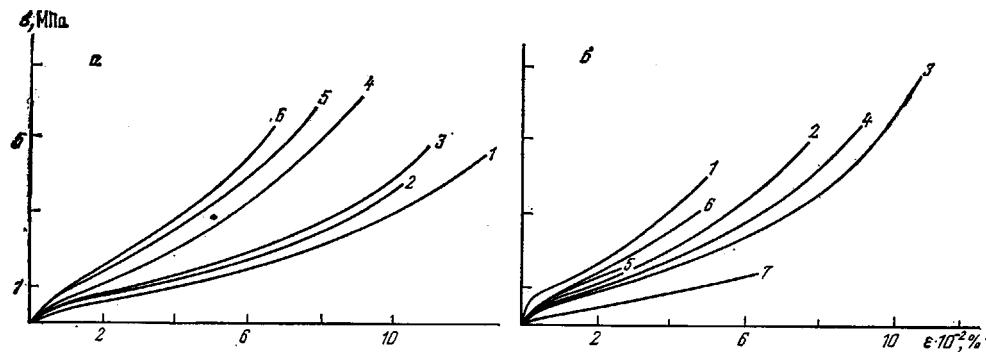


Рис. 3. Деформационные кривые образцов НК различной степени сшивания: а – исходный каучук, цифра у кривой соответствует обозначению образца; б – наполненные образцы: 1 – НК-1, 207% ОД; 2 – НК-2, 157% ОД; 3 – НК-3, 89% ОД; 4 – НК-4, 63% ОД; 5 – НК-5, 39% ОД; 6 – НК-6, 17% ОД; 7 – НК-2, 157% ОД, образец растянут при 30°

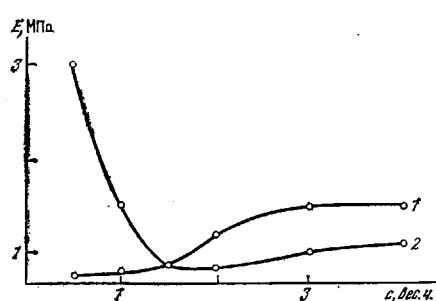


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость начального модуля исходного каучука (1) и наполненных образцов (2) от концентрации сшивющего агента

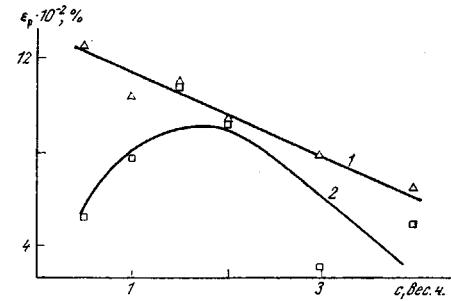


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость разрывного удлинения, исходного каучука (1) и наполненных образцов (2) от концентрации сшивющего агента

фазового состояния углеводорода в НК при комнатной температуре: кристаллический октадекан, находившийся в исходном образце, превращается в жидкий. Образцы с другими степенями сшивания матрицы содержат смесь жидкого и твердого октадекана в различных соотношениях (кристаллы 2–5).

Рассмотрим теперь механические свойства таких систем. На рис. 3 приведены кривые растяжения образцов НК и их композиций с октадеканом. Для чистого НК наблюдаются известные изменения механических свойств с увеличением степени сшивания: увеличивается начальный модуль и прочность, снижаются разрывные удлинения. Для наполненных систем влияние степени сшивания имеет более сложный характер. Рассмотрим это влияние на примере зависимости начального модуля E (рис. 4) и величины разрывного удлинения ϵ_p (рис. 5) от концентрации сшивющего агента c .

Как видно из представленных данных, как E так и ϵ_p чистого НК закономерно изменяются во всем интервале концентраций ПДН: E растет, а ϵ_p падают с увеличением густоты сшивки. В то же время в наполненных системах обе зависимости носят экстремальный характер. При малых степенях сшивки E заметно выше у наполненных систем, чем у исходного НК, с увеличением степени сшивания он достаточно резко снижается и становится ниже, чем у исходного НК. Разрывное удлинение наоборот – меньше у наполненных образцов, чем у исходного НК, с увеличением степени сшивания оно возрастает, достигая значений ϵ_p исходного каучука, а затем вновь снижается и у образцов с максимальной степенью сшивания становится ниже, чем у исходного каучука.

Отмеченные особенности удается объяснить, анализируя фазовое состояние наполнителя (октадекана) при комнатной температуре — температуре исследования механических свойств. Как видно из рис. 2, при малых степенях сшивания основная часть октадекана при комнатной температуре находится в объеме каучуковой матрицы в кристаллическом состоянии. Другими словами, в этом случае каучук содержит твердый низкомолекулярный наполнитель, что в соответствии с существующими представлениями [3] повышает модуль упругости материала и уменьшает его разрывные удлинения.

С увеличением густоты сетки уменьшается суммарное количество низкомолекулярного компонента и одновременно снижается доля углеводорода, находящегося при комнатной температуре в твердом состоянии, при этом соответственно увеличивается доля жидкого углеводорода, растворенного в НК. Уменьшение количества твердого наполнителя закономерно приводит к снижению модуля и увеличению ε_p . При наибольшей степени сшивания весь октадекан при комнатной температуре находится в растворенном состоянии. Из литературных данных [4] известно, что образцы НК, содержащие растворенный низкомолекулярный компонент, могут обладать заметно меньшими разрывными удлинениями по сравнению с исходным материалом.

По-видимому, и в рассматриваемом случае наличие в наиболее сшитых образцах заметного количества растворенного октадекана также приводит к уменьшению ε_p , т. е., усиливающее действие твердого наполнителя с увеличением сшивки НК, видимо, заменяется на пластифицирующее действие жидкости.

Следует отметить, что аналогичный эффект (снижение ε_p и E) наблюдается и для слабосшитых образцов НК, но при проведении механических испытаний при 30° , т. е. в условиях когда весь октадекан переходит в жидкое состояние (рис. 3, б, кривая 7).

Таким образом, при изменении густоты сшивания НК, изменяется фазовое состояние низкомолекулярного наполнителя, что в свою очередь приводит к изменению механизма его влияния на свойства полимера: от усиления с помощью твердого наполнителя к пластификации жидким углеводородом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Санчес А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 373.
2. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Санчес А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1932.
3. Усиление эластомеров/Под ред. Крауса Дж. Л., 1968. 484 с.
4. Зуев Ю. С. // Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. 2-е изд. М., 1972.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7.01.88

T. Ye. Grokhovskaya, A. L. Volynskii, N. F. Bakeev

MECHANICAL PROPERTIES OF THE VULCANIZED NATURAL RUBBER — LINEAR CRYSTALLIZING HYDROCARBON SYSTEM

S u m m a r y

Mechanical properties of systems on the basis of natural rubber of various degrees of crosslinking and linear hydrocarbon (*n*-octadecane) prepared by spontaneous swelling of rubber in the hydrocarbon melt have been studied. For the filled systems the dependences of the initial modulus and breaking elongation on the networks density have the extremal character. Three-dimensional topology of the rubber network affects the phase state of the low-molecular component resulting in the change of the mechanism of its influence on mechanical properties of a polymer — from reinforcing with the aid of solid filler to plasticization with liquid hydrocarbon.