

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 9

УДК 541.64 : 536.7

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

СВЯЗЬ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ С ПРОЦЕССОМ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ СШИТЫЙ НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК – КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЙСЯ РАСТВОРИТЕЛЬ

На основании теоретических и экспериментальных данных проведена оценка величины напряжения, запасаемого каучуковой матрицей в процессе ее набухания. Уровень напряжений зависит от степени сшивания каучука и играет определяющую роль в процессе фазового разделения в системах смешанный НК – закристаллизованный углеводород. Наличие внутренних напряжений в таких системах в ряде случаев приводит к разрыву химических связей и изменению механических свойств вулканизатов.

Ранее было показано [1], что система вулканизованный НК – кристаллизующийся углеводород ниже $T_{пл}$, нестабильна и расслаивается в течение длительного времени. Такого рода фазовый распад приводит как к выделению значительной части твердого углеводорода на поверхность каучука, так и к перераспределению его внутри образца, обусловленному структурной неоднородностью сетки НК. В работе [2] был предложен механизм миграции низкомолекулярного компонента, согласно которому находящийся в объеме НК в кристаллическом состоянии углеводород плавится под действием механического напряжения, запасенного каучуковой матрицей в процессе набухания, мигрирует через каучуковую фазу на поверхность образца, где вновь кристаллизуется в ненапряженном состоянии. Важно отметить, что скорость миграции зависит от степени сшивания НК, что связывают в работе [2] с различным уровнем запасаемого напряжения.

Настоящая работа посвящена оценке величины напряжения, запасаемого каучуковой сеткой в процессе ее набухания, и взаимосвязи внутренних напряжений со скоростью миграции низкомолекулярного компонента из объема на поверхность образца.

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

Условия вулканизации описаны в работе [2].

В качестве кристаллизующегося растворителя для НК использовали n -октадекан ($T_{пл}=28,2^{\circ}$) и n -декозан ($T_{пл}=44,0^{\circ}$) квалификации ч. без дополнительной очистки.

Характеристика образцов каучука, использованных в работе

Образец	НК пластикат, вес. ч.	ПДК, вес. ч.	M_c , г/моль	Образец	НК пластикат, вес. ч.	ПДК, вес. ч.	M_c , г/моль
НК-1	200	1	14 390	НК-4	200	4	5790
НК-2	200	2	9180	НК-5	200	6	3100
НК-3	200	3	7090	НК-6	200	8	2680

Каучуковые композиции готовили набуханием НК различной степени сшивания в расплавах углеводородов при 50° до равновесного состояния (в течение 4 ч). Затем образцы извлекали из жидкости, охлаждали до комнатной температуры и после очистки поверхности определяли степень набухания весовым способом. Концентрацию твердого углеводорода в композитах контролировали также по отмыкке в гептане после тщательной очистки поверхности.

В качестве растворителей в работе применяли гептан, гексан и бензол, особо чистые (для спектроскопии).

Эксперименты по набуханию для определения степени сшивания НК проводили в бензole при 25°. Образцы набухали в течение 1 сут, затем весовым способом определяли их степень набухания Q . Величину M_c находили из уравнения Флори – Ренера табличным способом [3], параметр взаимодействия для НК в бензole по литературным данным считали равным 0,43 [4]. Полученные результаты представлены в таблице.

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

Процесс набухания каучуковой сетки можно рассматривать как ее всестороннее растяжение. При этом в самом общем виде напряжение σ , возникающее в сетке, может быть связано с изменением объема полимерного образца $\Delta V/V_0$ при набухании

$$\sigma = K \frac{\Delta V}{V_0}, \quad (1)$$

где K – модуль объемного сжатия такой системы. Поскольку при таком трехосном растяжении происходит непрерывное включение низкомолекулярного компонента в объем системы, коэффициент Пуассона можно считать равным нулю. Тогда из соотношения [5]

$$K = \frac{E}{3(1-2\mu)},$$

где E – модуль Юнга, получим, что $K=E/3$.

В то же время, поскольку природа такой деформации является высокоэластической и обусловлена конформационными перестройками набухающего полимера, для этого случая справедливо соотношение $E=3G$, где G – модуль упругости при сдвиге [6]. С учетом этих обстоятельств взаимосвязь между напряжением и изменением объема каучука при набухании может быть представлена в виде

$$\sigma = G \frac{\Delta V}{V_0} \quad (2)$$

Выразив значение G из статистической теории высокомодульности, а изменение объема при набухании через объемную долю полимера φ_2 , получим [7]

$$\sigma = \frac{\rho R T}{M_c} \varphi_2^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1-\varphi_2}{\varphi_2} \right), \quad (3)$$

где ρ – плотность полимера, M_c – ММ отрезка цепи между сшивками, R – универсальная газовая константа и T – абсолютная температура.

Для нахождения зависимости напряжения от степени набухания нужно выразить величину равновесного набухания через M_c . Эта зависимость дается теорией Флори [8]

$$M_c = \frac{\rho V_1 (\varphi_2^{\frac{1}{n}} - \varphi_2/2)}{\ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi \varphi_2^2}, \quad (4)$$

где V_1 – молекулярный объем набухающего агента, χ – параметр взаимодействия Флори – Хаггинса.

Анализ этого уравнения затруднен из-за его сложного вида. Однако для упрощения можно рассмотреть два крайних случая: малые и высокие степени сшивания.

Малые степени сшивания. Для этого случая уравнение (4) можно упростить, так как при этом величина равновесного набухания велика,

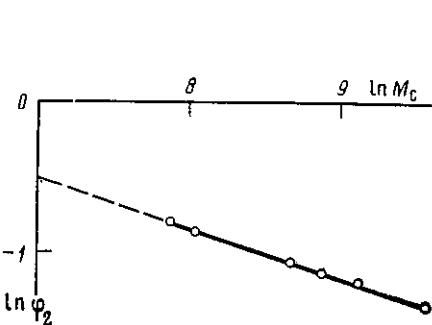


Рис. 1

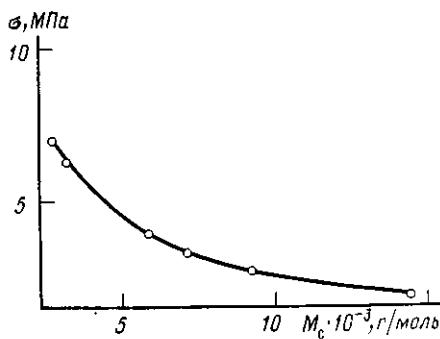


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость равновесной степени набухания НК в расплаве *n*-октадекана от ММ отрезка цепи между сшивками, определенной по набуханию в бензole

Рис. 2. Зависимость напряжения, запасенного каучуковой матрицей, от степени ее спшивания

следовательно, объемная доля полимера мала: $\phi_2 \ll 1$. Учитывая, что при этом $\phi_2^{1/3} \gg \phi_2$, и разлагая в ряд

$$\ln(1-\phi_2) = -\phi_2 - \frac{\phi_2^2}{2},$$

можно получить с помощью уравнения (4) соотношение

$$\phi_2 = M_c^{-1/3} \left(\frac{\rho V_1}{1-\chi} \right)^{1/6} \quad (5)$$

Большие степени спшивания. В этом случае равновесная набухаемость мала и $\phi_2 \approx 1$, тогда $(\phi_2^{1/3} - \phi_2^2/2) \approx 0,5$ и выражение (4) принимает вид

$$\phi_2 = \{1 - \exp[-(1+\chi)]\} - \exp[-(1+\chi)] \frac{0,5\rho V_1}{M_c} = A - \frac{B}{M_c} \quad (6)$$

Как видно из сопоставления уравнений (5) и (6), для всех степеней спшивания можно написать универсальную зависимость равновесной степени набухания от M_c в виде

$$\phi_2 \approx \beta \frac{1}{M_c^\alpha}, \quad (7)$$

поскольку при переходе от слабосшитых сеток к густосшитым изменяются только параметры α и β , а вид зависимости $\phi_2 \sim f(M_c)$ остается неизменным и соответствующим уравнению (4).

В настоящей работе использованы сетки НК, имеющие промежуточные значения M_c , в связи с чем для их анализа непригодны крайние случаи степеней спшивания, описываемые уравнениями (5) и (6). Однако вид зависимости (7), т. е. коэффициенты α и β , можно найти из экспериментальных данных, представленных на рис. 1. Для этого надо выразить уравнение (7) в логарифмических координатах $\ln \phi_2 = \ln \beta - \alpha \ln M_c$, тогда β можно определить по отрезку, отсекаемому на оси ординат, а α из наклона экспериментальной зависимости $\ln \phi_2$ от $\ln M_c$.

На рис. 1 приведена зависимость равновесной степени набухания образцов НК в *n*-октадекане при 50° от ММ отрезка цепи между сшивками, определенной в независимых экспериментах. Хорошо видно, что в логарифмических координатах указанная зависимость прекрасно спрямляется, что позволяет с высокой точностью определить параметры α и β . Эти значения составляют: $\alpha = 0,325 \approx 1/3$ и $\ln \beta = -0,52$. Теперь легко выразить исключенную зависимость напряжения от степени равновесного набухания

$$\sigma = G \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\rho^{RT}}{M_c} \phi_2^{1/3} \left(\frac{1 - \phi_2}{\phi_2} \right) = \frac{\rho^{RT}}{M_c} \left(\beta \frac{1}{M_c^\alpha} \right)^{1/3} \left(\frac{1 - \beta \frac{1}{M_c^\alpha}}{\beta \frac{1}{M_c^\alpha}} \right) \quad (8)$$

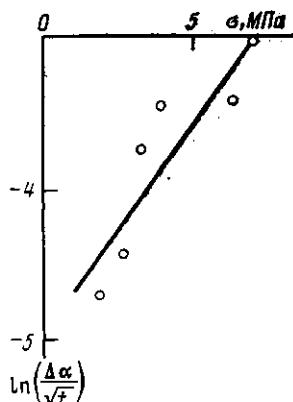


Рис. 3

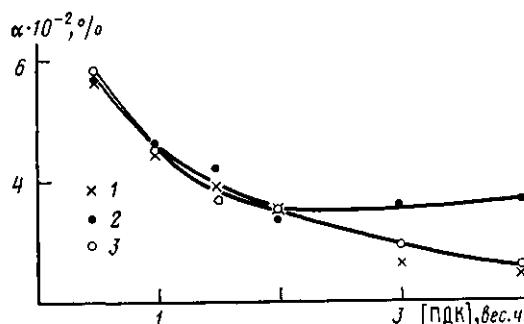


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости выделения твердого *н*-октадекана из образцов НК от величины напряжения, запасенного каучуковой матрицей

Рис. 4. Зависимость величины равновесного набухания в бензole образцов НК от концентрации сшивывающего агента для исходного (1) и экстрагированного НК (2), а также для НК, хранившегося без наполнителя (3)

Подставляя найденные значения α и β в уравнение (8), можно рассчитать величину σ для различных M_c (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что при набухании до равновесия в идентичных условиях каучуковая сетка запасает различные напряжения в зависимости от степени ее сшивания. Чем больше густота сетки, тем выше запасаемое ею напряжение при самопроизвольном набухании каучука до равновесия и наоборот. Полученный результат свидетельствует о том, что при прочих равных условиях закристаллизованный в каучуковой матрице низкомолекулярный компонент испытывает тем большее напряжение, чем выше густота каучуковой сетки, хотя с увеличением густоты сшивки величина равновесного набухания уменьшается.

Как уже упоминалось выше, в работе [2] предложен механизм миграции низкомолекулярного вещества, связанный с его плавлением под действием внутренних напряжений, диффузией через каучуковую матрицу и повторной кристаллизацией на поверхности в ненапряженном состоянии.

Следует отметить, что в данном случае мы имеем дело с термодинамической диффузией, движущей силой которой является не градиент концентрации, а механическое напряжение, действующее на кристаллическую фазу низкомолекулярного компонента. Это положение подтверждают данные, приведенные на рис. 3, на котором представлена зависимость начальной скорости выделения твердого *н*-октадекана на поверхность образцов НК различной степени сшивки от величины напряжения, запасенного каучуковой матрицей, определенного по уравнению (8). Начальные скорости рассчитаны из кинетических кривых (зависимость содержания твердого углеводорода от времени в образцах НК различной степени сшивки), опубликованных в работе [1]. Хорошо видно, что скорость выделения *н*-октадекана на поверхность образцов, прямо связанные с соответствующим коэффициентом его диффузии в матрице НК, отчетливо зависит от уровня запасенных напряжений. Этот факт указывает на то, что направление диффузионному потоку из объема образца на поверхность действительно диктуется механическим напряжением.

Полученный результат свидетельствует о важной роли внутренних напряжений в процессах фазового разделения с участием каучукоподобного полимера. Непосредственное измерение таких напряжений является в настоящее время нерешенной задачей, однако их существование может быть доказано результатами косвенных экспериментов.

Дело в том, что процесс плавления низкомолекулярного наполнителя под действием внутренних напряжений, возникающих в каучуковой матрице, и, следовательно, кинетика выделения его на поверхности образца

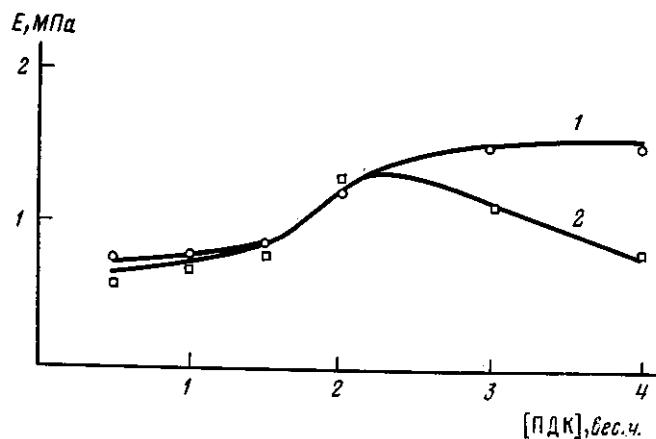


Рис. 5. Зависимость начального модуля E от концентрации спивающего агента для исходного (1) и экстрагированного НК (2)

зависят от удаленности $T_{\text{пл}}$ низкомолекулярного углеводорода от температуры, при которой находятся образцы. Это показано в работе [2] при сравнении скорости изменения содержания n -октадекана и n -докозана в спищих образцах НК, а также следует из данных работы [7], в которой измеряли зависимость толщины углеводородной пленки, образующейся на поверхности резины, от температуры хранения образца для ряда звездных восков.

Замедленный процесс миграции низкомолекулярного компонента (для случая более высокоплавкого углеводорода — n -докозана) из объема на поверхность резины приводит к тому, что макромолекулярные цепи находятся длительное время в напряженном состоянии. Естественно, что при хранении таких образцов достаточно высокий уровень внутренних напряжений должен привести к нарушению каучуковой сетки, что отразится на значениях M_c , следовательно, и на механических свойствах образцов НК.

Для выяснения этого вопроса были исследованы механические свойства и равновесное набухание в бензole образцов НК различной степени спшивки, содержащих n -докозан и выдержаных в течение года при комнатной температуре. Исследования проводили после удаления из образцов НК кристаллического углеводорода путем многократной их экстракции в гептане. Полученные данные позволяют сравнить свойства исходного НК (до его набухания) и после длительного хранения в набухшем состоянии.

На рис. 4 представлена зависимость равновесного набухания в бензole образцов НК от концентрации спивающего агента (ПДК), кривая 1 относится к исходным образцам НК, кривая 2 показывает, как изменилось равновесное набухание в образцах, в течение года находившихся в набухшем, напряженном состоянии. Чтобы исключить возможность изменения густоты спшивки (равновесного набухания) вследствие процессов деструкции, которые могут идти в НК во времени, было изучено равновесное набухание НК, хранившегося то же время и в тех же условиях, но в свободном состоянии, т. е. без углеводорода (кривая 3). Сравнение кривых 2 и 3 показывает, что у образцов НК, длительное время находившихся в набухшем состоянии, равновесное набухание в бензole увеличилось. Особенно это различие заметно для наибольших степеней спшивания НК (наибольшие концентрации ПДК), что представляется вполне закономерным, так как в этом же интервале наблюдается достаточно резкое увеличение внутренних напряжений (рис. 2). Повышение степени набухания свидетельствует о потере под действием напряжения части спивающих узлов.

Таким образом, результаты изучения равновесного набухания хорошо подтверждают предположение о существовании внутренних напряжений в

каучуковой матрице, содержащей закристаллизованный углеводород, причем в сильно спищих образцах они приводят к заметному разрушению каучуковой сетки.

Исследование механических свойств образцов НК, длительное время содержащих кристаллический *n*-доказан, который затем был удален из них, также показывает закономерное уменьшение начального модуля по сравнению с исходными образцами (рис. 5). Наибольшее различие в этих величинах также проявляется для образцов, обладающих большими степенями спшивки (НК-5, НК-6).

Эти данные не являются неожиданными, так как начальный модуль (как и набухание) непосредственно связан с M_c [7] и его значительное падение также указывает на разрушение химических связей в каучуковой матрице.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что хранение спищих образцов НК, содержащих закристаллизованный углеводород, в ряде случаев приводит к разрыву химических связей и тем самым к изменению механических свойств вулканизатов.

Таким образом, показано, что в зависимости от степени спшивания набухшая до равновесия сетка запасает различный уровень напряжения. Это позволяет объяснить зависимость скорости миграции закристаллизованного низкомолекулярного компонента от степени спшивания. Полученные данные подтверждают определяющую роль механических напряжений в процессе фазового разделения в системах спищий НК — закристаллизованный растворитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Санчес А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2057.
2. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Санчес А., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2081.
3. Gibmeier H., Himmel K., Kerrutt G. // Kautschuk und Gummi. 1969. В. 22. № 10. S. 537.
4. Rehner J. Ir. // J. Polymer Sci. 1960. V. 46. Р. 550.
5. Кикоин А. К., Кикоин И. К. // Молекулярная физика. М., 1976. 480 с.
6. Тобольский А. // Структура и свойства полимеров. М., 1964. 322 с.
7. Трелоар Л. // Физика упругости каучука. М., 1953. 240 с.
8. Flory P. J. // Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; N. Y., 1953. 572 р.
9. Маврина Р. М., Ангерт Л. Г. // Препринты междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984. Доклад С₇.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26.02.88

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

RELATION OF INTERNAL STRESSES WITH PHASE SEPARATION IN CROSSLINKED NATURAL RUBBER — CRYSTALLIZABLE SOLVENT SYSTEMS

Summary

The value of the stress accumulated by the rubber matrix during its swelling has been evaluated from theoretical and experimental data. The stresses level depends on the degree of crosslinking of rubber and affects essentially the phase separation in the crosslinked rubber — crystalline hydrocarbon systems. Sometimes internal stresses result in the rupture of chemical bonds and in the change of mechanical properties of vulcanizates.