

Применения рассмотренного приближения облегчит теоретическое исследование кинетики радикально-цепного разрушения и более сложных случаев механодеструкции в модели цепей разной длины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
2. Регель В. Р., Черный Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1963. Т. 5. № 6. С. 925.
3. De Vries K. L., Lloyd B. A., Williams M. L. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 12. Р. 4644.
4. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Кукусенко В. С. // Структура и свойства полимерных материалов. Рига, 1979. 144 с.
5. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Механика композит. материалов. 1985. № 2. С. 354.
6. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ганн Л. А., Будгов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1637.
7. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Цобкалло Е. С., Чеголя А. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 558.
8. Чевычелов А. Д. // Механика полимеров. 1967. № 1. С. 68.
9. Манелис Г. Б., Полианчик Е. В., Смирнов Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 125.
10. Зайцев М. Г. // Механика композит. материалов. 1981. № 6. С. 1104.
11. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2495.
12. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 392.
13. Зайцев М. Г., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1246.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
18.10.90

УДК 541.64 : 536.7

© 1991 г. Ю. М. Лотменцев, В. Р. Синев
**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ РАСПАД
СИСТЕМ СШИТЫЙ ПОЛИМЕР — ПЛАСТИФИКАТОР**

Изучено влияние способа формирования вулканизационной сетки на фазовый распад пластифицированных вулканизатов. Обнаружено влияние упругих напряжений на степень фазового распада. В зависимости от способа формирования сетчатого пластифицированного полимера эти напряжения могут как способствовать, так и препятствовать процессу фазового распада.

Цель настоящей работы — изучение особенностей выделения фазы кристаллического пластификатора при потере термодинамической устойчивости шитого пластифицированного полимера. Имеются многочисленные данные о влиянии густоты сетки на термодинамику смешения и предел совместимости пластификатора с полимером [1]. Термодинамическая совместимость пластификаторов с сетчатым полимером снижается по мере увеличения плотности сетки. Эти данные, однако, относятся к так называемым напряженным сеткам, формируемым путем предварительного сшивания с последующим набуханием вулканизата в пластификаторе. Напряжения, возникающие в результате набухания шитого полимера, приводят к уменьшению термодинамического сродства компонентов. В работах [2, 3] показано, что в подобных системах также имеет место значительное ускорение фазового распада.

Принципиально иная картина должна наблюдаться в случаях получения пластифицированного шитого полимера путем предварительного совмещения линейного полимера с пластификатором с последующей вул-

канизацией. Подобная схема получения пластифицированных вулканизатов чаще всего используется в промышленности. В этом случае образуются ненапряженные сетки. Термодинамическая устойчивость таких систем, характеризуемая величиной свободной энергии смешения, должна быть выше. Следует также ожидать и различий в характере фазового распада, который имеет место при потере устойчивости. При фазовом распаде происходят объемные изменения полимерной матрицы в результате удаления из нее части пластификатора. Это в свою очередь должно приводить к появлению в ранее ненапряженной системе упругих сил, оказываемых влияние на ход фазового распада. В работе [4] показано, что в данном случае фазовый распад в отличие от данных работ [2, 3] замедляется. В настоящей работе проведена оценка влияния густоты сетки на равновесную степень фазового распада.

Объектом исследования служил каучук СКН-40 (жесткость по Дефо 810), пластифицированный 2,4-динитротолуолом (ДНТ). В качестве вулканизующих агентов использовали смесь *n*-хинондиоксима, тиурама Е и оксида цинка в равных весовых соотношениях. Общее количество отверждающих агентов изменяли в пределах 1,8–21 мас.% от содержания каучука. Плотность пространственной сетки n_c рассчитывали из данных о равновесном модуле упругости с помощью уравнения Уолла

$$\sigma = RTn_c \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right),$$

где σ — напряжение в расчете на истинное сечение, λ — степень деформирования.

Количество образующейся кристаллической фазы рассчитывали из данных о тепловых эффектах плавления, измеренных с помощью калориметра Барского.

На рис. 1 представлены типичные термограммы плавления фазы кристаллического пластификатора в системах, изготовленных по схеме пластификация — отверждение. С увеличением доли полимерного компонента площадь эндотермических пиков плавления уменьшается, что свидетельствует об уменьшении количества кристаллической фазы в образце. Пик плавления вулканизата (кривая 5) по сравнению с неотверженными системами (кривая 3) более растянут и смещен в область пониженных температур. Это указывает на уменьшение устойчивости кристаллической фазы в отверженной системе.

Для определения равновесной степени кристалличности C (весовой доли кристаллического пластификатора в вулканизате) были получены кинетические кривые кристаллизации, часть которых приведена на рис. 2. Для изучения кинетики кристаллизации вулканизат помещали в калориметрическую ампулу, выдерживали не менее 1 ч при $T > T_{\text{пл}}$, затем терmostатировали в течение заданного времени при $T < T_{\text{пл}}$ и определяли тепловой эффект плавления. Как видно из рис. 2, процесс кристаллизации характеризуется достаточно быстрым выходом на равновесие. Зависимость равновесной степени кристалличности от плотности пространственной сетки показана на рис. 3. Видно, что в вулканизатах с ненапряженной сеткой увеличение плотности сетки приводит к снижению количества кристаллической фазы, выделяющейся при фазовом распаде (кривые 1–4). В отличие от этого вулканизаты с напряженной сеткой, полученные путем набухания предварительно сшитого полимера, имеют обратную зависимость степени кристалличности от плотности сетки (кривые 5, 6). Различное влияние плотности сетки на степень кристалличности и соответствующее этому количество пластификатора, растворенного в полимере, можно объяснить исходя из представлений о вкладе упругих сил в величину энтропийного фактора энергии смешения $\Delta G_{\text{см}}$:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T(\Delta S_{\text{см}} + \Delta S_{\text{эл}}).$$

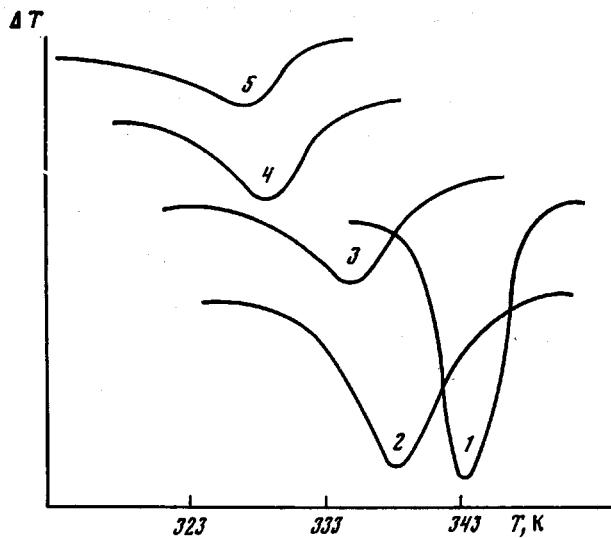


Рис. 1. Термограммы плавления пластификатора в системах СКН-40 – ДНТ состава 0 : 100 (1), 20 : 80 (2), 40 : 60 (3), 50 : 50 (4) и 40 : 60 (вулканизат, $n_c=3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) (5)

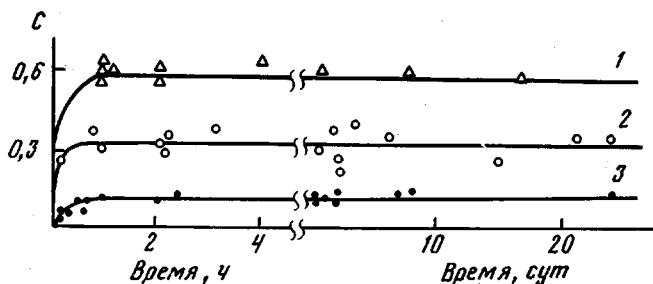


Рис. 2. Кинетические кривые кристаллизации при 293 К систем СКН-40 – ДНТ состава 20 : 80 (1), 40 : 60 (2), 40 : 60 (вулканизат, $n_c=3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) (3)

где $\Delta H_{\text{см}}$, $\Delta S_{\text{см}}$ – энталпия и энтропия смешения, $\Delta S_{\text{эл}}$ – эластическая составляющая энтропии.

При образовании в результате набухания напряженных сеток $\Delta S_{\text{эл}} < 0$. Повышение плотности сетки, как известно, приводит к снижению $\Delta S_{\text{эл}}$, что уменьшает растворимость пластификатора в полимере и увеличивает количество выделившейся кристаллической фазы. При образовании ненапряженных сеток (пластификация с последующим спшиванием однофазного раствора при температуре выше $T_{\text{пл}}$) величина $\Delta S_{\text{эл}}$ близка к нулю. Изменение условий растворимости (при $T < T_{\text{пл}}$) приводит к переходу системы в новое равновесное двухфазное состояние. Изменение свободной энергии системы при фазовом распаде ΔG_p , очевидно, может быть описано уравнением, аналогичным приведенному выше

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T(\Delta S_p + \Delta S_{p, \text{эл}})$$

Знак и величина $\Delta S_{p, \text{эл}}$ определяется изменением конформационного набора отрезков полимерных цепей в результате уменьшения объема полимерной матрицы после удаления из нее части пластификатора. Другим

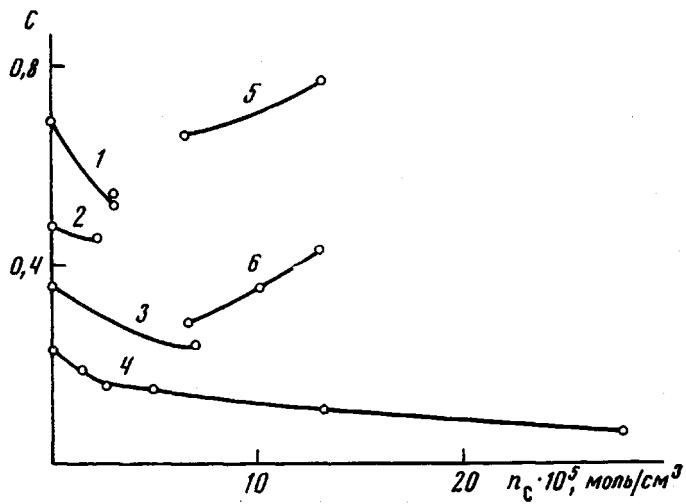


Рис. 3. Влияние плотности сетки на равновесную степень фазового распада систем СКН-40 – ДНТ состава 20 : 80 (1), 30 : 70 (2), 40 : 60 (3), 50 : 50 (4), 20 : 80 (5) и 40 : 60 (6). 1–4 – ненапряженная сетка; 5, 6 – напряженная

фактором, влияющим на $\Delta S_{p, \text{эл}}$, может быть образование частиц новой фазы, рост которых внутри полимерной сетки также должен сопровождаться ее конформационными изменениями. И в том и в другом случае эти изменения уменьшают число конформаций ($\Delta S_{p, \text{эл}} < 0$). Таким образом, при фазовом распаде ненапряженных сеток возникают упругие силы, приводящие к снижению движущей силы процесса фазового распада, к изменению состава образующихся сосуществующих фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М., 1978. 544 с.
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. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Санчес А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1946.
4. Лотманцев Ю. М., Синев В. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 31. № 2. С. 133

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
26.10.90