

УДК 541.64:532.73

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА МИГРАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПОНЕНТА ИЗ СИСТЕМЫ КАУЧУКООБРАЗНЫЙ ПОЛИМЕР-НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ УГЛЕВОДОРОД

© 1994 г. Т. Е. Гроховская, О. А. Серенко, А. Л. Волынский,
Г. М. Луковкин, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 27.09.93 г.

Исследованы композиции на основе четырех эластомеров (НК, СКД, полиоктилметакрилата и силиконового каучука), набухшие при 50°C до равновесного состояния в октадекане и охлажденные ниже температуры кристаллизации углеводорода. Изучена кинетика выделения низкомолекулярного компонента на поверхность образцов. Показано, что при одинаковой степени сшивания каучуковой матрицы основным фактором, определяющим скорость выпотевания углеводорода, является удаленность системы от температуры стекловидования полимерной матрицы: с уменьшением T_g каучука скорость выпотевания углеводорода возрастает.

Ранее было показано [1], что системы НК-низкомолекулярный углеводород, полученные при набухании каучука в расплаве углеводорода до равновесного состояния, оказываются нестабильными при температуре ниже температуры плавления углеводорода и расслаиваются в течение длительного времени. При этом значительная часть низкомолекулярного компонента выделяется из объема каучука, образуя на его поверхности пленку закристаллизованного углеводорода. Кинетика процесса выделения углеводо-

рода зависит от ряда факторов; так, в работе [1] было показано, что скорость выпотевания зависит от степени сшивки НК и температуры плавления низкомолекулярного компонента. Вопросы, связанные с процессом выпотевания углеводородов из различных резин, достаточно подробно рассмотрены в работах [2 - 4]. В работе [2] авторами изучен теоретически механизм выпотевания доказана из натурального каучука, однако большинство исследований носят прикладной характер, связанный с озонозащитным действием углеводородной пленки, образующейся на поверхности резин. Эти работы не содержат исчерпывающего механизма, который связывал бы все факторы, влияющие на кинетику рассматриваемого процесса.

Настоящая работа посвящена выяснению влияния природы каучука на процесс выпотевания твердого углеводорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пленки полимеров толщиной 0.5 мм. Сшивющим агентом НК и СКД служила перекись дикумила; значения M_c , определенные по набуханию в бензole [5], соста-^{чили} 14 750 и 14 790 соответственно. Условия вулканизации описаны в работе [1]. Образцы сшитого полиоктилметакрилата (ПОМА) получали ради-
кальной полимеризацией октилметакрилата при 70°C в присутствии инициатора и сива-
юще-^{го} агента — диметакрилатэтиленгликоля¹. Соав-

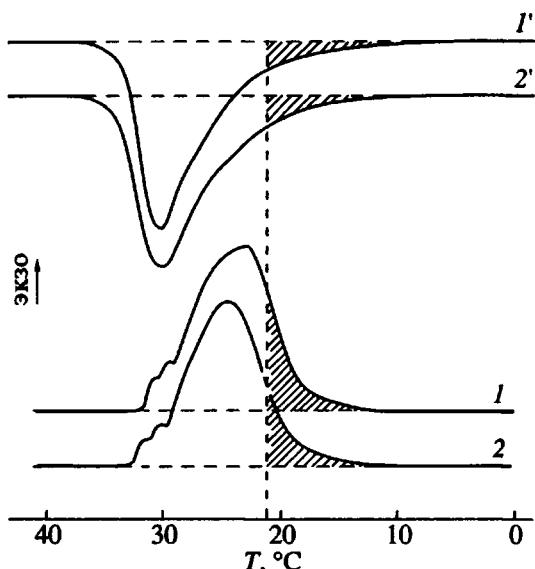


Рис. 1. Калориметрические кривые кристаллизации (1, 2) и плавления (1', 2') ОД в матрицах НК (1, 1') и СКД (2, 2').

¹ Авторы благодарят М.Б. Лачинова за помощь в синтезе образцов полиоктилметакрилата.

реакционной смеси рассчитывали так, чтобы M_c – средняя молекулярная масса цепей, соединяющих узлы, составляла 1.5×10^4 .

Силиконовый каучук (КС) представлял собой промышленный образец с $M_c = 1.5 \times 10^4$.

Каучуковые композиции готовили набуханием образцов в расплаве α -октадекана (ОД) при 50°C до равновесного состояния. Равновесно набухшие образцы НК, СКД, КС и ПОМА содержали 240, 200, 16 и 36 мас. % ОД соответственно. При достижении равновесия образцы извлекали из расплава и охлаждали ниже температуры кристаллизации ОД.

Кинетику выпотевания ОД изучали при комнатной температуре ($21 \pm 2^\circ\text{C}$). Изменение во времени концентрации углеводорода в каучуковых пленках определяли путем тщательной очистки выделившегося на поверхности углеводорода с последующей отмычкой гептаном. Образцы имели форму квадрата с длиной стороны 3 см. В зависимости от использованного каучука воспроизводимость результатов составляла 1 - 5%.

Калориметрические исследования проводили на термоанализаторе ТА 4000 фирмы "Метлер" при скорости охлаждения и нагревания 5 град/мин. Скорость нагревания при определении T_g каучуков составляла 20 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ДСК были исследованы процессы кристаллизации и плавления ОД в рассматриваемых системах. На рис. 1 представлены кривые плавления и кристаллизации ОД в НК и СКД. Аналогичные данные получены для ПОМА и КС. Сравнение данных для НК и СКД показывает, что в свежеприготовленных образцах, содержащих близкое количество ОД (200 - 240 мас. %), кривые, характеризующие кристаллизацию (плавление) растворителя в объеме НК и СКД, практически одинаковы. При достижении температуры, при которой исследовали процесс выпотевания углеводорода, закристаллизовывается основная масса ОД. Некоторая часть растворителя при температуре эксперимента остается в матрице в растворенном состоянии (этой части соответствуют заштрихованные площади пиков на кривых 1 и 2; вертикальной штриховой линией отмечена температура хранения образцов). Наличие при температуре наблюдения некоторого количества растворенного ОД следует также из теоретических расчетов по уравнению Флори [6]. Кроме того, длительность хранения наполненных образцов каучука, как уже упоминалось ранее [1] и как будет видно из дальнейшего, приводит к тому, что в матрице остается некоторое, по-видимому, равновесное количество молекулярно диспергированного углеводорода. На основании полученных данных можно предположить,

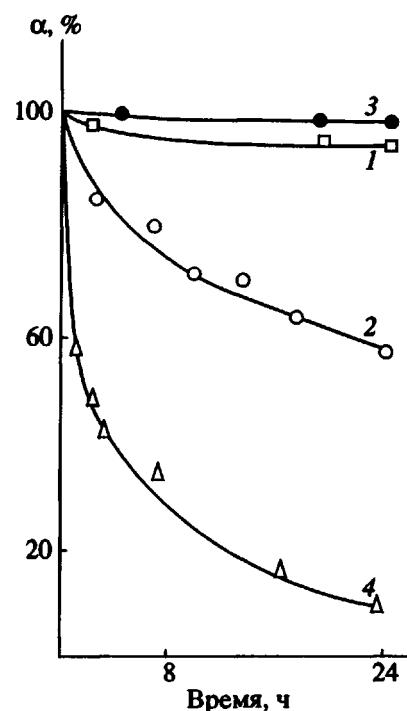


Рис. 2. Кинетические кривые выпотевания ОД из образцов НК (1), СКД (2), ПОМА (3) и КС (4). Равновесная степень набухания принята за 100%.

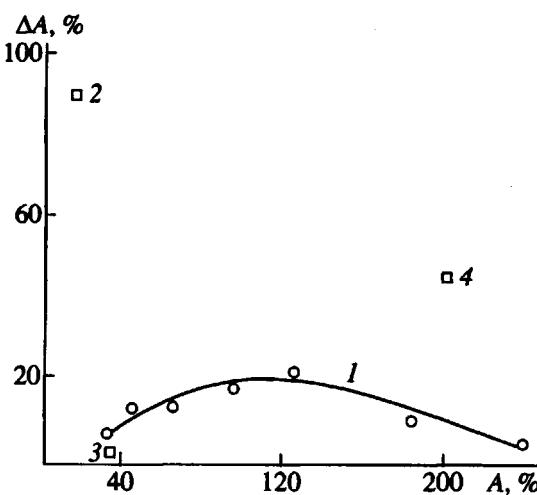


Рис. 3. Зависимость количества ОД, выделившегося на поверхность образцов за 24 ч (ΔA), от исходного содержания углеводорода (A) для НК (1) и значения ΔA для равновесно набухших образцов КС (2), ПОМА (3) и СКД (4).

что при $20 - 23^\circ\text{C}$ в образцах СКД и НК в растворенном виде находится около 10 - 17 мас. % ОД. Для КС и ПОМА количество растворенного ОД составляет $\sim 3 - 7$ мас. %.

Таким образом, понижение температуры равновесно набухших при 50°C образцов приво-

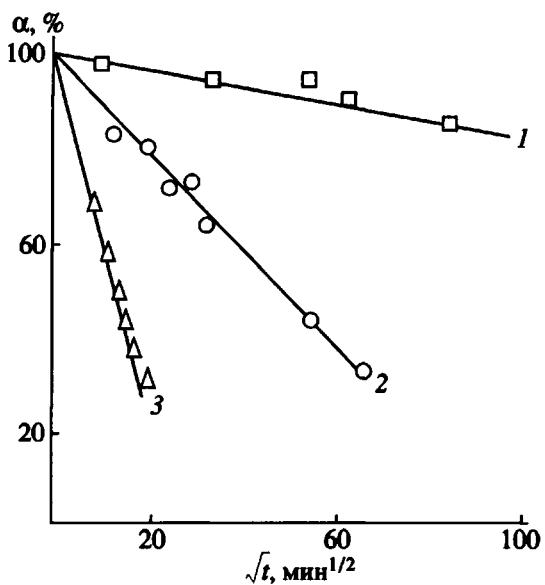


Рис. 4. Кинетика выпотевания ОД из образцов НК (1), СКД (2), КС (3). Равновесная степень набухания принята за 100%.

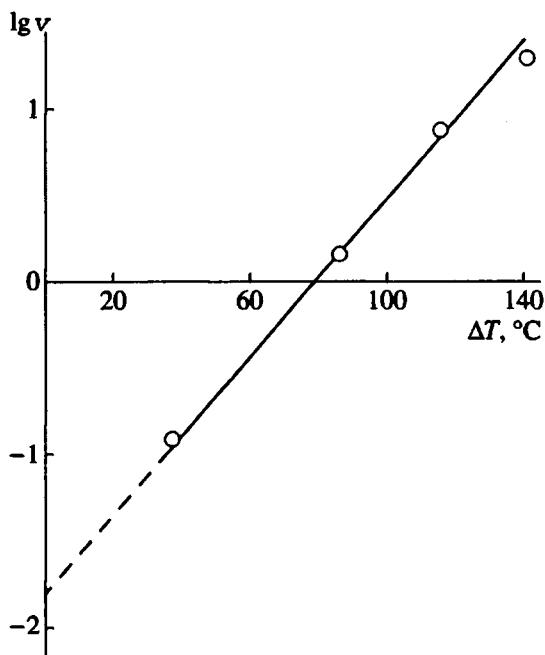


Рис. 5. Зависимость логарифма начальной скорости выпотевания ОД из каучуков от разности температур ($\Delta T = T_{\text{эксп}} - T_g$).

дит к кристаллизации основной массы растворителя в объеме полимера, в результате чего каучуковые цепи оказываются в сильно деформированном и, следовательно, напряженном состоянии [1].

При хранении образцов при температуре ниже температуры кристаллизации ОД большая часть

углеводорода выделяется из объема матрицы на поверхность образца, образуя пленку закристаллизованного ОД. Снимая образующуюся поверхностную пленку углеводорода через определенные промежутки времени, мы изучали кинетику этого процесса.

На рис. 2 представлена зависимость относительного изменения количества ОД в наполненных образцах каучуков при хранении их при комнатной температуре. Как видно из приведенных данных, скорости выпотевания углеводорода для этих образцов резко отличаются. В то время как для КС (кривая 4) ОД в течение 1 сут выделяется на поверхность практически полностью (при этом остающееся в пленке количество углеводорода, видимо, близко к равновесному), для ПОМА и НК за это время содержание ОД изменяется незначительно и для достижения в пленке равновесных концентраций необходимо несколько месяцев.

Исследованные равновесно набухшие образцы каучуков содержали заметно отличающиеся количества углеводорода. Чтобы выяснить, не связаны ли различия в скорости выпотевания с количеством предварительно введенного в матрицу углеводорода, нами были исследованы образцы НК, отличающиеся друг от друга только исходным количеством октадекана. На рис. 3 представлена зависимость количества октадекана, выделившегося за 24 ч на поверхности образцов, от исходного содержания углеводорода в НК. В широком интервале концентраций количество выпотевшего октадекана изменяется в ~2 раза. В то же время для трех других каучуков количество ОД, выделившегося за 24 ч на поверхность, изменяется почти на порядок (точки, отмеченные на рисунке цифрами). Таким образом, можно полагать, что наблюдаемые существенные различия в скоростях выделения углеводорода на поверхность образцов нельзя объяснить только разными начальными концентрациями октадекана в исследованных каучуках.

В работах [1, 2] был предложен механизм миграции кристаллического низкомолекулярного углеводорода из объемов вулканизированного НК, согласно которому закристаллизованный углеводород плавится под действием механических напряжений, запасенных каучуковой матрицей в процессе набухания и последующей кристаллизации растворителя, диффундирует через каучуковую фазу на поверхность, где он повторно кристаллизуется в ненапряженном состоянии.

В рамках этого механизма рассмотрим процесс миграции ОД из исследуемых образцов. Условия эксперимента были выбраны таким образом, чтобы исключить влияние на процесс выделения углеводорода степени сшивания каучуковой матрицы (средние молекулярные массы цепей между сшивками близки и образцы сшиты одним сшивющим агентом). В этих условиях, основываясь на

расчетах, проведенных в работе [7], можно полагать, что напряжения, запасаемые каучуковой матрицей в процессе набухания и приводящие к плавлению напряженных кристаллов ОД, будут мало отличаться друг от друга. По-видимому, разная скорость выделения углеводорода на поверхность образцов связана с различиями в диффузионных характеристиках растворенного низкомолекулярного компонента.

Это предположение согласуется с экспериментальными данными, свидетельствующими о том, что уменьшение веса набухших образцов пропорционально квадратному корню из времени (рис. 4). Отсюда следует, что рассматриваемый процесс действительно определяется диффузией, т.е. удаление ОД из объема набухшего образца связано с диффузионным потоком растворенного углеводорода через его границу.

Как следует из современных теоретических представлений [8 - 10], коэффициент диффузии растворителя в полимере обратно пропорционален вязкости диффузионной среды, зависящей от удельного свободного объема. В общем случае свободный объем диффузионной среды является функцией температуры; при температурах выше температуры стеклования величина свободного объема прямо пропорциональна разности между температурой эксперимента и температурой стеклования [9]. Таким образом, в рамках модели свободного объема в области высокогигелического состояния аморфных полимеров скорость диффузии низкомолекулярного компонента в объеме полимера будет определяться удаленностью исследуемой системы от температуры стеклования полимерной матрицы. Можно полагать, что чем больше значение $\Delta T = T_{\text{эксп}} - T_g$, тем быстрее будет проходить диффузия растворенного углеводорода. Для исследуемых матриц значения T_g , определенные методом ДСК, различаются достаточно заметно: $T_g = -65$ (НК), -95 (СКД), -17 (ПОМА) и -120°C (КС). Таким образом, процесс диффузии низкомолекулярного вещества в силиконовом каучуке должен идти быстрее, чем в других эластомерах, что при прочих равных условиях приводит к заметным различиям в скорости выделения ОД на поверхность образцов.

На рис. 5 представлена зависимость логарифма начальной скорости выпотевания углеводорода от $\Delta T = T_{\text{эксп}} - T_g$. Начальную скорость определяли по начальному наклону кинетических кривых (рис. 2). Экспериментальные точки, полученные для различных по своей природе полимеров, хорошо ложатся на одну прямую, что подтверждает выдвиннутое предположение: с уменьшением T_g полимерной матрицы скорость выпотевания углеводорода при прочих равных условиях возрастает. Уравнение прямой можно

представить в виде $\lg v = A + K(T - T_g)$, где A – логарифм начальной скорости выпотевания углеводорода при температуре стеклования, K – тангенс угла наклона кривой. По форме эта зависимость совпадает с зависимостью свободного объема полимера от температуры: $V_f = V_{f,g} + \alpha V_{f,g}(T - T_g)$, предсказываемой теорией Вильямса–Ландела–Ферри [11], т.е. можно полагать, что одним из факторов, определяющих скорость выпотевания углеводорода из каучуков, является величина свободного объема полимера.

Таким образом, представленные экспериментальные данные подтверждают предложенный в работах [1, 7] механизм миграции закристаллизованного низкомолекулярного компонента в каучуковой матрице. Согласно этому механизму, находящийся в объеме каучука в закристаллизованном состоянии углеводород плавится под действием механического напряжения, запасенного каучуковой матрицей, мигрирует через каучуковую фазу по диффузионному механизму на поверхность образца, где вновь кристаллизуется в ненапряженном состоянии. Основными факторами, определяющими скорость выпотевания углеводорода, являются удаленность температуры плавления низкомолекулярного компонента от температуры хранения системы, температура стеклования каучуковой матрицы, а также степень ее сшивки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Санчес А., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2081.
2. На С.Х., Томас А.Г. // Препринты междунар. конф. по каучуку и резине. Киев, 1978. А42.
3. Маврина Р.М., Ангерт Л.Г. // Препринты междунар. конф. по каучуку и резине. Москва, 1984. С 7.
4. Маврина Р.М., Ангерт Л.Г., Анисимов И.Г., Мелихова А.В. // Каучук и резина. 1972. № 12. С. 29.
5. Gibmeier H., Himmel K., Kerritt G. // Kautschuk und Gummi. 1969. В. 22. № 10. S. 537.
6. Flory P.J. // Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; N.Y.: Cornell Univ. Press, 1953.
7. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Санчес А., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1887.
8. Рейтлингер С.А. // Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
9. Peterlin A. // J. Macromol. Sci., Phys. 1975. V. 11. № 1. P. 57.
10. Чалых А.Е. // Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
11. Ферри Дж. // Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963.

Specific Features of Blooming of Low-Molecular-Mass Component in (Rubber Polymer)–(Low-Molecular-Mass Hydrocarbon) Systems

T. E. Grokhovskaya, O. A. Serenko, A. L. Volynskii,
G. M. Lukovkin, and N. F. Bakeev

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

Abstract – The composites based on four rubbers (natural rubber, butadiene rubber, poly(octyl methacrylate), and silicon rubber) were swollen in octadecane at 50°C until equilibrium and then cooled below the crystallization temperature of hydrocarbon. The kinetics of blooming of low-molecular-mass component from the above composites was studied. At a given temperature, the rates of blooming of low-molecular-mass component from rubber matrices with similar cross-linking density were shown to be primarily controlled by glass transition temperature of the polymer matrix: the lower the glass transition temperature, the higher the rate of blooming of hydrocarbon.