

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПОНЕНТА В СИСТЕМЕ СШИТЫЙ КАУЧУК–ЛИНЕЙНЫЙ УГЛЕВОДОРОД

© 1998 г. О. А. Серенко*, Т. Е. Гроховская**, А. Л. Волынский**, Н. Ф. Бакеев*

* Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

** Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 15.07.97 г.
Принята в печать 26.02.97 г.

Исследованы композиции на основе различных сшитых каучуков, содержащих в объеме октадекан. Установлено, что при температуре ниже температуры плавления октадекан находится в объеме сшитого каучука в двух фазовых состояниях – кристаллическом, распределенном в объеме каучуковой матрицы, и в виде раствора в каучуке. При определенном соотношении растворенного и твердого октадекана (1 : 6), которое не зависит от типа каучука, типа вулканизующего агента и степени сшивания каучуковой матрицы, на термограммах нагревания образцов композиций наблюдаются два пика плавления углеводорода. Октадекан, растворенный в полимере при температуре хранения, перераспределяется между различными структурными областями каучука при миграции основной массы углеводорода из объема полимера на его поверхность; это приводит к увеличению дисперсности кристаллической фазы, образующейся при резком охлаждении образца композиции, и к понижению температуры плавления углеводорода.

В композициях сшитый каучук–линейный углеводород, полученных набуханием вулканизаторов в расплаве углеводорода и содержащих более 20% последнего, при охлаждении до температуры ниже температуры кристаллизации растворителя происходит фазовый распад образованием кристаллов углеводорода, распределенных в объеме полимерной матрицы [1]. Полученная таким способом система оказывается нестабильной при комнатной температуре (ниже температуры плавления углеводорода). Часть углеводорода мигрирует на поверхность вулканизата, образуя пленку закристаллизованного растворителя. Это явление получило название “выпотевания”.

В работах [1–3], посвященных калориметрическому исследованию композиций сшитый каучук–кристаллический углеводород в процессе выпотевания низкомолекулярного ингредиента, были отмечены видоизменения во времени термограмм плавления углеводорода в объемах сшитых каучуков. Так, в образцах, содержащих равновесное (максимальное для данной температуры набухания) количество углеводорода, наблюдается один пик плавления, температура которого близка к температуре плавления свободного углеводорода. Со временем на термограммах появляется плечо, в процессе дальнейшего выпотевания переходящее во второй пик. При завершении выпотевания вновь остается только один пик

плавления, температура которого значительно ниже или близка к температуре хранения образцов композиции и ниже температуры плавления свободного углеводорода.

Появление двух пиков плавления на термограммах, полученных в процессе выпотевания, авторы работ [1–3] связали с гетерогенной структурой вулканизационной сетки каучука. Гетерогенная структура может явиться причиной неоднородного распределения низкомолекулярного компонента в объеме полимера, в результате которого возникают и существуют две его микрофазы, имеющие различный состав и отличающиеся температуры плавления. Но оставалось неясным, почему гетерогенная структура трехмерных сеток является причиной фазового разделения, приводящего к возникновению только двух, а не более, существующих микрофаз?

Настоящая работа посвящена детальному исследованию особенностей плавления *n*-октадекана, закристаллизованного в объеме каучуковой матрицы, в зависимости от различных условий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пленки сшитых каучуков толщиной 0.5 мм: натуральный каучук, дивиниловый каучук марки СКД, бутилкаучук. В качестве сшивающих агентов применяли перекись дикумила,

серу. Условия вулканизации описаны в работе [1]. Полученные вулканизаты НК, СКД и бутилкаучук отмывали в ацетоне в течение 1 суток, а затем сушили на воздухе при комнатной температуре.

Величины M_c смешанного каучука определяли по набуханию в бензole при 25°C. Величину M_c рассчитывали по уравнению Флори–Ренера табличным способом [4]. Значение константы Хаггинаса для НК и СКД принимали равным 0.43 [4], для бутилкаучука – 0.5 [5].

Каучуковые композиции вулканизат–*n*-октадекан ($T_{pl} = 28.2^\circ\text{C}$) готовили набуханием в расплаве углеводорода до равновесного состояния, которое достигалось за 3 ч. Набухшие образцы охлаждали ниже температуры кристаллизации углеводорода, помещая их в воду со льдом. После очистки поверхности образцов количество введенного углеводорода определяли весовым способом.

Кинетику выпотевания углеводорода изучали при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Изменение во времени концентраций углеводорода в каучуковых пленках определяли весовым способом после тщательной очистки выделившегося на поверхность углеводорода, последующей отмычки образцов гептаном и их высушиванием до постоянной массы.

Калориметрические исследования проводили на термоанализаторе TA-4000 фирмы "Mettler" в ячейке DSC-30. Образцы композиций быстро охлаждали до -30°C , затем нагревали до 50°C со скоростью 10 град/мин. За температуру перехода принимали температуру, соответствующую экстремуму на термограммах. Температуру стекловаления, кристаллизации и плавления каучука определяли калориметрическим методом. Образец охлаждали до -100°C , а затем нагревали до 50°C со скоростью 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены термограммы плавления октадекана в объеме вулканизата СКД с $M_c = 14$ кг/моль, содержащего различные количества углеводорода, т.е. испытанного через разные промежутки времени после приготовления и удаления с его поверхности выделившегося октадекана. Отметим, что наблюдаемые видоизменения термограмм плавления углеводорода не зависят от типа каучука. Так, для исследованных систем НК–октадекан, бутилкаучук–октадекан с разными величинами M_c термограммы плавления углеводорода данных композиций аналогичны приведенным на рис. 1 [6]. Для простоты описания приведенных термограмм обозначим пик с высокой температурой плавления как пик I, а пик с меньшей температурой плавления – пик II.

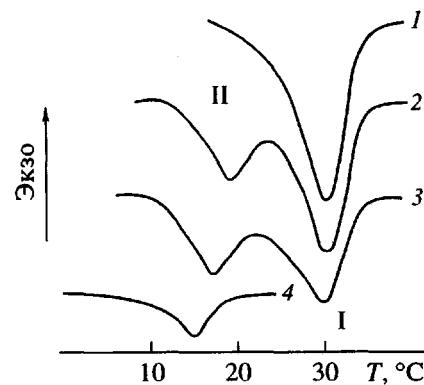


Рис. 1. Калориметрические кривые плавления октадекана в объеме СКД ($M_c = 14$ кг/моль), полученные в процессе выпотевания углеводорода. Массовая доля каучука в композиции $\Phi_k = 0.42$ (1), 0.57 (2), 0.65 (3) и 0.85 (4). Пояснения в тексте.

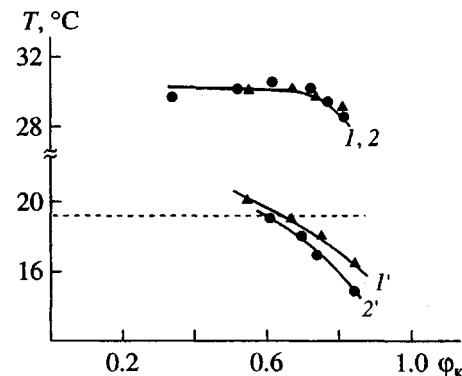


Рис. 2. Зависимость температуры плавления октадекана в объеме СКД с $M_c = 14$ (1, 1') и 4 кг/моль (2, 2') от состава композиций, полученных в процессе выпотевания углеводорода. Штриховой линией отмечена температура хранения образцов. 1, 2 – значения T_{pl} пика I, 1', 2' – пика II.

Сравнение термограмм показывает, что величина пика I уменьшается в процессе выпотевания, в то время как пик II меняется мало.

На рис. 2 показаны зависимости температуры плавления, определенные по пикам I (кривые 1, 2) и II (кривые 1', 2') в зависимости от общего состава композиции для СКД с разными значениями M_c . Представленная зависимость показывает, что значения T_{pl} пика I мало изменяются и близки к температуре плавления свободного октадекана. Значения T_{pl} пика II уменьшаются при выпотевании октадекана из объема СКД. Заметим, что значения T_{pl} обоих пиков мало зависят от степени сшивания каучука. На рис. 2 штриховой линией отмечена температура хранения образцов композиций. Значения температур пика I выше этой

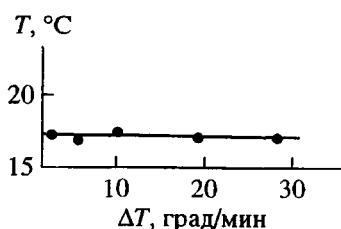


Рис. 3. Зависимость температуры плавления октадекана в объеме НК с $M_c = 14$ кг/моль от скорости нагревания образцов. Содержание октадекана в композиции 15%.

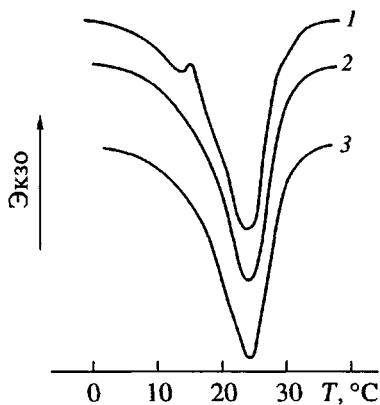


Рис. 4. Калориметрические кривые плавления октадекана в объеме НК ($M_c = 7$ кг/моль, $\Phi_k = 0.6$) при скорости нагревания 10 град/мин. Термограммы получены: 1 – после быстрого охлаждения (50 град/мин), 2 – после медленного охлаждения (1 град/мин), 3 – при повтором прогревании образца, представленного термограммой 1.

температуры. Можно заключить, что часть октадекана, ответственная за пик I на термограмме плавления, при температуре хранения композиций находится в объеме вулканизата в твердом, кристаллическом состоянии. Температуры пика II ниже температуры хранения. Учитывая, что жидкий углеводород хорошо совместим с каучуком [5], можно полагать, что часть октадекана, ответственная за пик II, при температуре хранения растворена в каучуке.

Возникает вопрос, какое количество углеводорода может раствориться в каучуке при температуре хранения образцов композиции? Используя уравнение Флори [7], можно оценить то возможное количество октадекана в объеме сшитого каучука, которое будет иметь температуру замерзания (плавления) ниже или равную температуре хранения. Полученное значение составляет менее 20% октадекана. Согласно условиям расчета, полученная величина растворенного в каучуке углеводорода является равновесной для данной температуры хранения композиций.

О равновесном составе композиции при определенной температуре можно судить по независимости температуры фазового перехода первого рода от скорости нагревания (охлаждения) [8]. На рис. 3 представлена зависимость температуры плавления октадекана от скорости нагревания образца композиции. Приведенные на рисунке значения $T_{\text{пл}}$ получены для образца, из объема которого выпотевание прекратилось, но в нем осталось 15% октадекана. Как видно, значения $T_{\text{пл}}$ в этом случае не зависят от скорости нагревания. Независимость температуры фазового перехода первого рода от скорости нагревания указывает на то, что рассматриваемый процесс является равновесным [8], и в объеме каучука содержится равновесное количество растворителя.

Таким образом, при температуре хранения в объеме композиции, содержащей больше 20% углеводорода, часть его будет находиться в кристаллическом состоянии, а другая (<20%) растворена в каучуке. Кристаллизация большей части углеводорода *in situ* приведет к фиксированию структуры вулканизата, приобретенной им при набухании в расплаве углеводорода. В результате сетка каучука оказывается трехмерно деформированной, а энтропийная сила деформированного вулканизата нескомпенсированной энтропийным давлением набухания. Каучуковая матрица переходит в напряженное состояние и начинает оказывать давление на образовавшиеся кристаллы октадекана, под действием которого они плавятся [9]. Расплавленный таким образом углеводород создает избыток растворенного в каучуке низкомолекулярного компонента, который мигрирует на поверхность. Очевидно, что воздействие внутренних напряжений испытывает только твердая фаза октадекана, деформирующая каучуковую сетку и способная воспринять напряжение деформированной сетки каучука. Плавление кристаллов октадекана под действием внутренних напряжений приводит к уменьшению содержания кристаллического октадекана в объеме вулканизата и к уменьшению площади пика I.

Как отмечено выше, появление пика II на термограммах плавления происходит при уменьшении общего содержания октадекана в объеме материала в процессе выпотевания. В работах [10, 11] рассмотрены причины множественности эндотермических пиков плавления и, в частности, отмечена зависимость температуры плавления от дисперсности кристаллов. В рассматриваемом нами случае можно предположить, что причина данного явления связана с присутствием в объеме вулканизата кристаллов углеводорода двух преимущественных размеров [10]. Так, при комнатной температуре в объеме композиции часть октадекана находится в твердом состоянии, другая – в жидком, растворенном в каучуке. При быстром ох-

лаждении такого образца от комнатной температуры до -30°C кристаллизации подвергается только растворенный в каучуке октадекан. При быстром охлаждении кристаллизующихся веществ, как правило, образуется мелкодисперсная кристаллическая фаза [11]. Можно предположить, что образовавшиеся при быстром охлаждении кристаллы октадекана будут отличаться по своим размерам от уже присутствующих в объеме вулканизата кристаллов октадекана.

Для подтверждения этого предположения провели следующий эксперимент. Образец композиции охлаждали от комнатной температуры со скоростью 1 град/мин, а затем расплавляли со скоростью 10 град/мин, т.е. со скоростью получения термограмм, представленных на рис. 1. Результаты этого эксперимента приведены на рис. 4 (термограммы 1 и 3). Видно, что на термограмме, полученной при медленном охлаждении, нет второго пика плавления. На рисунке также показана термограмма образца этой же композиции, но полученная при быстром охлаждении от комнатной температуры до -30°C . На этой термограмме наблюдаются два пика плавления. На основании полученного результата можно заключить, что при медленном охлаждении растворенный при комнатной температуре октадекан закристаллизовался, образуя кристаллы с размерами, близкими к размерам уже присутствующих в объеме каучука кристаллов низкомолекулярного вещества.

Если образец композиции после быстрого охлаждения и последующего нагревания со скоростью 10 град/мин (рис. 4, термограмма 1) вновь быстро охладить до -30°C и нагреть с той же скоростью, то на полученной термограмме второй пик плавления октадекана отсутствует (термограмма 2). Можно предположить, что в данном случае расплавленный углеводород при быстром охлаждении кристаллизуется в объеме полимера с образованием кристаллов одного размера. Итак, появление двух эндотермических пиков на термограммах связано с образованием после быстрого охлаждения в объеме вулканизата кристаллов углеводорода двух преимущественных размеров.

В табл. 1 приведены составы композиций вулканизат–октадекан, при которых наблюдается разделение пика плавления на пики I и II. Видно, что разделение пика плавления на пики I и II происходит при определенной концентрации октадекана в объеме вулканизата и практически не зависит от типа каучука, типа вулканизующего агента, влияющего на структуру каучука и степени сшивания каучука. Разделение суммарного пика нескольких компонентов на составляющие пики каждого компонента зависит от многих факторов, одним из которых является соотношение концентраций. Считая, что концентрация углево-

Таблица 1. Состав композиции вулканизат каучука–октадекан, при котором наблюдаются два пика плавления на термограмме нагревания

Тип каучука	Вулканизующий агент	M_c , кг/моль	Φ_k
НК	Перекись дикумила	14	0.45 ± 0.02
		7	0.45 ± 0.02
		5	0.45 ± 0.02
	Сера	14	0.42 ± 0.02
		7	0.45 ± 0.02
СКД	Перекись дикумила	14	0.46 ± 0.02
		9	0.46 ± 0.02
	Сера	14	0.46 ± 0.02
		4	0.46 ± 0.02
Бутилкаучук	Сера	2	0.46 ± 0.02

дорода, совместимого с каучуком при температуре выпотевания, является величиной постоянной, можно рассчитать соотношение концентраций растворенного и твердого октадекана, при котором наблюдается разделение пика плавления на пики I и II (их соотношение составляет 1 : 6). Заметим, что вопрос, почему должно выполняться именно это соотношение количества жидкого углеводорода к количеству кристаллического для разделения широкого пика плавления на два (пики I и II) для данных условий получения термограмм, остается открытым.

В табл. 2 приведены температуры стеклования свободного НК и НК, содержащего оставшееся после завершения выпотевания количество октадекана. Температура стеклования T_c НК, из объема которого прекратилось выпотевание октадекана, но осталось равновесно возможное количество углеводорода, растворенного в полимере, меньше T_c НК, не содержащего в своем объеме углеводорода, и меньше T_c НК, содержащего 250% октадекана. Для СКД (табл. 2), свободного и содержащего октадекан, оставшийся после завершения выпотевания, T_c практически не меняется, но изменяется температура кристаллизации каучука. Таким образом, растворенный в каучуке углеводород, адсорбируясь на цепях полимера, нарушает межмолекулярное взаимодействие, что приводит или к понижению T_c , или температуре кристаллизации каучука [6]. Однако такое

Таблица 2. Значения температур стеклования T_c НК и температур кристаллизации T_k СКД, входящих в состав композиции вулканизат каучука–октадекан (M_c каучуков 7 кг/моль)

Скорость нагревания, град/мин	Содержание октадекана, %	T_c , °C	T_k , °C
5	—	-65.5 ± 0.5	—
5	15*	-63.9 ± 0.5	—
20	—	-58.7 ± 0.5	—
20	15*	-62.1 ± 0.5	—
10	—	-102.5 ± 0.5	-63.7 ± 0.5
10	10*	-102.9 ± 0.5	-64.3 ± 0.5
10	10**	-102.9 ± 0.5	-65.1 ± 0.5

* В объем вулканизата октадекан вводили методом набухания в расплаве углеводорода.

** В объеме вулканизата осталось данное количество октадекана после завершения выпотевания.

воздействие растворенного в каучуке углеводорода на свойства полимерной матрицы происходит только после завершения выпотевания углеводорода.

В свежеприготовленных образцах НК и СКД, содержащих количества октадекана, близкие к равновесно возможной концентрации углеводорода при температуре хранения (10–20%), температура стеклования НК и температура кристаллизации СКД не меняются (табл. 2). Заметим, что за время хранения образцов композиций в каучуковой матрице не протекают процессы старения (окисление или деструкция) каучука. Так, за время хранения величина M_c тщательно отмытого в гептане от октадекана и высущенного на воздухе до постоянной массы образца сшитого каучука не изменяется и остается равной исходной величине M_c .

Возникает вопрос, почему воздействие растворенного в каучуке углеводорода на свойства полимера проявляется как постэффект выпотевания углеводорода из объема сшитого каучука на его поверхность?

В работе [12] отмечено, что процесс выпотевания низкомолекулярной добавки весьма чувствителен к тонкой структуре вулканизатов (ММР отрезков цепей между узлами сшивок), поскольку выпотевание вызвано внутренними напряжениями и распределением их по объему сшитого полимера. Различия в ММР приводят к разному количеству октадекана, расплавленного под действием внутренних напряжений каучуковой сетки и, сле-

довательно, к разному количеству создаваемого избытка углеводорода, мигрирующего на поверхность. Лимитирующей стадией выпотевания является диффузия создавшегося избытка растворенного в каучуке углеводорода на поверхность полимера [6]. С другой стороны, известно, что вулканизованные каучуки не имеют гомогенной структуры [13]. Вследствие структурной гетерогенности, пространственная сетка каучука состоит из областей, обладающих большими или меньшими плотностями сшивания.

Столь сложная структура после введения в ее объем октадекана и последующей его кристаллизацией *in situ*, очевидно, должна и релаксировать сложным образом. Можно предположить, что процесс выпотевания сопровождается перераспределением растворенного октадекана между областями каучука, имеющими различные степени сшивания. Конечной целью этого процесса является такое перераспределение октадекана, в результате которого все существующие гетерогенные области будут содержать равновесные при температуре выпотевания количества углеводорода. Нахождение растворенного октадекана в различных структурных областях сшитого каучука, возможно, приводит при охлаждении образцов композиций к образованию мелкокристаллической фазы углеводорода. Это предположение основано на том, что при уменьшении общего содержания октадекана в каучуке наблюдается расширение пика плавления углеводорода (рис. 1).

Согласно представлениям термодинамики систем с высокоразвитой поверхностью, температура фазового перехода (в данном случае температуры плавления) зависит от дисперсности кристаллической фазы [14]. При одинаковой общей концентрации низкомолекулярного компонента температура плавления будет тем ниже, чем меньше размер образовавшихся кристаллов. Так, авторами работы [15] обсуждаются результаты, полученные при изучении замерзания воды в узких порах. Установлено, что при повышении дисперсности, увеличивающей межфазную поверхность, повышается содержание незамерзшей влаги. Можно предположить, что наблюдаемое понижение температуры плавления, соответствующий пику II, вызвано увеличением дисперсности образующихся при быстром охлаждении кристаллов октадекана, находящихся в разных структурных областях сшитой каучуковой матрицы. Часть углеводорода в более сшитых областях каучука не может закристаллизоваться *in situ* при охлаждении и остается растворенной в каучуке при низких температурах (при температуре стеклования НК или же при температуре кристаллизации для СКД). Наличие небольшого количества растворенного октадекана при низких температурах в объеме сшитого каучука, возможно, и

приводит к наблюдаемому эффекту понижения температуры стеклования НК и кристаллизации СКД.

Таким образом, при температуре выпотевания углеводород в объеме сшитого каучука находится в двух фазовых состояниях, распределенных в объеме каучуковой матрицы, – кристаллическом и растворенном в каучуке. Наличие растворенного углеводорода в объеме материала после резкого охлаждения системы с последующим нагреванием с определенной скоростью приводит к появлению двух пиков на термограммах плавления при определенном соотношении концентраций растворенного и закристаллизованного октадекана (1 : 6). Это соотношение концентраций не зависит от типа каучука, типа вулканизующего агента и степени сшивания каучуковой матрицы. Растворенный при температуре выпотевания октадекан перераспределяется в процессе выпотевания между различными структурными областями каучука, что вызывает увеличение дисперсности кристаллической фазы, образующейся при резком охлаждении образца композиции, и понижение температуры ее плавления.

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., Луковкин Г.М., Санчес А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1946.
3. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Луковкин Г.М., Санчес А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1932.
4. Gibmeir H., Hummel K., Kerutt G. // Kautschuk und Gummi. 1969. В. 22. № 10. S. 537.
5. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972. С. 170.
6. Серенко О.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1995.
7. Flory P.J. // Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
8. Cantow H.-J., Schuster R. // Polym. Bull. 1982. В. 8. S. 225.
9. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Санчес А., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2081.
10. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальномассонирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 160.
11. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
12. Серенко О.А., Гроховская Т.Е., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1228.
13. Dusek K., Prins W. // Adv. Polym. Sci. 1969. V. 6. № 1. P. 1.
14. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
15. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1987. С. 180.

Peculiarities of Melting of a Low-Molecular-Mass Component in the Cross-linked Rubber–Linear Hydrocarbon System*

O. A. Serenko*, T. E. Grokhovskaya**, A. L. Volynskii**, and N. F. Bakeev*

* Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

** Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—Compositions based on various cross-linked rubbers containing octadecane were studied. It was established that at temperatures below the melting point octadecane occurs in the volume of cross-linked rubber in two phase states: (i) a crystalline state distributed in the volume of rubber matrix, and (ii) as a solution in rubber. At a definite ratio between dissolved and solid octadecane (1 : 6), which is independent of the types of rubber and vulcanizing agent and the degree of cross-linking, thermograms of composition samples exhibit two melting peaks of the hydrocarbon. Octadecane dissolved in the polymer at a temperature of storage is redistributed between different structural regions of rubber during migration of the main part of the hydrocarbon from the volume of polymer to its surface; this leads to an increase in the dispersity of the crystalline phase formed during abrupt cooling of the composition sample and to a decrease in the hydrocarbon melting point.