

УДК 678.7:539.21

### СТРУКТУРНЫЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Лазоренко М. В., Баглюк С. В., Рокочий Н. В.,  
Шут Н. И.

Смешение каучуков с активными наполнителями вызывает изменение их структуры и физико-механических свойств [1, с. 235; 2, с. 110]. Наполненный эластомер представляет собой систему, состоящую из свободного каучука, наполнителя и связанного на частицах наполнителя каучука, образующего межфазный (граничный) слой. Для расчета теплофизических параметров наполненных вулканизатов необходимо учитывать теплофизические характеристики не только собственно каучука и наполнителя, но и межфазного слоя.

Целью проведенной работы была оценка теплоемкости межфазного слоя и его объемной доли по отношению к наполнителю в эластомерах. Для этого исследовали резину на основе СКМС-10, в рецептуру которой входили 2,75 мас. ч. альтакса, 5 мас. ч. оксида цинка, 2 % серы и наполнители различной активности — технический углерод марок П803, П514, П324 и П234, содержание которых варьировали. Диаметры частиц наполнителя по данным электронной микроскопии [3; 4, с. 252] соответственно равны 140, 56, 40 и 26 нм. Плотность и другие теплофизические характеристики исследуемых вулканизатов при 20 °С известны [5].

Существующие формулы для расчета обобщенной теплопроводности при смешении каучука с наполнителями не учитывают теплового сопротивления на границе полимер — наполнитель, и расчетные значения, строго говоря, отличаются от экспериментальных [6, с. 19]. Это подтверждают приведенные на рис. 1 экспериментальные и расчетные кон-

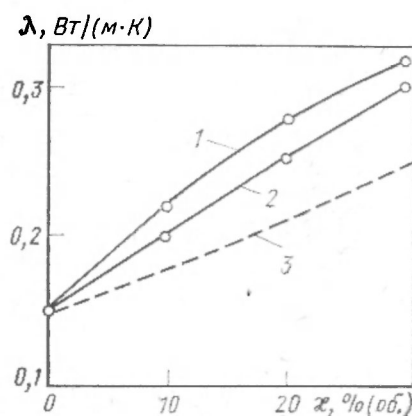


Рис. 1. Концентрационные зависимости теплопроводности наполненного вулканизата на основе СКМС-10.

Технический углерод: 1 — П234; 2 — П803; 3 — расчетная кривая.

Характеристики наполненных резин на основе СКМС-10

Показатель	Тип и содержание, % (об.), наполнителя												
	П803				П514			П324			П234		
	0	10	20	30	10	20	30	10	20	30	10	20	30
$T_c, ^\circ\text{C}$	-73	-70	-69	-68	-70	-69	-68	-70	-69	-68	-70	-69	-68
$\rho, \text{кг/м}^3$	1071	1163	1210	1300	1,162	1,218	1,342	1,161	1,225	1,372	1,161	1,231	1,402
$\Delta C_p,$ кДж/(кг·К)	0,368	0,314	0,259	0,213	0,308	0,251	1,196	0,304	0,240	0,185	0,300	0,230	0,175
кДж/(м <sup>3</sup> ·К)	0,394	0,365	0,313	0,277	0,340	0,302	0,270	0,272	0,296	0,252	0,248	0,283	0,245

Примечания.  $T_c$  — температура стеклования;  $\rho$  — плотность;  $\Delta C_p$  — скачок теплоемкости при  $T_c$ .

центрационные зависимости вулканизата на основе СКМС-10.

В настоящее время точные методы при определении объемной доли полимера в межфазном слое и теплоемкости межфазного слоя практически нигде, за исключением работы Бартенева с сотр. [7], не применялись. Предпринимались лишь отдельные попытки качественной оценки этих величин [8; 9, с. 101; 10; 11]. Мы оценивали эти характеристики по результатам теплофизических измерений удельной теплоемкости ( $C_p$ ) на динамическом калориметре, теоретически разработанном Ю. К. Годовским и Ю. П. Барским [12]. Погрешность экспериментальных результатов в области низких температур равна 2 % при доверительной вероятности 0,95. Температурные зависимости  $C_p$  резин, наполненных техническим углеродом П234, и схема определения скачка теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) и температуры стеклования ( $T_c$ ) представлены на рис. 2. Экспериментальные значения  $T_c$  при скорости на-

грева 2,5 град/мин и  $\Delta C_p$  приведены в таблице. Если  $\kappa$  — объемная доля наполнителя в полимере, а  $\kappa_*$  — объемная доля связанного полимера, то очевидно соотношение

$$\kappa_* = \alpha_* \kappa \tag{1}$$

где  $\alpha_*$  — коэффициент, выражающий отношение объема связанного полимера к объему наполнителя.

Согласно опубликованным данным [1, 2, 4, 5, 7—11, 13], с увеличением содержания активного наполнителя доля полимера в свободном состоянии уменьшается. Остальная его часть переходит в связанное состояние, при котором подвижность сегментов затруднена и на спектрах внутреннего трения четко наблюдаются  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -релаксационные переходы. Так,  $\alpha$ -переход связан с размораживанием сегментов в свободном полимере, а  $\alpha'$ -переход — в связанном, причем значение  $T_{\alpha'}$  на 25—30° больше, чем  $T_\alpha$  [13]. Поскольку с увеличением содержания наполнителя свободная часть полимера уменьшается, то при  $T_c$  уменьшается и  $\Delta C_p$ , рассчитанный на единицу объема полимера (см. таблицу):

$$\Delta C_p = \Delta C_{p0} - m_i \kappa \tag{2}$$

где  $\Delta C_{p0}$  — скачок теплоемкости для ненаполненного образца;  $m_i$  — константа, зависящая от типа наполнителя и полимера.

Из данных рис. 3 следует, что для технического углерода П803, П514, П324 и П234 соответственно  $m_1 = 1,1 \cdot 10^2$  кДж/(м<sup>3</sup>·К),  $m_2 = 4,5 \cdot 10^2$  кДж/(м<sup>3</sup>·К),  $m_3 = 5,0 \cdot 10^2$  кДж/(м<sup>3</sup>·К),  $m_4 = 5,6 \cdot 10^2$  кДж/(м<sup>3</sup>·К). Отсюда можно также определить  $\alpha_*$ . Так, при  $\Delta C_p = 0$  имеем  $\kappa = \kappa_0$ , где, согласно представленным данным,  $\kappa_0$  равен 0,93; 0,85; 0,80; 0,70. При  $C_p = 0$  в образце имеется только связанный полимер с объемной долей 1 —  $\kappa_0$ . Следовательно, получим

$$\alpha_* = 1/\kappa_0 - 1 \tag{3}$$

Оказалось, что для вулканизатов, наполненных техническим углеродом П803, П514, П324 и П234,  $\alpha_*$  соответственно равен 0,075; 0,18; 0,25; 0,43. Толщину межфазного слоя ( $\delta$ ) определяли по формуле

$$\alpha_* = (1 + 2\delta/a)^3 - 1 \tag{4}$$

где  $a$  — диаметр частиц наполнителя.

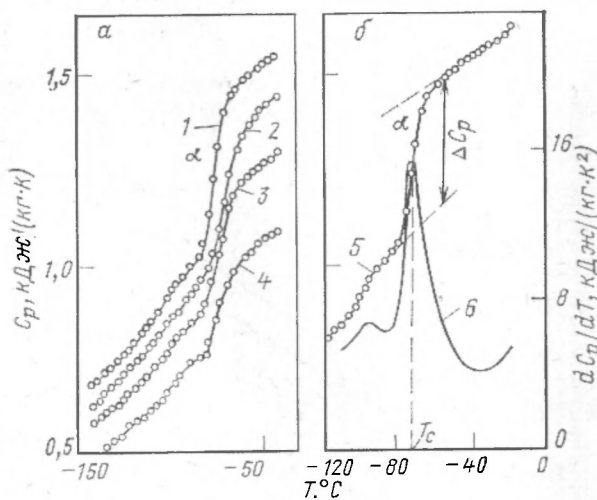


Рис. 2. Температурные зависимости удельной теплоемкости вулканизата на основе СКМС-10, наполненного техническим углеродом П234, а также схема определения скачка теплоемкости  $\Delta C_p$  (кр. 5) и температуры стеклования  $T_c$  (кр. 6).

Содержание наполнителя, % (об.): 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30.

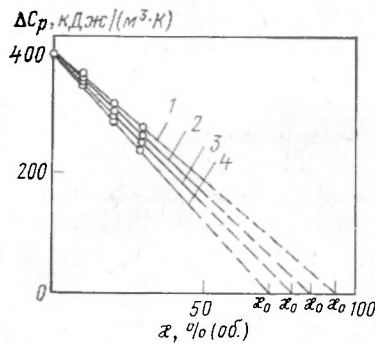


Рис. 3. Уменьшение скачка теплоемкости по мере увеличения объемной доли наполнителя: 1 — П803; 2 — П514; 3 — П324; 4 — П234.

Значение  $\delta$  для всех типов наполнителей примерно равно 1,7 нм. Таким образом, с введением технического углерода в каучук на основе СКМС-10 вокруг частиц наполнителя образуется межфазный слой протяженностью 1,7 нм. Наполненный полимер можно представить как трехкомпонентную систему, эффективная теплоемкость  $C_p^{\text{эф}}$  которой представляет сумму теплоемкостей наполнителя ( $C_{p_1}$ ), свободного ( $C_{p_2}$ ) и связанного ( $C_{p_3}$ ) каучука.

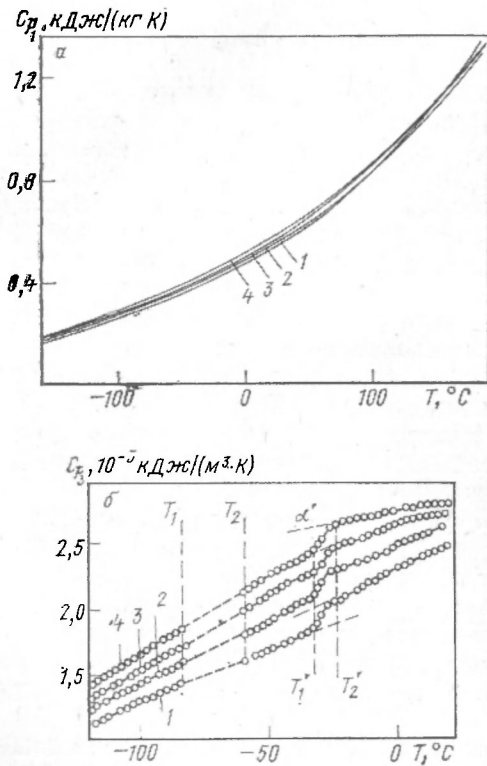


Рис. 4. Температурные зависимости удельной теплоемкости наполнителей (а) и межфазного слоя наполненного вулканизата СКМС-10 (б)

Технический углерод: 1 — П803; 2 — П514; 3 — П324; 4 — П234.

Последнюю величину можно определить, исходя из закона аддитивности:

$$C_{p_3} \alpha_* x - C_p - C_{p_1} x - C_{p_2} (1 - x - \alpha_* x) \quad (5)$$

Температурные зависимости теплоемкостей наполненного ( $C_p^{\text{эф}}$ ) и ненаполненного ( $C_{p_2}$ ) вулканизатов были исследованы ранее [5], а температурные зависимости  $C_{p_1}$  представлены на рис. 4, а. Результаты расчета видны из данных рис. 4, б. На кривых отчетливо наблюдаются скачки теплоемкостей  $\Delta C_p$ , примерно одинаковые для исследуемых наполненных вулканизатов и равные  $0,16 \times 10^{-3}$  кДж/(м³·К). Эти скачки связаны с размораживанием сегментальной подвижности в межфазном слое. Значение температуры перехода соответствует  $-30^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $2,5$  град/мин. Этот же релаксационный переход отчетливо наблюдается и на спектрах внутреннего трения в виде  $\alpha'$ -максимума [13].

Таким образом, теплофизический метод исследования физических свойств резин позволяет четко выделить скачок теплоемкости при  $\alpha'$ -переходе. При этом важно то, что, во-первых, значение температуры  $\alpha'$ -перехода не зависит от активности данного наполнителя и подтверждается результатами теплофизических и механических [13] исследований и, во-вторых, что скачок теплоемкости  $\Delta C_p$ , наблюдаемый при  $\alpha'$ -переходе, также не зависит от типа наполнителя, но на него влияет объемное содержание технического углерода. Это положение хорошо согласуется с опубликованными данными [14, 15], когда методами ядерно-магнитного резонанса и определения теплоемкости обнаружено, что молекулярная подвижность в межфазном слое на зависит от активности наполнителя. Следует заметить, что плотность межфазного слоя на 10—15 % выше плотности полимерной матрицы, рассчитанной нами по формуле, аналогичной формуле (4), для трехкомпонентной системы. Помимо этого, зная толщину, теплоемкость и плотность межфазного слоя, а также долю каучука в нем, можно внести коррективы в модель наполненного вулканизата и уточнить формулу для расчета эффективной теплопроводности.

Библиографический список

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. — 288 с.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. — 258 с.
3. Бартенев Г. М., Килимник С. В. // Коллоид. журн. 1983. Т. 65. №5. С. 229—232.
4. Справочник резинщика. М.: Химия, 1971. — 422 с.
5. Шут Н. И., Лазоренко М. В., Сичкарь Т. Г. // Каучук и резина. 1988. № 8. С. 21—23.
6. Бухина М. Ф. Техническая физика эластомеров. М.: Химия, 1984. — 224 с.
7. Бартенев Г. М., Дущенко В. П., Шут Н. И., Лазоренко М. В. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 6. С. 1065—1072.

8. *Бартенев Г. М., Захаренко Н. В.* // Там же. 1962. Т. 24. № 2. С. 121—127.
9. *Липатов Ю. С.* Физическая химия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1986.— 340 с.
10. *Лосото А. П., Мошкин А. А., Шевченко А. А. и др.* // Пласт. массы. 1981. № 9. С. 57—61.
11. *Кузнецов Г. К., Ирген Л. А.* // Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев: Наукова думка. 1976. С. 94—100.
12. *Годовский Ю. К., Барский Ю. П.* // Пласт. массы. 1975. № 7. С. 55—59.
13. *Bartenev G. M., Lazorenko M. V.* // Plaste u. Kautschuk. 1985. Bd. 32. N. 5. S. 168—171.
14. *Фабияк Ф. Г., Липатов Ю. С.* // Высокомол. соед. 1973. Т. 15. № 7. С. 1513—1516.
15. *Бартенев Г. М., Шут Н. И., Дущенко В. П., Лазоренко М. В.* // Там же. 1986. Сер. А. Т. 28. № 3. С. 463—467.