

Določevanje Hugginsovega interakcijskega parametra pri nabreknjenju elastomerov s pomočjo teorije gumene elastičnosti

Determination of the Huggins' Interaction Parameter for Elastomeric Swelling Using the Theory of Rubber Elasticity

Šuštar M¹, Z. Šušterič, L. Čadež, M. Kezele, Sava Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut

V delu je prikazana učinkovita metoda za določitev Hugginsovega interakcijskega parametra χ pri nabreknjenju zamreženih kavčukov (elastomerov) v topilih s kombinacijo teorije gumene elastičnosti in Flory-Rehnerjeve teorije nabreknjenja, v kateri parameter nastopa kot mera za jakost interakcije elastomer-topilo. Pristop je podan teoretično in uporabljen za analizo vrste parov elastomer-topilo pri različnih temperaturah in gostotah premreženja.

Ključne besede: Hugginsov interakcijski parameter, ravnovesno breknjenje, elastomeri, teorija gumene elastičnosti

The work presents an effective method for determination of Huggins' interaction parameter χ at elastomeric swelling in solvents by a combination of the theory of rubber elasticity and Flory-Rehner's theory of swelling in which the parameter acts as a measure for elastomer-solvent interaction intensity. The approach is given theoretically and applied for analysis of a number of elastomer-solvent pairs at different temperatures and crosslink densities.

Key words: Huggins' interaction parameter, equilibrium swelling, elastomers, theory of rubber elasticity

1. Uvod

V gumarstvu je zamreževanje kavčukovih molekul osnovni predelovalni proces, gostota zamreženja pa bistveno vpliva na končne lastnosti gumenih izdelkov. Pri procesu premreževanja se linearne verige kavčukov povezujejo z mrežnimi vezmi in tako nastane tridimenzionalna mrežna struktura, v polimerstvu imenovana elastomer, popularno pa guma. Na molekularni ravni je gostota zamreženja definirana s številom mrežnih vezi na volumsko enoto, ν , podana pa je lahko tudi posredno s povprečno molsko maso delov molekule med dvema topološko sosednjimi mrežnimi vezmi, M_c , oz. povprečno molsko maso mrežnih verig.

Ugotavljanje gostote zamreženja z M_c je eksperimentalno enostavno in natančno z metodo, ki temelji na Flory-Rehnerjevi teoriji nabreknjenja elastomerov v ustreznih topilih¹. Vendar je pri tem potrebno poznati t.i. Hugginsov interakcijski parameter, χ , ki v teoriji predstavlja mero za jakost interakcije elastomer-topilo in ki je za takšno nabreknjenje težko določljiv z metoda-

mi, primernimi za polimerne raztopine. Za njegovo določitev je zato potrebno najti drugo pot, kar je predmet tega dela.

V ta namen je obratno pristop, ki je obraten ugotavljanju gostote zamreženja. Slednje oz. M_c je namreč možno učinkovito določiti s teorijo gumene elastičnosti²⁻⁴ in jo nato skupaj s parametri nabreknjenja v ravnovesju uporabiti za izračun Hugginsovega interakcijskega parametra s Flory-Rehnerjevo teorijo. Tako dobljen parameter učinkovito zajema entalpijski in entropijski del interakcije elastomer-topilo. V delu je prikazana teoretična pot do tega cilja, vrednost parametra pa je določena za vrsto parov elastomer-topilo pri različnih temperaturah in gostotah zamreženja.

2. Teoretični del

Pri procesu nabreknjenja elastomerov prihaja zaradi osmotskega tlaka do difuzije topila v molekularno mrežo, kar povzroča naraščanje entropije sistema. Molekularna mreža na to odgovarja z raztezanjem mrežnih verig. To prispeva k znižanju entropije sistema, saj se z raztezanjem zmanjšuje število možnih konformacij mrežnih verig. Ravnovesje med procesoma je doseženo, ko postaneta interakcijski in entropijski prispevek spremembi kemijskega potenciala topila nasprotno enaka.

¹ Marijo ŠUŠTAR, dipl. inž. kem., Sava, Razvojno-tehnološki inštitut, Škofjeloška c. 6, 64000 Kranj

Flory-Rehnerjeva teorija napoveduje za spremembo kemijskega potenciala topila, $\Delta\mu_1$, v elastomeru naslednjo zvezo¹:

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2 + \rho_2 V_1(\phi_2^{1/3} - 2\phi_2/f)/M_c] \quad (1)$$

kjer je ϕ_2 volumski delež elastomera v nabreknejenem vzorcu, ρ_2 gostota elastomera, V_1 delni molski volumen topila, f funkcionalnost elastomerne mreže, R splošna plinska konstanta, in T absolutna temperatura.

V ravnovesju je $\Delta\mu_1 = 0$ in za M_c iz enačbe (1) sledi

$$M_c = -\rho_2 V_1(\phi_2^{1/3} - 2\phi_2/f)/[\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2] \quad (2)$$

Količina ϕ_2 izhaja neposredno iz ravnovesnega stanja pri nabreknejenju, saj velja zveza

$$\phi_2 = [1 + \rho_2/\rho_1(m_b/m_0 - 1)]^{-1} \quad (3)$$

kjer je m_b masa vzorca elastomera pred nabreknejenjem, m_0 masa vzorca elastomera po nabreknejenju in ρ_1 gostota topila. Količina V_1 sledi iz zveze $V_1 = M/\rho_1$, kjer je M molska masa topila. Pri običajno premreženih kavčukih je mreža tetrafunkcionalna, ker iz vsake mrežne vezi izhajajo štiri mrežne verige, torej $f = 4$.

Glavna težava je neposredna določitev Hugginsovega interakcijskega parametra χ , saj metode, ki so primerne za določevanje parametra pri polimernih raztopinah¹, npr. merjenje osmotskega tlaka, parnega tlaka topila nad raztopino polimera, znižanja zmrzišča polimera in topila v polimernih raztopini, lastne viskoznosti, sipanja svetlobe, sedimentacijskega ravnovesja ter retencijskega volumna pri plinski kromatografiji, pri nabreknejenju elastomerov v topilih niso uporabne. Tudi meritev z inverzno plinsko kromatografijo ni možno izvesti.

Kljub temu pa je parameter χ za nabreknejenje elastomerov v topilih možno določiti posredno, to je z izračunom iz enačbe (2), če je M_c dobljena na drug način. V ta namen je zaradi natančnosti in eksperimentalne enostavnosti primerno uporabiti statistično teorijo gumene elastičnosti, ki daje naslednjo zvezo med Youngovim modulom elastičnosti, E , elastomera v ravnovesnem stanju in M_c ^{2,3}:

$$E = 3\rho_2 RT/M_c \quad (4)$$

oz. $M_c = 3\rho_2 RT/E$. Z uporabo te odvisnosti v enačbi (2) sledi za Hugginsov interakcijski parameter χ ,

$$\chi = -[EV_1(\phi_2^{1/3} - 2\phi_2/f)/3RT + \ln(1-\phi_2) + \phi_2]/\phi_2^2 \quad (5)$$

3. Eksperimentalni del

Prvi del eksperimentalnega dela obsega nabreknejenje elastomerov v topilih do ravnovesja in merjenje ter izračun relevantnih količin iz enačb (2) in (3). Drugi del predstavlja določanje Youngovega modula elastičnosti elastomerov v ravnovesju z merjenjem odvisnosti natezne napetosti, σ , od deformacijskega razmerja, λ , t.j. razmerja dolžin deformiranega in nedeformiranega vzorca (Instron 1185) in uporabo zveze $\sigma = E(\lambda - \lambda^{-2})/3$, ki izhaja iz teorije gumene elastičnosti. Hugginsov interakcijski parameter je nato izračunan z enačbo (5).

Za analizo so bili izbrani naslednji kavčuki (kratice in komercialna imena so v oklepajih): naravni (NR, SMR-20), polibutadienski (BR, Europren cis), polikloroprenski (CR, Baypren-611), butadien-akrilonitrilni (NBR, Krynac 843), etilen-propilen-dienski (EPDM, Dutral TER 6537) in butilni kavčuk (IIR, Ruski Butyl 1675N). Sestava kavčukovih zmesi za zamreženje je bila določena v skladu z ASTM standardi, pri čemer so bile analizirane zmesi čistih kavčukov brez saj (naprej

oznaka -B) in zmesi s sajami (naprej oznaka -S) za ugotovitev vpliva saj. Zamreženje je izvedeno pri optimalnih pogojih, določenih reometrično za posamezne zmesi. Za ugotovitev vpliva gostote zamreženja in zamreževalne temperature na interakcijski parameter χ so bili pripravljene vzorci, zamreženi pri različnih temperaturah in z različnimi gostotami zamreženja. Za posamezne elastomere so bila izbrana ustrezna topila. Nabreknejenje in vsa merjenja so bila izvedena pri sobni temperaturi.

4. Rezultati in razprava

Vsi rezultati so podani v tabelah 1-3.

Tabela 1: Vrednosti Youngovega modula elastičnosti v ravnovesju, E , količine $m_b/m_0 - 1$, povprečne molske mase mrežnih verig, M_c , in Hugginsovega interakcijskega parametra, χ , za razne kombinacije elastomer - topilo

Table 1: Values of Young's elasticity modulus in equilibrium, E , the quantity $m_b/m_0 - 1$, average molecular weight of network chains, M_c , and Huggins' interaction parameter, χ , for various elastomer-solvent combinations

Elastomer	Topilo	E/MPa	$m_b/m_0 - 1$	$M_c/\text{g mol}^{-1}$	χ
NR-B	n-heptan	1,33	1,63	5400	0,48
NR-S	n-heptan	3,06	1,05	2600	0,44
BR-B	n-heptan	1,89	1,09	3750	0,56
BR-S	n-heptan	2,85	0,72	2900	0,59
BR-S	toluen	3,25	2,05	2550	0,30
CR-B	toluen	1,53	3,14	6300	0,23
CR-S	toluen	3,49	1,61	2750	0,26
NBR-B	toluen	0,95	1,64	7850	0,60
NBR-S	toluen	2,85	1,02	3000	0,59
NBR-S	kloroform	2,85	3,67	3000	0,37
EPDM-B	n-heptan	0,88	1,32	7650	0,60
EPDM-S	n-heptan	2,23	0,74	3500	0,63
IIR-B	n-heptan	0,91	1,94	7600	0,49
IIR-S	n-heptan	2,76	0,97	3000	0,48

Iz tabele je razvidno, da saje razmeroma malo vplivajo na vrednost χ , seveda pa je parameter bistveno odvisen od kombinacije elastomer-topilo.

Tabela 2 prikazuje vpliv gostote premreženja elastomera NR-S na χ kombinacije NR-S in n-heptan. V praksi se namreč občasno dogaja, da zaradi različnih vzrokov pride do nezadostnega premreženja kavčukov ali zaradi predolgega časa premreževanja (lahko tudi zaradi previsoke temperature) do razpada vezi in s tem znižane gostote premreženja, kar se posledično odraža v lastnostih gume. V tabeli so podani rezultati za vzorce z različnimi gostotami premreženja, doseženimi po različnih časih premreževanja pri 160°C.

Takoj je možno opaziti, da gostota zamreženja z naraščajočim časom zamreževanja najprej narašča, doseže maksimum in nato zaradi razpadanja mrežnih vezi pojema. Vse to se odraža v vrednostih E in M_c . Očitno pa gostota zamreženja ne vpliva na vrednost χ , kar pomeni, da so interakcije odvisne le od narave kavčukovih molekul in topila, ne pa od strukture mreže.

To je potrjeno tudi v **tabeli 3**, ki prikazuje odvisnost χ kombinacije NR-S in n-heptana od temperature zamreževanja NR-S. Gostota zamreženja in s tem mrežna struktura sta namreč odvisni tudi od temperature, pri kateri se zamreževanje odvija. Če gre za maksimalno gostoto zamreženja pri posamezni temperaturi zamreževanja, kot v tem primeru, kjer so časi zamreževanja določeni reometrično, maksimalna gostota zamreženja z nara-

ščajajočo temperaturo pojema. To je posledica kinetike istočasnih procesov nastajanja in razpadanja mrežnih vezi.

Tabela 2: Vrednosti Youngovega modula elastičnosti v ravnovesju, E , količine $m_p/m_0 - 1$, povprečne molske mase mrežnih verig, M_c , in Hugginsovega interakcijskega parametra, χ , za kombinacijo NR-S različnih gostot premreženja in n-heptana

Table 2: Values of Young's elasticity modulus in equilibrium, E , the quantity $m_p/m_0 - 1$, average molecular weight of network chains, M_c , and Huggins' interaction parameter, χ , for NR-S of different crosslink densities combination with n-heptane

Čas premr./min	E/MPa	$m_p/m_0 - 1$	M_c/gmol^{-1}	χ
3,5	1,95	1,36	4100	0,44
5	3,01	1,04	2650	0,45
7,5	3,07	1,03	2600	0,45
10	3,02	1,04	2650	0,45
15	2,87	1,07	2800	0,45
25	2,62	1,12	3050	0,45
40	2,34	1,17	3400	0,46

Tabela 3: Vrednosti Youngovega modula elastičnosti v ravnovesju, E , količine $m_p/m_0 - 1$, povprečne molske mase mrežnih verig, M_c , in Hugginsovega interakcijskega parametra, χ , za kombinacijo NR-S, maksimalno zamreženega pri različnih temperaturah, in n-heptana

Table 3: Values of Young's elasticity modulus in equilibrium, E , the quantity $m_p/m_0 - 1$, average molecular weight of network chains, M_c , and Huggins' interaction parameter, χ , for combination of NR-S crosslinked till the maximum at different temperatures and n-heptane

Tem. premr./°C	E/MPa	$m_p/m_0 - 1$	M_c/gmol^{-1}	χ
145	3,07	1,05	2600	0,44
160	3,06	1,03	2600	0,45
180	2,08	1,24	3833	0,46

Minimalne razlike v χ kažejo, da temperatura zamreževanja in posledično mrežna struktura praktično ne vplivata na interakcije elastomer-topilo.

5. Zaključek

V delu je pokazano, da je za določanje Hugginsovega interakcijskega parametra χ pri nabrekneju elastomerov v topilih učinkovita in eksperimentalno enostavna metoda, ki temelji na kombinaciji Flory-Rehnerjeve teorije nabrekneja in teorije gumene elastičnosti. Tako dobljeni χ se nadalje lahko uporabljajo za določanje gostote zamreženja pri drugih vzorcih iste snovi z metodo ravnovesnega nabrekneja. Po tej metodi je bil določen χ za vrsto kombinacij elastomer-topilo, pri čemer je ugotovljeno, da je bistveno odvisen od posamezne kombinacije, razmeroma malo pa od saj, kot dodatka kavčukom. Prav tako je ugotovljeno, da gostota zamreženja in temperatura zamreževanja kavčukov, ki določata strukturo mreže, minimalno vplivata na χ . To kaže, da so interakcije elastomer-topilo pri običajnih gostotah zamreženja (kot v eksperimentih tega dela) praktično neodvisne od mrežne strukture elastomera; odvisne so le od narave elastomernih molekul in topila.

6. Literatura

1. A. Tager: Physical Chemistry of Polymers, Chap. 14, Mir Publishers, Moscow, 1978
2. P. J. Flory: Statistical Thermodynamics of Random Networks, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 351, 1976, 351
3. J. E. Mark, B. Erman, Rubberlike Elasticity-A Molecular Primer, Chap. 7, Wiley, New York, 1988
4. R. A. Orwoll: The Polymer-Solvent Interaction Parameter, *Rubber Chem. Technol.*, 50, 1977, 451
5. P. J. Flory: Theory of Elasticity of Polymer Networks, The Effect of Local Constraints on Junctions, *J. Chem. Phys.*, 66, 1977, 5720
6. J. E. Mark: Rubber Elasticity, *Rubber Chem. Technol.*, 55, 1982, 1123