

# ŠTUDIJ SEKUNDARNIH INTERAKCIJ V POLARNIH KAVČUKIH Z MEHANIČNIMI SREDSTVI: PRIMER MEŠANIC CR/TPU

## STUDY OF SECONDARY INTERACTIONS IN POLAR RUBBERS BY MECHANICAL MEANS: EXAMPLE OF CR/TPU BLENDS

Ilija Dimitrievski, Zoran Šušterič

Sava, d.d., Razvojno tehnološki inštitut, Škofjeloška 6, 4000 Kranj

Prejem rokopisa - received: 1999-05-20; sprejem za objavo - accepted for publications - 1999-06-04

V delu so predstavljeni rezultati modela, ki opisuje deformacijsko in temperaturno odvisnost dinamičnih mehaničnih funkcij amorfnih polarnih kavčukov z morfološko strukturo v obliki sekundarne mreže, ki nastane v snovi zaradi orientacijskih (dipol-dipol) in disperzijskih molekularskih interakcij. Skupaj z izmerjenimi dinamičnimi funkcijami omogoča model določitev značilne energije za mehanično porušitev sekundarne mreže in aktivacijske energije za njeno toplotno porušitev in je tako primeren za kvantitativno reološko karakterizacijo snovi s takšno morfologijo. Rezultati so podani za primer polarnih mešanic CR/TPU.

Ključne besede: polarni kavčuki, dinamične mehanične funkcije, sekundarne interakcije

The work presents results of a model describing deformation and temperature dependence of dynamic mechanical functions of amorphous polar rubbers with morphological structure in a form of secondary network caused by orientational (dipole-dipole) and dispersional molecular interactions. Together with measured dynamic functions, the model enables determination of characteristic energy for the secondary network mechanical breakdown and the activation energy for its thermal breakdown, thus being eligible for quantitative rheological characterization of materials with such morphology. Results are given for the case of polar CR/TPU blends.

Key words: polar rubbers, dynamic mechanical functions, secondary interactions

### 1 UVOD

Mešljivost in medsebojne vplive v mešanicah polikloroprenskega kavčuka (CR) in termoplastičnega poliuretana (TPU), ki so posledica medmolekulskih interakcij, je možno preučevati z uporabo dinamičnih mehaničnih funkcij, t.j. v primeru striga dinamičnega strižnega modula  $G'$  in strižnega modula izgub  $G''$ , v odvisnosti od amplitude deformacije in temperature pri dani frekvenci. V ta namen je izbran modificiran model<sup>1</sup>, prvotno postavljen za preučevanje razpada aglomeracijske mreže saj v kavčukih, po analogiji sodeč pa primeren tudi za mešanice polarnih polimerov, v katerih sekundarno mrežo tvorijo dipolne in druge molekulske združbe, ki nastanejo kot posledica orientacijskih in disperzijskih interakcij in delujejo kot sekundarne vezi. Čeprav so takšne vezi šibke, zaradi svoje množičnosti odločilno vplivajo na reološke lastnosti snovi, torej tudi na njihove dinamične lastnosti, kvantitativno izražene z dinamičnima funkcijama  $G'$  in  $G''$ .

CR in TPU sta oba polarna in med njunimi električni dipoli, če so dovolj blizu, obstaja interakcija kratkega dosega, imenovana *orientacijska*, z energijo<sup>2</sup>:

$$W_{or} = -K\mu_1^2\mu_2^2 / RTd^6 \quad (1)$$

kjer sta  $\mu_1$  in  $\mu_2$  električna dipolna momenta interagirajočih dipolov,  $d$  njuna medsebojna razdalja,  $R$  plinska konstanta,  $T$  absolutna temperatura in  $K$  konstanta, enaka  $1/24\pi^2\epsilon_0^2$ , pri čemer je  $\epsilon_0$  influenčna

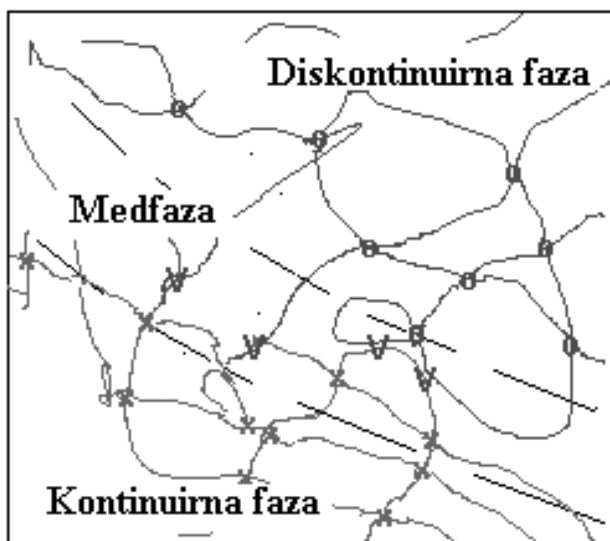
konstanta. Med molekulami pa obstaja še ena interakcija kratkega dosega, ki je neodvisna od polarnosti in jo je mogoče pojasniti z zakonitostmi kvantne mehanike, t.i. *disperzijska* interakcija z energijo<sup>2</sup>

$$W_{dis} = -3U_1U_2\alpha_1\alpha_2 / 2(U_1 + U_2)d^6 \quad (2)$$

kjer sta  $U_1$  in  $U_2$  ionizacijska potenciala ter  $\alpha_1$  in  $\alpha_2$  polarizabilnosti interagirajočih molekul. Skupna interakcijska energija je potem kar vsota  $W_{or}$  in  $W_{dis}$ .

Sekundarne medmolekulske vezi vrste CR-CR, CR-TPU in TPU-TPU ustvarjajo v snovi sekundarno mrežo, torej morfološko strukturo, kot je shematično prikazano na **sliki 1**, in to ne glede, ali so mešanice premrežene s primarnimi vezmi (vulkanizirane) ali ne. Čeprav gre pri mešanicah CR/TPU za dvofazne sisteme<sup>3</sup>, so njihovi prožnostni moduli zaradi sekundarnih mrež visoki. Vendar mreže zaradi šibke vezave začnejo razpadati že pri majhnih deformacijah in razmeroma majhnem povečanju temperature. To se izraža v monotonem pojevanju  $G'$  z naraščajočo deformacijo in naraščajočo temperaturo. Po drugi strani pa  $G''$  najprej z naraščajočo deformacijo narašča, ker pri razpadu sekundarne mreže prihaja do močne energijske disipacije, preide maksimum, ko je hitrost razpada največja, in nato pojeva, podobno kot  $G'$ , kar shematično prikazuje **slika 2**.

Namen tega dela je pokazati na primeru polarnih mešanic CR s TPU, da je z analizo njihovih dinamičnih funkcij možno ugotoviti sekundarne interakcije v



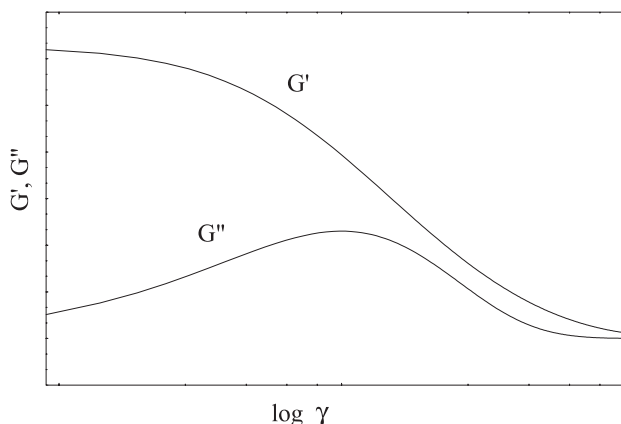
**Slika 1:** Prikaz sekundarne mreže v polarnih polimernih mešanica  
**Figure 1:** Demonstration of secondary network in polar polymer blends

mešanica ter določiti značilne energije za porušitev sekundarne mreže z mehaničnimi sredstvi ter aktivacijsko energijo pri toplotni porušitvi mreže.

## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 Odvisnost dinamičnih funkcij od amplitude deformacije

Kot rečeno, z naraščanjem deformacije sekundarne vezi v polarnem polimernem sistemu razpadajo in s tem razpada tudi sekundarna mreža, dinamični funkciji  $G''$  in  $G'$  pa se vedeta, kot je opisano v uvodu in kot shematično prikazuje **slika 2**. Takšno vedenje dinamičnih funkcij je posledica sorazmerja med  $G'$  in gostoto vezi,



**Slika 2:** Shematičen prikaz odvisnosti dinamičnih funkcij  $G'$  in  $G''$  od amplitude strižne deformacije v amorfni polarni polimerni sistemih

**Figure 2:** Schematic demonstration of shear strain amplitude dependence of dynamic functions  $G'$  and  $G''$  in amorphous polar polymeric systems

kot napoveduje teorija gumene elastičnosti<sup>4</sup>, ter med  $G''$  in spremembo gostote vezi.

Osnovna predpostavka izbranega modela za kvantitativni opis odvisnosti dinamičnih funkcij od deformacije je, da mrežna vez razpade, ko nanjo deluje mrežna veriga, t.j. del molekule med topološko sosednimi vezmi, z določeno kritično silo. Mrežna veriga je pri tem deformirana, za to potrebna sila pa je po statistični mehaniki verigastih molekul sorazmerna z verižnim vektorjem, t.j. razdaljo med topološko sosednimi vezmi v mreži, in temperaturo<sup>5</sup>. Iz znanega dejstva, da je porazdelitev verižnih vektorjev v nedeformirani mreži Gaussova<sup>5</sup>, ter predpostavke, da je tudi porazdelitev dolžin mrežnih verig Gaussova<sup>6</sup>, je po izvedbi deformacijske transformacije porazdelitve verižnih vektorjev možno z zakonitostmi statistične mehanike za vsako dano deformacijo izračunati gostoto še obstoječih vezi v mreži in njeno infinitezimalno spremembo pri tej deformaciji. Upoštevajoč zgoraj navedeni sorazmerji, kot rezultat modela izhajata naslednji odvisnosti  $G'$  in  $G''$  od amplitude deformacije  $\gamma$ :

$$G'(\gamma) = G'(0)[1 + a(\gamma)\gamma] \exp[-a(\gamma)\gamma] \quad (3)$$

$$G''(\gamma) = G''_{\max} a(\gamma)\gamma \exp[-a(\gamma)\gamma] \quad (4)$$

kjer sta  $G'(0)$  in  $G''_{\max}$  maksimalni vrednosti dinamičnega strižnega modula in strižnega modula izgub. Količina  $a(\gamma)$  v enačbah (3) in (4) ima naslednjo obliko<sup>6</sup>:

$$a(\gamma) \equiv W(\gamma) / 3^{1/2} RT \quad (5)$$

v kateri je  $W(\gamma)$  z enoto  $\text{Jmol}^{-1}$  od deformacije (in temperature) odvisna in za dan sistem značilna energija, dana kot:

$$W(\gamma) = f_c \langle r^2 \rangle_{af} / \langle r^2 \rangle^{1/2} \quad (6)$$

kjer je  $f_c$  kritična sila za razpad vezi,  $\langle r^2 \rangle_{af}$  povprečen kvadrat verižnih vektorjev, ki se pri deformaciji transformirajo afino in  $\langle r^2 \rangle$  celotno povprečje kvadratov verižnih vektorjev v mreži, ki z naraščajočo deformacijo in temperaturo narašča. Zato ob logični predpostavki, da je  $f_c$  neodvisna od deformacije,  $W(\gamma)$  z naraščajočo deformacijo pojema, mreža sama pa postaja vse bolj ohlapna. Podrobna analiza pokaže naslednjo odvisnost  $W(\gamma)$ :

$$W(\gamma) = W(\infty) + \left\{ 1 / [W(0) - W(\infty)] + \gamma / 3^{2/3} RT \right\}^{-1} \quad (7)$$

kjer sta  $W(0)$  in  $W(\infty)$  od deformacije neodvisni in za dan sistem značilni energiji, ki ju je možno določiti z enačbo (3) ali (4) in ustreznim izmerjenim  $G'(\gamma)$  ali  $G''(\gamma)$ , pri čemer velja  $W(0) \gg W(\infty)$ . Pri majhnih deformacijah je  $W(\gamma) \approx W(0)$ , pri velikih deformacijah, ko je sekundarna mreža popolnoma porušena, pa  $W(\gamma) \approx W(\infty)$ . Najpomembnejša je torej energija  $W(0)$ , v nadaljevanju označena z  $W_p$  in imenovana kar značilna energija za mehanični razpad sekundarnih vezi ali

značilna energija za mehanično porušitev sekundarne mreže.

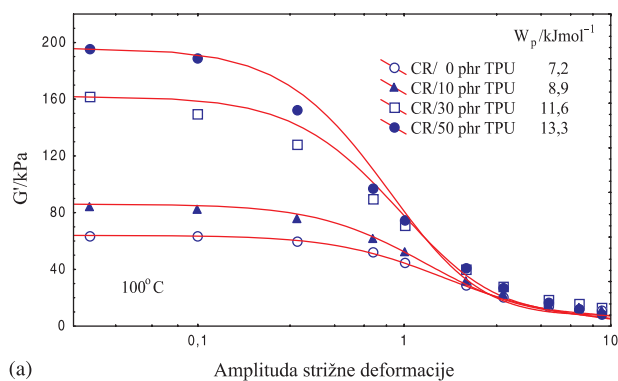
## 2.2 Odvisnost dinamičnih funkcij od temperature

Po teoriji gumene elastičnosti je dinamični strižni modul odvisen od gostote mrežnih vezi,  $n$ , in temperature na naslednji način:  $G' = nkT$ , kjer je  $k$  Boltzmannova konstanta<sup>4</sup>. Če gre za sekundarno mrežo, je tudi gostota vezi odvisna od temperature, in sicer z naraščajočo temperaturo pojema. Zaradi narave pojava<sup>7</sup> je logično predpostaviti in tudi eksperimenti potrjujejo, da je to pojemanje termično aktivacijske narave, torej  $n \propto \exp(\Delta E/RT)$ , kjer je  $\Delta E$  aktivacijska energija za razpad vezi in s tem mreže. Z upoštevanjem tega je potem temperaturna odvisnost  $G'(T)$  naslednja<sup>6</sup>:

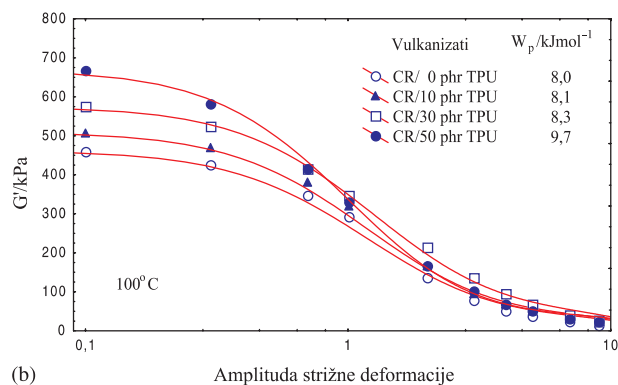
$$G'(T) = CT \exp(\Delta E / RT), \quad (8)$$

kjer je  $C$  konstanta. Ta enačba velja za vse polarne mešanice  $CR/TPU$  z visoko natančnostjo, iz česar je možno sklepati, da je interakcijska energija  $W_{int}$  v teh mešanicah oblike

$$W_{int} = C' \exp(\Delta E / RT) \quad (9)$$



(a)



(b)

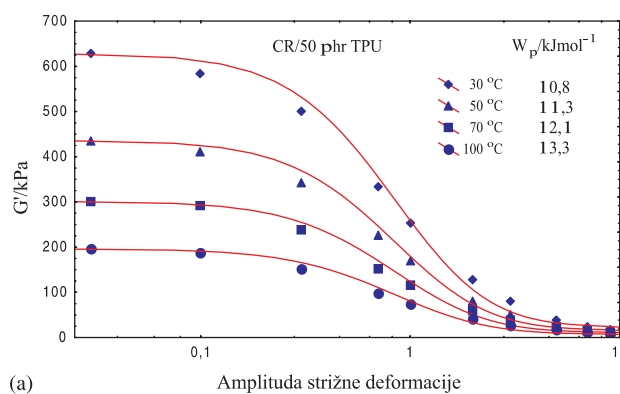
**Slika 3:** Izračunane (krivulje) in izmerjene (točke) odvisnosti dinamičnih strižnih modulov  $G'$  mešanic  $CR/TPU$  (a) in njihovih vulkanizatov (b) različne sestave od amplitude strižne deformacije pri frekvenci 0,3 Hz in temperaturi 100°C

**Figure 3:** Calculated (solid curves) and measured (points) storage shear moduli  $G'$  of  $CR/TPU$  blends (a) and their vulcanizates (b) of different composition as functions of shear strain amplitude at frequency of 0.3 Hz and temperature of 100°C

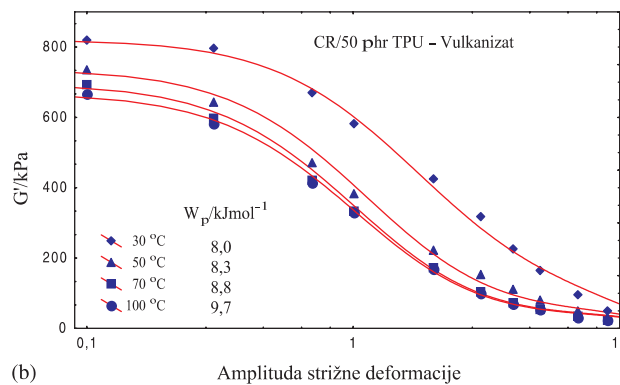
kjer je  $C'$  še ena konstanta. To ni v nasprotju z enačbo (1), ki predvideva počasnejše pojemanje energije orientacijske interakcije med dipoli s temperaturo (kot  $1/T$ ), saj dipoli v polarnih polimernih sistemih niso prosti, temveč so vezani na molekule. Zato je pričakovati, da bo interakcijska energija dipolov v polimerih z naraščajočo temperaturo pojemala hitreje, kot napoveduje enačba (1).

## 3 EKSPERIMENTALNI DEL

Za študij interakcij so bile pripravljene mešanice  $CR$  z 0, 10, 30 in 50 phr (masnih delov na 100 mas. delov kavčuka)  $TPU$  s sistemom za premreženje s primarnimi vezmi (vulkanizacijskim sistemom) in brez njega po standardu za  $CR$ , ASTM D 3190-86, brez polnil. Z instrumentom za merjenje dinamičnih funkcij (Rubber Process Analyser - RPA 2000, Monsanto), ki izvede tudi vulkanizacijo, sta bila izmerjena  $G'$  in  $G''$  vseh mešanic in njihovih vulkanizatov v odvisnosti od amplitude strižne deformacije in temperature. Merjenja so bila izvedena pri frekvenci 0,3 Hz, ki je dovolj nizka, da molekule lahko nemoteno spreminjajo konformacije v



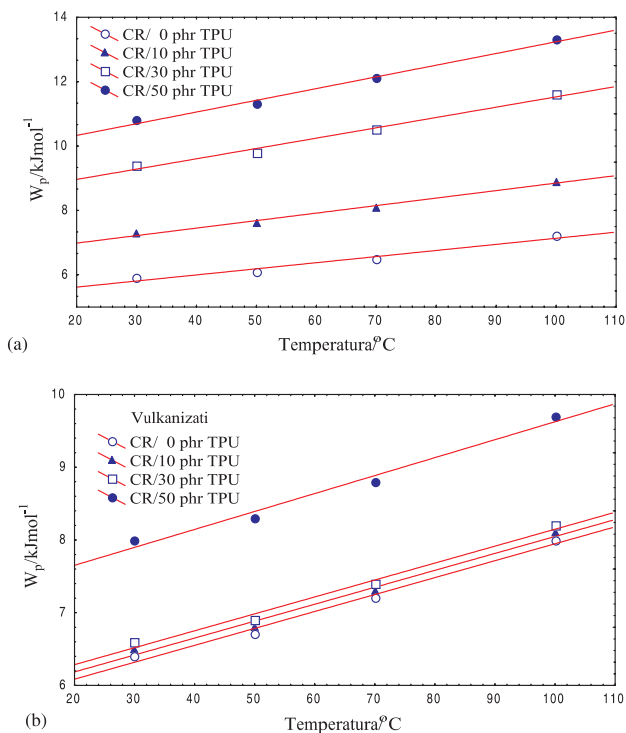
(a)



(b)

**Slika 4:** Izračunane (krivulje) in izmerjene (točke) odvisnosti dinamičnih strižnih modulov  $G'$  mešanice  $CR/TPU$  z vsebnostjo 50 phr  $TPU$  (a) in njenega vulkanizata (b) od amplitude strižne deformacije pri različnih temperaturah in frekvenci 0,3 Hz

**Figure 4:** Calculated (solid curves) and measured (points) storage shear moduli  $G'$  of  $CR/TPU$  blend with 50 phr  $TPU$  content (a) and its vulcanizate (b) as functions of shear strain amplitude at different temperatures and frequency of 0.3 Hz



**Slika 5:** Temperaturna odvisnost značilnih energij za porušitev sekundarne mreže  $W_p$  za mešanice CR/TPU različne sestave (a) in njihove vulkanizate (b)

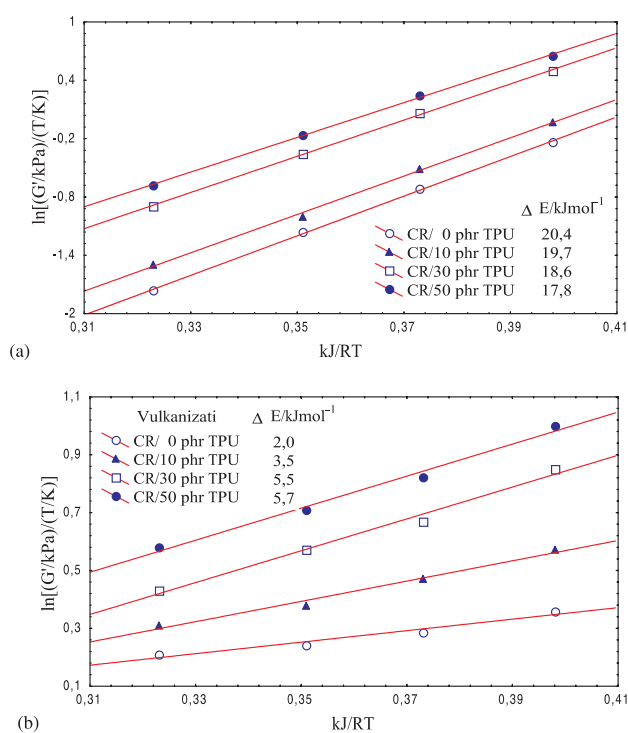
**Figure 5:** Temperature dependence of characteristic energies for secondary network breakdown  $W_p$  for CR/TPU blends of different compositions (a) and their vulcanizates (b)

celotnem območju izbranih deformacij, t. j. od 0,03 do 9, ter pri štirih temperaturah: 30, 50, 70 in  $100^{\circ}\text{C}$ . Z modelom in izmerjenimi  $G'$  in  $G''$  so nato izračunane značilne energije za mehanično porušitev sekundarne mreže ter aktivacijske energije za toplotno porušitev. Z vrednostmi teh energij je narejena primerjava izračunanih in izmerjenih  $G'$  in  $G''$  v odvisnosti od deformacije in temperature, s čimer je preverjena verodostojnost samega modela.

#### 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Na slikah 3 in 4 je prikazana primerjava z enačbo (3) izračunanega poteka  $G'(\gamma)$  (polna črta) in eksperimentalno dobljenega  $G'(\gamma)$  (točke) za mešanice CR/TPU različne sestave (3a) in njihove vulkanizate (3b) pri  $100^{\circ}\text{C}$  ter za mešanice s 50 phr TPU (4a) in njihove vulkanizate (4b) pri različnih temperaturah, skupaj z določenimi vrednostmi značilnih energij  $W_p$ .

S slik je razvidno dobro ujemanje modela z eksperimentom v vseh primerih in v celotnem deformacijskem območju, kar potrjuje obstoj sekundarnih mrež. Ojačevalni učinek TPU v CR je znaten pri majhnih deformacijah, z naraščajočo deformacijo pa se manjša in zaradi popolne porušitve sekundarne mreže v celoti izgine pri visokih deformacijah (slika 3). Iz istega



**Slika 6:** Odvisnost izraza  $\ln(G'/T)$  od  $1/RT$  za potrditev termično-aktivacijske narave toplotne porušitve sekundarne mreže

**Figure 6:** Dependence of expression  $\ln(G'/T)$  on  $1/RT$  for confirmation of thermal activation nature of secondary network thermal breakdown

razloga se pri velikih deformacijah izniči tudi vpliv temperature (slika 4). Ker model takšno vedenje napoveduje, pomeni to dodatno podporo sprejetim predpostavkam.

Vrednosti značilnih energij  $W_p$ , določene z modelom, so reda velikosti energij sekundarnih interakcij<sup>2</sup>, ki so nekako med  $5 \text{ kJmol}^{-1}$  in  $20 \text{ kJmol}^{-1}$ . Vendar v nasprotju z energijo orientacijske interakcije, ki z naraščajočo temperaturo pojema,  $W_p$  s temperaturo rahlo narašča, ker kritična sila za razpad vezi  $f_c$  v enačbi (6), po statistični mehaniki verigastih molekul sorazmerna s temperaturo, narašča hitreje kot izraz  $\langle r^2 \rangle$ . Kot primer je to prikazano na sliki 5 za mešanice CR/TPU z različnimi vsebnostmi TPU (5a) in njihove vulkanizate (5b). Razvidno je, da je temperaturno naraščanje  $W_p$  močnejše pri mešanicah z večjo vsebnostjo TPU, kar gre pripisati večji gibkosti molekul TPU pri višjih temperaturah (manj trdih segmentov) in zato hitrejšemu pojemanju relativne gostote vezi ( $-dn/n$ ) z naraščajočo deformacijo.

Slika 6 prikazuje odvisnost količine  $\ln(G'/T)$  od  $1/RT$  za mešanice CR/TPU z različnimi vsebnostmi TPU (6a) in njihove vulkanizate (6b). V vseh primerih je odvisnost linearna z visoko korelacijo, kot to napoveduje enačba (8). Visoka korelacija obenem potrjuje veljavnost enačbe (9). Nakloni premic pomenijo vrednosti aktivacijskih energij za toplotno porušitev sekundarne mreže  $\Delta E$ ,

podane na slikah, ki so prav tako reda velikosti energij sekundarnih interakcij.

Aktivacijske energije vulkanizator mešanic so po pričakovanju znatno nižje od tistih s primarnimi vezmi nepremreženih mešanic. V toplotno veliko stabilnejših primarnih mrežah, namreč, postanejo sekundarne mreže manj gibljive in s tem toplotno stabilnejše, kar se izraža v nižjih aktivacijskih energijah za njihovo porušitev. Opaziti je tudi, da v primeru mešanic, nepremreženih s primarnimi vezmi, aktivacijska energija rahlo pojema z naraščajočim deležem *TPU*, v primeru vulkanizator pa narašča. Tudi to je možno razložiti s toplotno stabilnostjo sekundarnih mrež. V mešanicah, nepremreženih s primarnimi vezmi, se z dodajanjem *TPU* poveča gostota sekundarnih vezi in sekundarna mreža postane vse bolj toga in zato vse manj občutljiva za temperaturne spremembe. Zaradi tega aktivacijska energija z vsebnostjo *TPU* v mešanicah pojema. Po drugi strani se v vulkanizatih mešanic, kjer so sekundarne mreže že toplotno stabilizirane s primarnimi, z dodajanjem *TPU* gostota sekundarnih vezi sicer večja, vendar tukaj prevlada termoplastična narava *TPU*, ki zmanjšuje toplotno stabilnost. To se izraža v višanju aktivacijske energije.

## 5 SKLEP

Preučevanje sekundarnih interakcij v polarnih mešanicah *CRTPU* z mehničnimi sredstvi je dalo nekaj pomembnih rezultatov in odgovorov. Dejstvo, da se uporabljen teoretični model za izračun mehaničnih dinamičnih funkcij mešanic v odvisnosti od deformacijskih in temperaturnih razmer dobro ujema z eksperimentom, potrjuje obstoj sekundarne mreže, nastale zaradi orientacijskih interakcij med molekulskimi dipoli in molekulskih disperzijskih interakcij. Tako je

omogočeno določevanje značilnih energij za mehnično porušitev sekundarnih mrež in aktivacijskih energij za njihovo toplotno porušitev. Velikosti teh energij se ujemajo z velikostmi energij sekundarnih interakcij. Nekatere podrobnosti, na primer napoved neodvisnosti dinamičnih funkcij polarnih mešanic *CRTPU* od vsebnosti *TPU* in temperature pri velikih deformacijah, ko so sekundarne mreže porušene, dodatno upravičujejo predpostavke v modelu.

Ker predpostavke, na katerih je model zgrajen, niso povezane z nobenim specifičnim polimerom - mešanice *CRTPU* so vzete le kot primer - je model z razmeroma preprostim reološkim eksperimentom primerno orodje za kvantitativno preučevanje sekundarnih morfoloških struktur in posledičnih reoloških lastnosti vseh sorodnih snovi.

## 6 LITERATURA

- <sup>1</sup> Z. Šušterič: Quantitative Determination of Low Strain Amplitude Dynamic Functions of Carbon Black Filled Rubber Vulcanizates by Statistical Analysis of the Black Secondary Agglomeration Network, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 23 (1989) 329-342
- <sup>2</sup> A. Tager: Physical Chemistry of Polymers, Mir Publishers, Moscow, 1978, Chap. 2
- <sup>3</sup> I. Dimitrievski, Z. Šušterič and T. Malavašič: Study of Some Elastomers-Polyurethane Ionomer Blends, *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology (Vol. IV) (K. Finlayson Ed.)*, Technomic Publ. Co., Lancaster PA, 1993, 11-29
- <sup>4</sup> I. M. Ward and D. W. Hadley: An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers, Wiley, New York, 1993, Chap. 3
- <sup>5</sup> J. Flory: Statistical Thermodynamics of Random Networks, *Proc. R. Soc. Lond.*, A. 351 (1979) 351-380
- <sup>6</sup> Z. Šušterič, I. Dimitrievski and T. Marinović: Study of Secondary Morphological Structures in Polar Rubbers by Rheological Means, *Acta Chim. Slov.*, 46 (1999) 69-86
- <sup>7</sup> H.-H. Kausch: Polymer Fracture, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987, Chap. 3