

Elastični izbruh in porazdelitev molskih mas v kavčukih

Spurting Effect and Molecular Weight Distribution in Rubbers

Kralj Novak M¹, Z. Šušterič, N. Trček, Sava Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut

Delo obravnava odvisnost kritičnih pogojev strižne napetosti in strižne hitrosti za prehod kavčukovih talin v gumeno stanje in elastični izbruh od porazdelitve molskih mas v talinah. Z metodami kapilarne viskozimetrije in gelske prepustnostne kromatografije je na primerih nekaterih polibutadienskih in etilen-propilen-dienskih kavčukih pokazano, da so kritični pogoji odločilno odvisni od deleža majhnih molekul v kavčukih.

Ključne besede: elastični izbruh, kavčukove taline, porazdelitev molskih mas

The work deals with the dependence of the critical shear stress and shear rate conditions for rubber melt transition into rubbery state and spurt on the melts' molecular weight distribution. Using the methods of capillary viscometry and gel permeation chromatography, it is demonstrated on certain butadiene and ethylene-propylene-diene rubbers that the critical conditions essentially depend on the fraction of small molecules in rubbers.

Keywords: spurting effect, rubber melts, molecular weight distribution

1. Uvod

Analitično obravnavanje reološkega obnašanja polimerov v nelinearnem območju deformacij ali deformacijskih hitrosti je v okviru fenomenoloških teorij večinoma težavno, zlasti še, če pri tem pride do spremembe morfološke strukture snovi. V takšnih primerih je potrebno uporabiti molekulske reološke teorije, ki so edine sposobne napovedati strukturne spremembe pri določenih pogojih in posledične spremembe lastnosti snovi. To je še posebej pomembno za prakso, saj so območja predelave polimerov skoraj praviloma nelinearna.

Pri tečenju kavčukovih talin je pomemben pojav te vrste prehod taline v gumeno stanje s posledičnim elastičnim izbruhom, ki nastane zaradi prekoračitve kritičnih pogojev strižne napetosti in hitrosti^{1,2}, pri katerih molekule s spreminjanjem svojih konformacij ne morejo več slediti toku. Tok postane nestabilen, saj se molekule začnejo obnašati tako, kot da bi bile zamrežene: pridejo v gumeno stanje in s tokom potujejo kot gumen vključek, ki se po prenehanju delovanja strižne napetosti nenadno sprosti v obliki elastičnega izbruha. S tehnološkega vidika je prehod v gumeno stanje pri tečenju izrazito negativen pojav, saj kvarji izplen tistih predelovalnih procesov, pri katerih je snov izpostavljena strigu, npr. brizganju in kalandriranju. Zato je potrebno poznati odvisnosti kritičnih pogojev za prehod taline v gumeno stanje od različnih vplivov, prav tako tudi način njihovega eksperimentalnega ugotavljanja.

Teorije, ki napovedujejo nestabilnost toka zaradi prehoda taline v gumeno stanje, so bile predlagane le za monodisperzne taline linearnih polimerov^{3,4}. Ker so kavčuki večinoma polidisperzni polimeri, je namen tega dela prikazati odvisnost kritičnih pogojev za prehod v gumeno stanje oz. elastični izbruh od porazdelitve molskih mas. Analiza je izvedena na nekaterih polibutadienskih in etilen-propilen-dienskih kavčukih z kapilarno viskozimetrijo in gelsko prepustnostno kromatografijo.

2. Teoretični del

Molekule kavčukovih talin nastopajo v obliki klobčičev, katerih težišča se pri tečenju premikajo kot posledica kooperativnega gibanja njihovih segmentov ali kinetičnih enot. Pri tem molekule neprestano spreminjajo svoje konformacije. Za tečenje morata biti izpolnjena dva pogoja. Prvi je, da imajo segmenti dovolj veliko kinetično energijo za premagovanje potencialne plasti, ki jo tvorijo sosedne molekule in katere velikost se običajno navaja kot aktivacijska energija za viskozni tok. Drugi pogoj je, da v povprečju obstaja dovolj velik prostor, znan kot prosti volumen, v katerega lahko pridejo segmenti po prehodu potencialne plasti. Medtem ko je aktivacijska energija za viskozni tok običajno neodvisna ali le malo odvisna od temperature, je temperaturna odvisnost prostega volumna znatna.

Za vsako vrsto polimera obstaja določena kritična molska masa M_c , pri čemer talina z molsko maso $M < M_c$ teče newtonsko, z linearno odvisnostjo viskoznosti od molske mase. Viskoznost talin z $M \geq M_c$ (kar je za kavčuke pravilo) postane zaradi nastanka vozlov odvisna od strižne hitrosti in sorazmerna

¹Metka KRALJ-NOVAK, dipl. inž. fiz.
Sava Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut
Škofjeloška c. 6, 64000 Kranj

molski masi (natančneje utežnemu povprečju) na potenco okoli 3,4⁵. Pri tem je molekulska struktura zajeta implicitno v velikosti sorazmernostnega faktorja. Ker so kavčukove taline psevdoplastične kapljevine, njihova viskoznost z naraščajočo strižno hitrostjo pojema, kar dobro opisuje potenčni zakon v modificirani obliki⁶

$$\eta - \eta_{\infty} = (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + A\dot{\gamma})^{1-n}, \quad (1)$$

kjer so η , η_0 in η_{∞} viskoznosti pri strižnih hitrostih $\dot{\gamma}$, $\dot{\gamma}=0$ oz $\dot{\gamma}=\infty$ ter A in n konstanti ($A > 0$, $0 < n < 1$). Za newtonske kapljevine je $n = 1$. Taline polimerov z ozko porazdelitvijo molskih mas in z $M > 10M_c$ se zaradi velike gostote vozlov začnejo obnašati spet newtonsko, saj nastane dinamično ravnovesje med razpadanjem in nastajanjem vozlov. Nenevtonski značaj kavčukovih talin je torej predvsem posledica porazdelitve molskih mas.

Potenčni zakon v obliki (1) napoveduje pojemanje viskoznosti proti določeni nizki končni vrednosti η_{∞} ($\eta_{\infty} \ll \eta_0$ z naraščanjem strižne hitrosti. Vendar se v praksi viskoznost kavčukovih talin pogosto niti ne približa tej končni vrednosti, ker že znatno prej pride do spremembe morfološke strukture snovi. Konformacijske spremembe kavčukovih molekul se namreč odvijajo postopno, pri čemer so za to potrebni časi odvisni od velikosti deležev molekule, ki doživijo spremembo, in od prostega volumna. Ti časi so določeni z relaksacijskimi lastnostmi snovi ali natančneje, s spektrom relaksacijskih časov, ker relaksacija ne poteka za vse deleže molekule enako hitro. Najhitreje relaksirajo posamezni segmenti, najpočasneje pa molekule v celoti. To velja, če so molekule proste, brez vozlov.

Ker povprečne molske mase kavčukov večinoma daleč presegajo M_c ti kavčuki vsebujejo molekulske vozle, delujoče kot nekakšne drseče psevdo vezi, ki sicer omogočajo tečenje, vendar talinam znatno povečajo viskoznost in vplivajo na relaksacijo. Zaradi takšne psevdo mreže je spekter relaksacijskih časov dvodelen. Del s kratkimi relaksacijskimi časi odgovarja relaksaciji mreže, del z dolgimi časi pa relaksaciji molekul, ki je povezana s tečenjem in viskoznostjo. Pri tem je vlogo segmenta možno pripisati kar delu molekule med topološko sosednima vozlova, saj relaksacija manjših delov vpliva le na konformacijsko spremembo tega dela in ne molekule v celoti.

Pri kritični strižni napetosti σ_c in strižni hitrosti $\dot{\gamma}_c$ molekule določene molske mase ne morejo več dovolj hitro spreminjati konformacij, ker postanejo relaksacijski časi dela spektra daljši od časa, ki ga narekuje strižna hitrost, $t = \dot{\gamma}_c^{-1}$. Večina molekulskih reoloških modelov podaja za sisteme brez vozlov, to je za proste molekule, relaksacijske čase (τ) v naslednji obliki⁷:

$$\tau_i = a\eta_0 M / i^2 \rho R T, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

kjer je a numerična konstanta, odvisna od podmen modela, ρ gostota elastomera, R plinska konstanta, T absolutna temperatura in N število segmentov v molekuli. Kljub temu je enačba (2) uporabna tudi za sisteme z vozli⁸, če gre za del spektra z daljšimi relaksacijskimi časi.

Vsakemu relaksacijskemu času τ_i je možno pripisati strižno hitrost $\dot{\gamma}_i$, ki je enaka njegovi recipročni vrednosti, $\dot{\gamma}_i = \tau_i^{-1}$. Eksperimentalno je ugotovljeno, da je kritična strižna hitrost za spremembo konformacij, $\dot{\gamma}_c$, vedno znatno večja od strižne hitrosti $\dot{\gamma}_i$, ki ustreza recipročni vrednosti najdaljšega relaksacijskega časa $\tau_1 = a\eta_0 M / \rho R T$, $\dot{\gamma}_c \gg \dot{\gamma}_1 = \tau_1^{-1}$. To pomeni, da se $\dot{\gamma}_c$ nahaja med vrednostima $\dot{\gamma}_1 = \tau_1^{-1}$ in $\dot{\gamma}_N = \tau_N^{-1}$, kjer je $\tau_N = a\eta_0 M / N^2 \rho R T$ najkrajši relaksacijski čas. Zato je pričakovati, da

$\dot{\gamma}_c$ ne bo enaka recipročni vrednosti nekega določenega relaksacijskega časa τ_i , temveč, da bo z njim povezana na naslednji način:

$$\dot{\gamma}_c = \tau_i^{-1} - b, \quad (3)$$

kjer je $b = \dot{\gamma}_c - \dot{\gamma}_i$. Pri tem je τ_i in b možno določiti iz odvisnosti $\dot{\gamma}_c$ od recipročne vrednosti izraza $\eta_0 M / \rho$ pri dani temperaturi iz enačbe (2) ter z uporabo ustreznega reološkega modela.

Pri kritičnih pogojih postane tok nestabilen. Molekule se obnašajo togo, kot da bi bile gosto premrežene, in ne sodelujejo več v tečenju taline, temveč s tokom potujejo v obliki nekakšnega gumenega vključka. Po prenehanju delovanja strižne napetosti pride do nenadne elastične sprostitve vključka, imenovane elastični izbruh. Če je način striga takšen, da je strižna hitrost v danem trenutku povsod v snovi enaka, je pri kavčukovih talinah z ozko porazdelitvijo molskih mas prehod v gumeno stanje pri kritičnih pogojih celovit in enkraten, pri talinah s širšimi porazdelitvami pa postopen, saj so kritični pogoji za različno velike molekule različni. V nasprotnem primeru, če obstaja polje strižnih hitrosti, kot na primer pri toku skozi kapilare, je prehod postopen tudi pri monodisperznih talinah. V primeru, da pogoji postanejo superkritični, to je $\sigma > \sigma_c$ in $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$, pride do trganja snovi.

Kritični pogoji so odvisni od morfološke strukture kavčukovih talin, temperature in od geometrije medija, v katerem se tečenje odvija, npr. od razmerja dolžine in premera kapilare, če gre za tok skozi kapilare. Pri kavčukovih zmeseh so kritični pogoji odvisni tudi od dodatkov. Za dano snov in geometrijo medija je pri temperaturi odvisnosti kritičnih pogojev zanimivo, da so kritične strižne napetosti od temperature skoraj neodvisne, torej, da gre vsa odvisnost na račun temperaturne odvisnosti viskoznosti. Tako se s temperaturo spreminjajo le kritične strižne hitrosti in sicer, višja je temperatura, nižja je viskoznost in višje so kritične strižne hitrosti.

Porazdelitev molskih mas je najpomembnejša morfološka strukturalna karakteristika kavčukovih talin. Kritični pogoji za prehod v gumeno stanje so predvsem odvisni od vsebnosti majhnih molekul, ki je razvidna iz porazdelitvenih krivulj, dobljenih z gelsko prepustnostno kromatografijo in ki določa povprečja. Molekulska struktura je pri tem zajeta implicitno v viskoznosti. Majhne molekule v talini povečujejo tudi prosti volumen in s tem delujejo kot mehčalo, torej znižujejo



Slika 1: Prikaz elastičnega izbruha pri izhodu kavčukove taline iz kapilare
Figure 1: Demonstration of spurring effect upon rubber melt exit from the capillary

viskoznost. Tako z naraščanjem vsebnosti majhnih molekul naraščajo kritične strižne hitrosti. V praksi je seveda potrebno kompromisno razmerje, saj prevelika vsebnost majhnih molekul škoduje nastajanju strukture in lastnostim kasnejših elastičnih mrež (gume).

Ugotavljanje kritičnih pogojev za prehod v gumeno stanje oz. elastični izbruh je učinkovito izvedljivo s kapilarno viskozimetrijo. Pri kritičnih pogojih tlak v kapilari nenadoma pade ali značilno zaniha glede na to ali je porazdelitev molških mas kavčukove taline ožja ali širša. Frekvenca nihanja tlaka ponazarja postopno prehajanje v gumeno stanje. Tako nastala gumena snov se pri tem oddvoji od stene kapilare in kot vključek potuje s tokom. Elastični izbruh je razviden iz nagubanosti izbrizganca takoj po izhodu iz kapilare (slika 1). Prehod v gumeno stanje je viden tudi na tokovnih krivuljah (strižna napetost kot funkcija strižne hitrosti), saj pri kritičnih pogojih viskoznost značilno pade ali zaniha.

3. Eksperimentalni del

Za analizo prehoda taline v gumeno stanje so bili izbrani kavčuki z naslednjimi komercialnimi imeni (v nadaljevanju bodo navajani le s številkami):

Polibutadienski (BR): 1. Europrene cis, 2. Buna CB 29, 3. SKD 14121, 4. Neocis BR 40.

Etilen-propilen-dienski (EPDM): 5. Keltan 512, 6. Vista-lon 7000, 7. Dutral ter 4038EP, 8. Epsyn 5508, 9. Dutral ter 6573.

Porazdelitve molških mas in ustrezna povprečja so bila določena z gelsko prepustnostno kromatografijo (LC-Hewlett-Packard 1090), pri čemer je bil kot topilo v vseh primerih uporabljen tetrahidrofur. Zaporedno vezane so bile tri kolone: dve LichroGel PS 40000 in ena LichroGel PS 40, ob pretoku mobilne faze 1 ml/min. Detekcija je bila izvedena z RI-detektorjem. Meritve so potekale pri 40°C.

S kapilarno viskozimetrijo (kapilarni viskozimeter Goettfert R2001) so bile pri 100°C izmerjene odvisnosti strižne napetosti in viskoznosti od strižne hitrosti. Iz slednje odvisnosti in s pomočjo potenčnega zakona (1) so bile določene začetne viskoznosti η_0 . Z merjenjem poteka tlaka so bile ugotovljene kritične strižne hitrosti $\dot{\gamma}_c$ (in napetosti σ_c), pri katerih začnejo taline prehajati v gumeno stanje. Kritični pogoji so razvidni tudi iz odvisnosti $\sigma-\dot{\gamma}$.

Z Mooneyevo viskozimetrijo so bili določeni tudi najdaljši relaksacijski časi τ_1 , ki so privedli do ugotovitve, da je $\dot{\gamma}_c \gg \tau_1^{-1}$.

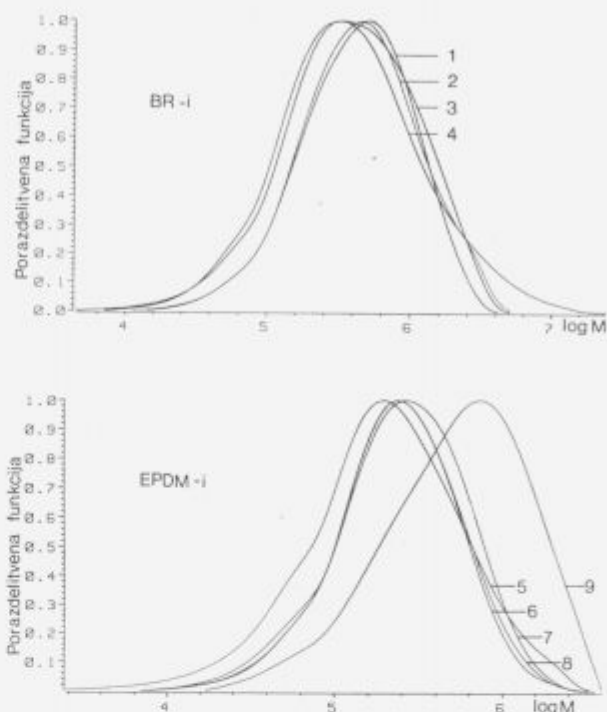
Napovedana zveza $\dot{\gamma}_c$ s τ_1 (enačba 3) je preverjena z odvisnostjo od recipročne vrednosti izraza $\eta_0 M / \rho$ iz enačbe (2).

4. Rezultati in razprava

Slika 2 prikazuje porazdelitve molških mas vseh analiziranih kavčukov. Iz porazdelitev so razvidni različni deleži majhnih molekul, ki vplivajo na povprečja molških mas.

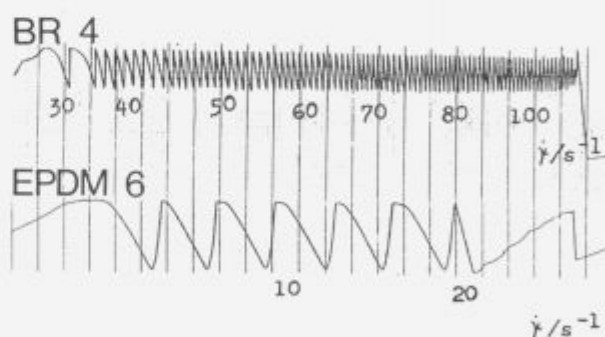
Na sliki 3 je prikazan značilen potek tlaka v kapilari pri postopnem prehajanju v gumeno stanje dveh kavčukovih talin (BR 4 in EPDM 6) z ustreznimi kritičnimi hitrostmi. Pri tem je potrebno opozoriti na zelo različne frekvence in amplitude pri nihanju tlaka.

Tokovne krivulje, t.j. odvisnosti strižne napetosti od strižne hitrosti, vseh talin so podane na sliki 4. Na vrhu diagramov so za posamezne taline označena območja kritičnih strižnih hitrosti. Kritična strižna napetost je za vse taline razen EPDM 9 približno enaka, okoli $3 \cdot 10^5$ Pa.



Slika 2: Porazdelitve molških mas polibutadienskih (BR) in etilen-propilen-dienskih (EPDM) kavčukov. Številke podajajo oznake kavčukov v tabeli 1

Figure 2: Molecular weight distributions of butadiene (BR) and ethylene-propylene-diene (EPDM) rubbers. The numbers correspond to the rubbers in Table 1



Slika 3: Potek tlaka v kapilari pri postopnem prehajanju talin BR 4 in EPDM 6 v gumeno stanje

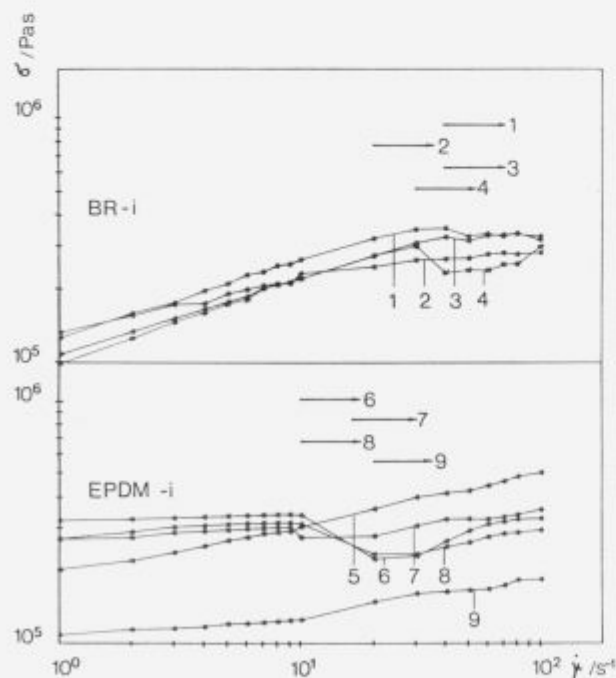
Figure 3: Pressure course in the capillary at gradual transition of BR 4 and EPDM 6 melts into rubbery state

V tabeli 1 so navedeni vsi relevantni numerični rezultati za opredelitev prehoda kavčukovih talin v gumeno stanje, in sicer utežno povprečje molških mas, M_w , polidisperznost, $D=M_w/M_n$, v katerem je M_n številčno povprečje molških mas in ki predstavlja mero za širino porazdelitve, odstotni utežni delež molekul z molškimi masami izpod 10^5 , začetno viskoznost, η_0 , najnižjo kritično strižno hitrost, $\dot{\gamma}_c$, pri kateri se prične prehod v gumeno stanje in najdaljši relaksacijski časi, τ_1 .

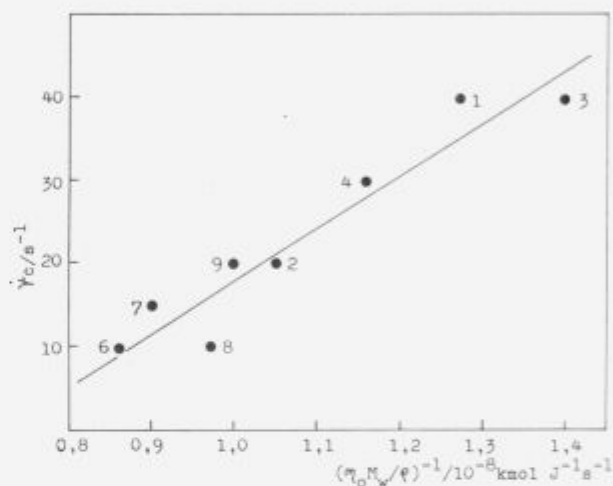
Tabela 1: Vrednosti $M_w/D = M_w/M_n$, ut. % $M < 10^5$, η_0 , $\dot{\gamma}_c$ in τ_1 za kavčukove taline**Table 1:** The values of $M_w/D = M_w/M_n$, wt. % $M < 10^5$, η_0 , $\dot{\gamma}_c$ and τ_1 for rubber melts

Kavčuk	M_w/kgkmol^{-1}	$D=M_w/M_n$	ut. % $M < 10^5$	η_0/MPas	$\dot{\gamma}_c/\text{s}^{-1}$	τ_1/s
1	596000	2,24	7,5	0,12	40	16
2	671000	2,52	7,5	0,13	20	22
3	595000	2,92	12,7	0,11	40	14
4	782000	3,90	12,5	0,10	30	20
5	334000	3,18	26,6	0,19	-	15
6	318000	2,09	17,7	0,32	10	30
7	355000	2,21	17,0	0,27	15	28
8	330000	2,12	17,4	0,27	10	25
9	781000	2,77	7,8	0,11	20	23

Iz tabele je razvidno, da začetna viskoznost, za katero sicer velja $\eta_0 = KM_w^{3,4}$, ni odvisna le od utežnega povprečja molskih mas, temveč odločilno tudi od molekulske strukture in stopnje razvejanosti, kar je implicitno zajeto v sorazmernostnem faktorju K . Slednje se kaže zlasti pri kavčuku BR 4 in vseh EPDM kavčukih. Kritične strižne hitrosti so nekako v skladu z vsebnostjo majhnih molekul, čeprav je majhnost ($< 10^5$) izbrana poljubno. Pri tem je razvidno, da zaradi izjemno velike vsebnosti majhnih molekul (26,6 ut. %) kavčukova talina EPDM 5 sploh ne preide v gumeno stanje in ne izkazuje elastičnega izbruha v območju uporabljenih strižnih hitrosti. Takoj je možno tudi ugotoviti da so $\dot{\gamma}_c \gg \tau_1^{-1}$.

**Slika 4:** Prikaz prehoda polibutadienskih (BR) in etilen-propilendienskih (EPDM) kavčukovih talin v gumeno stanje na tokovnih krivuljah**Figure 4:** Demonstration of the butadiene (BR) and ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber melt transition into rubbery state on flow curves

Slika 5 prikazuje odvisnost najnižjih kritičnih strižnih hitrosti od recipročne vrednosti izraza $\eta_0 M_w/\rho$ iz enačbe (2) za vse analizirane taline, razen EPDM 5. Dobljena linearna odvisnost z visoko korelacijo ($r = 0,955$) potrjuje domnevo, podano z enačbo (3). Naklon, ki je po enačbah (2) in (3) enak iRT/a , ima pri temperaturi 373 K vrednost $6,65 \cdot 10^9 \text{ Jkmol}^{-1}$, konstanta b pa vrednost 44 s^{-1} . Numerična konstanta a ima npr. v Buechejevem molekularnem reološkem modelu⁹, ki je dokaj realističen, vrednost $12/\pi^2$, iz česar sledi $i=50$. Če bi bil $i=N$, torej $\tau_c = \tau_c$, najkrajši relaksacijski čas, bi bile molske mase segmentov, izračunane iz utežnih povprečij, za polibutadienske kavčuke med 12000 in 16000 ter za etilen-propilen-dienske kavčuke med 6500 in 7000. To so za te kavčuke po nekaterih določitvenih metodah redi velikosti povprečnih molskih mas delov molekul med sosednimi vozli.

**Slika 5:** Odvisnost kritične strižne hitrosti za posamezne kavčukove taline od recipročne vrednosti izraza $\eta_0 M_w/\rho$. Številke podajajo oznake kavčukov v tabeli 1**Figure 5:** Dependence of critical shear rate for individual rubber melts on reciprocal value of the expression $\eta_0 M_w/\rho$. The numbers correspond to the rubbers in Table 1

Tako je pokazana neposredna zveza kritičnih pogojev za prehod kavčukovih talin v gumeno stanje z njihovimi strukturimi karakteristikami. Očitno pa vsebnost majhnih molekul, torej porazdelitev molskih mas, ne vpliva na nastanek prehoda le z učinkom na povprečje molskih mas, temveč tudi eksplicitno.

5. Zaključek

Na primerih polibutadienskih in etilen-propilen-dienskih kavčukovih talinah je pokazana odvisnost kritičnih pogojev za prehod taline v gumeno stanje z elastičnim izbruhom od porazdelitve molskih mas v kavčukih. Ta odvisnost je dvojna. Prva je implicitna, saj so od porazdelitve odvisna povprečja molskih mas in naprej viskoznost. Pokazano je, da je kritična strižna hitrost neposredno povezana z relaksacijskimi časi in s tem s pomočjo reoloških molekularskih modelov z povprečjem molskih mas in viskoznostjo. S temi količinami je tako mogoče kritične pogoje napovedati. Druga odvisnost je eksplicitna, ker je sam prehod v gumeno stanje pogojen z vsebnostjo majhnih molekul.

6. Literatura

- ¹ G. V. Vinogradov, V. P. Protasov and V. E. Dreval: The Rheological Behaviour of Flexible - Chain Polymers in the Region of High Shear Rates and Stresses, the Critical Process of Spurting, and Supercritical Conditions of Their Movement at $T > T_g$, *Rheol. Acta*, 23, 1984, 46-61
- ² G. V. Vinogradov, V. P. Protasov and V. E. Dreval: Transition of Linear Flexible-Chain Polymers from the Fluid to the High-Elastic State, Spurt Effect, and Superspurting Modes of Their Motion, *Polym. Bull.*, 10, 1983, 274-281
- ³ T. C. B. Mc Leish and R. C. Ball: A Molecular Approach to the Spurt Effect in Polymer Melt Flow, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 24, 1986, 1735-1745
- ⁴ T. C. B. Mc Leish: Stability of the Interface Between Two Dynamic Phases in Capillary Flow of Linear Polymer Melts, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 25, 1987, 2253-2264
- ⁵ W. W. Graessley: The Entanglement Concept in Polymer Rheology, *Adv. Polym. Sci.*, 16, 1974, 1-179
- ⁶ Z. Šušterič: To Shear Rate Dependence of Rubber Melt Viscosity by Statistical Mechanics, *Polimeri*, 15, 1994, 52-55
- ⁷ M. Doi and S. F. Edwards: The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, Oxford, 1988
- ⁸ J. D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1980, Chap.10
- ⁹ G. V. Vinogradov and A. Ya. Malkin: Rheology of Polymers, Mir, Moscow, 1980, Chap.3