

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 10

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ЗВУКОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

Ю. В. Зеленев, Л. М. Электрова

В настоящее время благодаря значительному расширению области применения полимерных материалов, несмотря на синтез многих новых полимеров, однокомпонентные полимерные системы не могут в полной мере удовлетворить разнообразным требованиям техники. В связи с этим использование и изучение ненаполненных и наполненных полимерных композиций получает все большее распространение. Динамические механические свойства таких композиций в настоящее время изучены совершенно недостаточно, хотя ясно, что их детальное исследование позволит получить ценную информацию о поведении полимерных материалов в условиях эксплуатации и о взаимосвязи между их строением (составом) и характером изменения различных физических величин при разных температурах и частотах.

Даже небольшие отличия структуры макромолекул полимерных компонентов часто приводят к их несовместимости [1, 2]. Когда один компонент полимерной композиции является стереорегулярным, а другой — атактическим, совместимость их, как правило, не имеет места. Два полярных полимера примерно одинаковой регулярности строения макромолекул при наличии боковых привесков, несущественно отличающихся по размерам, но имеющих полярные группы разного вида (например группы CN и Cl) и образующие диболы различной полярности (3,4 и 1,9 дебая соответственно), также не всегда совместимы [1]. Для композиций, состоящих из каучука и твердого полимера (компонентов, отличающихся по гибкости полимерных цепей), играет роль их степень кристалличности [3]. Для композиций, имеющих в качестве компонентов частично кристаллические полимеры при наличии технологической макросовместимости, часто проявляется микрогетерогенность (несовместимость на молекулярном уровне). Реальные полимерные композиции чаще всего состоят из трех или даже четырех компонентов, являясь наполненными системами. Поведение таких систем заметно отличается от модельных ненаполненных двухкомпонентных полимерных композиций, так как процессы релаксации в них на молекулярном и надмолекулярном уровнях в значительной степени усложняются.

Нами производилось исследование динамических механических свойств многокомпонентных саженаполненных полимерных композиций, содержащих ингредиенты и пластификатор.

Пластифицированная дигидрилфталатом трехкомпонентная композиция 1 включала в себя изопреновый каучук СКИ-3, бутадиенитрильный каучук СКН-40 и полипропилен. Композиция 2, не содержащая пластификатора, включала в себя в качестве компонентов натуральный и полиуретановый каучуки, а также бутадиенитрильный каучук СКН-40. Содержащая дигидрилфталат композиция 3 состояла из натурального и бутадиенитрильного (СКН-40) каучуков и включала в себя поли-

амидные волокна. Полимерные композиции изготавливали в виде механических смесей на лабораторных вальцах. Порядок приготовления смесей был следующим: сначала в течение 5–6 мин. производили пластикацию каучука СКН-40 (при этом твердость по Дефо достигалась равной 1000), затем вводили второй полимер (или сразу твердый полимер и каучук) и в течение 2–3 мин. проводили их перемешивание, на 8–9-й мин. вводили мягчитель и затем через 1–2 мин. другие ингредиенты в следующей последовательности: мягчитель, активизатор, ускоритель вулканизации, наполнитель, пластификатор и вулканизующий агент (обычно сера). После введения наполнителя проводили тщательное перемешивание в течение 2–3 мин. с 3–4-кратной подрезкой и на 25–30 мин. смесь снимали с вальцов в виде пластины.

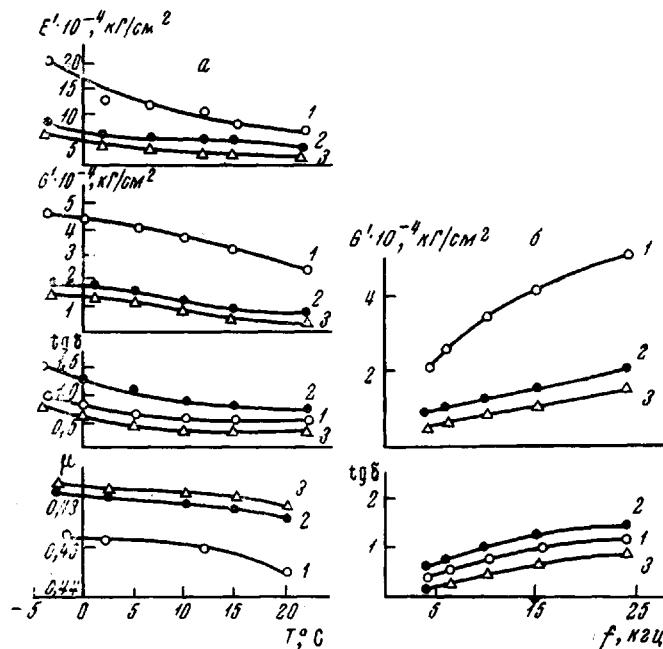


Рис. 1. Температурно-частотные зависимости динамических механических характеристик полимерных композиций:
а — температурная зависимость модуля E' , модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и коэффициента Пуассона μ при частоте f кгц; б — частотная зависимость G' и $\operatorname{tg} \delta$ при 22° . Цифры у кривых — номера композиций

Измерения динамических механических характеристик исследованных полимерных композиций проводили в режиме вынужденных резонансных колебаний на установке «резонансные стержни» [4] в диапазоне частот от 4 до 36 кгц и интервале температур от -4 до 22° . При этом в условиях реализации деформации кручения определяли вещественную часть комплексного динамического модуля сдвига и тангенс угла механических потерь по формулам:

$$G' = \frac{4\pi^2 \rho l^2 f_0^2}{N^2} \cos \psi, \quad \operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \psi, \quad (1)$$

где ρ — плотность исследуемого образца, l — его толщина, f_0 — резонансная частота стержня, на котором производятся измерения, N и ψ — параметры, определяемые из соответствующих диаграмм [4]. Затем в условиях деформации растяжения определяли вещественную часть комплексного модуля Юнга и еще раз уточняли величину тангенса угла механических потерь. При этом использовали соотношения:

$$E' = \frac{4\pi^2 \rho l^2 f_0^2}{N^2} \cos \psi, \quad \operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \psi \quad (2)$$

Далее, по формуле

$$\mu = \frac{E' - 2G'}{2G'} \quad (3)$$

для всех исследуемых композиций вычисляли коэффициент Пуассона μ .

Из рассмотрения данных рис. 1, 2 видно, что температурно-частотные зависимости указанных динамических механических характеристик E' , G' , $\operatorname{tg} \delta$ и μ для трех исследованных композиций аналогичны, хотя сами величины заметно отличаются. Так как во все композиции в качестве компонента входит каучук СКН-40, представляло интерес сравнить температурно-частотные зависимости динамических характеристик G' и $\operatorname{tg} \delta$ ненаполненного невулканизованного и саженаполненного вулканизованного бутадиеннитрильного каучука СКН-40.

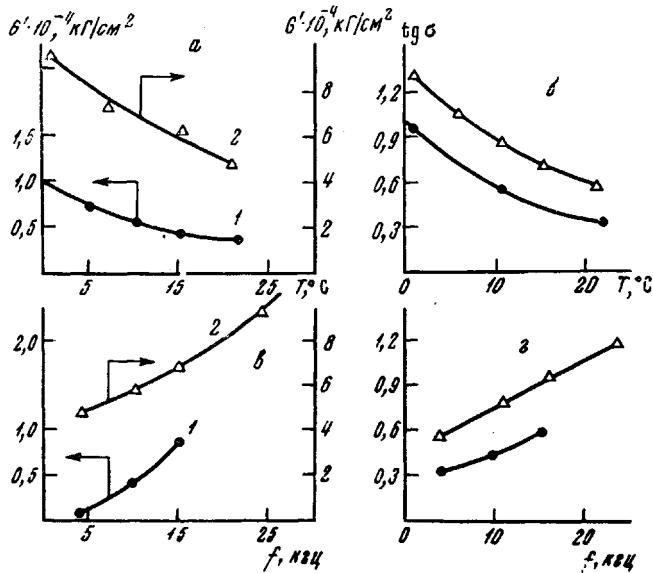


Рис. 2. Температурные (а, в) и частотные (б, г) зависимости динамических механических характеристик G' и $\operatorname{tg} \delta$ для каучука СКН-40 при частоте 6 кгц и 22°:

1 — невулканизованный каучук, 2 — саженаполненная резина на основе каучука СКН-40

диеннитрильного каучука СКН-40. Из рис. 2 видно, что вулканизация и наполнение приводят к существенному изменению указанных динамических величин. Из сравнения температурно-частотных зависимостей соответствующих динамических механических характеристик, приведенных на рис. 1—3, следует, что смешивание бутадиеннитрильного каучука СКН-40 и натурального каучука приводит к уменьшению величин G' и $\operatorname{tg} \delta$ саженаполненной системы и к менее резкому изменению их температурно-частотных зависимостей. Наличие полиуретанового каучука СКУ-20 в композиции 2 приводит к некоторому увеличению значения динамического модуля сдвига по сравнению с композицией 3 при разных температурах и частотах. Введение в композицию 3 полиамидного волокна обусловливает уменьшение величины тангенса угла механических потерь. Добавление в смесь изопренового СКИ-3 и бутадиеннитрильного СКН-40 каучуков полипропилена (композиция 1) существенно увеличивает динамический модуль сдвига G' по сравнению с композициями 2 и 3 и снижает значение $\operatorname{tg} \delta$ по сравнению с однокомпонентной системой. Активный наполнитель (в нашем случае сажа ХАФ) в присутствии полипропилена существенно уменьшает механические потери, так как при этом образуются многосторонние физические связи: каучук — полипропилен, каучук — сажа, сажа — полипропилен, являющиеся более прочными, чем связь каучук — сажа в отсутствие полипропилена, что объясняется реализацией двойного механизма усиления [5].

Ранее при исследовании динамических механических свойств однокомпонентных полимерных систем [6—8] было показано, что существенную

роль играет изменение термической предыстории (отжиг, закалка) исследуемых образцов. При этом было установлено, что ответственной за указанные изменения является модификация надмолекулярных структур. В связи с этим представляло интерес выяснить, какую роль оказывает изменение термической предыстории в формировании динамических механических свойств сложных многокомпонентных полимерных композиций. Было рассмотрено влияние изменения термической предыстории на характер температурно-частотных зависимостей динамических механических

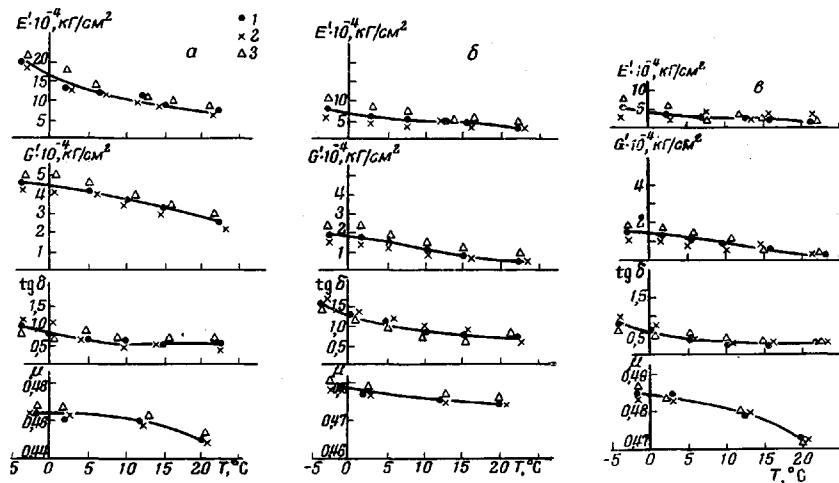


Рис. 3. Температурные зависимости динамических механических характеристик G' , E' , $\operatorname{tg} \delta$ и μ на частоте 6 кгц для композиций 1 (а), 2 (б) и 3 (в):

1 — исходный, 2 — аморфизованный и 3 — отожженный образцы

величин. Образцы исследуемых композиций после длительной выдержки в обычных условиях хранения (при 20°) прогревали в течение 6 час. при 150°, а затем медленно (образцы оставались в термостате, температура в котором постепенно понижалась до комнатной) или быстро (помещением в тающий лед) охлаждали. Медленное охлаждение (отжиг) способствовало повышению упорядоченности структуры, а быстрое — аморфизации полимерных композиций [6, 7]. Изучение температурно-частотных зависимостей величин G' и $\operatorname{tg} \delta$ показало, что влияние термической предыстории на динамические механические характеристики невелико при сравнительно низких частотах (4—15 кгц) и температурах 5, 22° и существенно лишь при температурах ниже 5° и частотах выше 15 кгц (рис. 3, а—в). Поэтому целесообразно было исследовать температурные зависимости G' и $\operatorname{tg} \delta$ отожженных и аморфизованных образцов композиций при наиболее высокой из возможных в нашем случае частоте (36 кгц). На рис. 4 приведены температурные зависимости отожженных и аморфизованных образцов исследуемых полимерных композиций в сопоставлении с исходными образцами, полученные на частоте 36 кгц. Сравнение характеристик динамического модуля сдвига и тангенса угла механических потерь отожженных, закаленных и исходных образцов показало, что аморфизация и отжиг образцов композиций приводят к заметному отличию температурных зависимостей соответствующих величин. При этом значение динамического модуля сдвига у отожженных образцов больше, а у аморфных меньше, чем у исходных. Динамический модуль сдвига аморфизованных образцов уменьшается с повышением температуры быстрее, чем у отожженных и исходных образцов тех же композиций. Что касается величины $\operatorname{tg} \delta$, то для аморфизованного образца наблюдается ее увеличение, а у отожженного — уменьшение по сравнению с исходным образцом. По-видимому, характерная для

исходного образца надмолекулярная структура в результате интенсивного теплового движения при прогреве подвергается частичному разрушению. При охлаждении с разными скоростями имеет место восстановление молекулярной упорядоченности с образованием надмолекулярных структур иного вида. В случае быстрого охлаждения формирование хорошо упорядоченных структур затруднительно, поэтому имеет место своеобразная

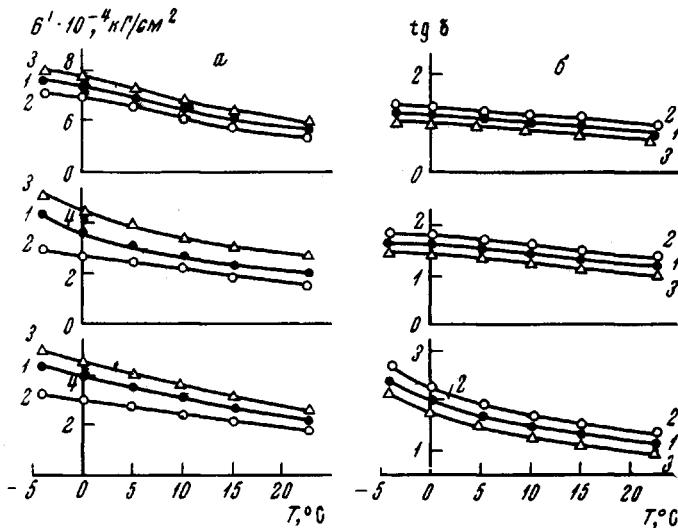


Рис. 4. Температурные зависимости динамических механических характеристик G' и $\operatorname{tg} \delta$ при частоте 36 кец для композиций 1, 2, 3:

1 — исходный, 2 — аморфизованный и 3 — отожженный образцы

аморфизация образца по сравнению с исходным. При очень медленном охлаждении процесс молекулярного упорядочения происходит в идеализированных условиях, и у отожженных образцов по сравнению с исходными образуются более совершенные надмолекулярные структуры.

Выводы

Изучено изменение механических свойств реальных полимерных композиций при разных температурах в звуковом диапазоне частот. Показано, что строение полимерных компонентов и состав композиций оказывают существенное влияние на характер температурно-частотных зависимостей динамических механических характеристик. Рассмотрено влияние термической предыстории на динамические механические свойства этих же композиций. Установлено, что изменение термической предыстории (закалка, отжиг) разных образцов одних и тех же композиций оказывает существенное влияние на характер изменения с температурой динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
22 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 1047, 1964.
2. А. И. Марей, Каучук и резина, 1960, № 2, 1.
3. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, А. Б. Айвазов, Уч. записки МОПИ им. Н. К. Крупской, Общ. физика, 147, 129, 1964.

4. О. И. Гроссман, Л. М. Электрова, Ю. В. Зеленев, Заводск. лаб., 35, 863, 1969.
 5. Ю. В. Зеленев, А. Б. Айвазов, А. Ф. Вязанкин, В. С. Тюрина, А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1967, № 9, 26.
 6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Высокомолек. соед., 4, 738, 1962.
 7. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, J. Polymer Sci., 53, 394, 1967.
 8. I. E. Eldridge. J. Appl. Polymer Sci., 11, 1199, 1967.
-

DYNAMICO-MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYMERIC COMPOSITIONS AT SONIC FREQUENCIES

Yu. V. Zelenev, L. M. Electrova

Summary

Dynamico-mechanical behavior of filled polymeric compositions made up of several components has been studied at different frequencies (4—36 kc) and temperatures (-4 , $+22^\circ\text{C}$). Under conditions of deformation of torsion and drawing tangent of mechanical losses, shear dynamical Young's modules and Poissons coefficient have been determined. The behavior of the samples is determined with peculiarities of the polymeric components. Dynamico-mechanical behavior of the initial, quenched and annealed polymeric composition is considerably different and therefore depends on the thermal prior history.