

УДК 541.64:539.2

О ВОЗМОЖНОСТИ АНТИПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Иканина Т. В., Суворова А. И., Тагер А. А.

Изучены фазовые диаграммы, концентрационные зависимости температур стеклования и механические свойства классифицированных каучуков НК и СКН-40. Показано, что при набухании слабосшитых ненаполненных вулканизатов в пластификаторах наблюдается увеличение прочности при растяжении. Эффект антипластификации в высокоэластическом состоянии возможен лишь в присутствии наполнителя.

Упрочнение полимеров при введении в них пластификаторов, получившее название антипластификации, несомненно представляет практический интерес. Большинство авторов полагают, что эффект антипластификации может наблюдаться только у стеклообразных полимеров [1, 2] благодаря более сильному взаимодействию полимера с пластификатором при температурах ниже T_c . Последнее подтверждается результатами исследования теплот взаимодействия компонентов ряда классифицированных систем [3]. Однако еще в 50-х годах Догадкин, Федюкин и Гуль [4] обнаружили эффект упрочнения наполненных вулканизатов каучуков, предварительно набухших в пластификаторах. В этой связи представляет интерес выяснение причин антипластификационного эффекта для эластомерных полимеров, обычно используемых в виде слабосшитых вулканизатов.

С целью разделения эффектов увеличения прочности, вызванного наполнителем и являющегося результатом действия пластификаторов, изучали механическую прочность классифицированных ненаполненных и наполненных вулканизатов полярного и неполярного каучуков. Пластификаторы в резину вводили, как описано в работе [4], путем набухания готового вулканизата, так как при вулканизации в присутствии пластификаторов возникают сетки различной структуры и густоты [5, 6].

Объектами исследования служили НК и бутадиенинитрильный каучук СКН-40 (ММ каучуков, соответственно, $5 \cdot 10^5$ и $2 \cdot 10^5$) и резины на их основе, содержащие или не содержащие в качестве наполнителя технический углерод (марки ДГ-100). Рецептура и режим вулканизации выбраны в соответствии с работой [7] и приведены в табл. 1. Пластификаторами являлись применяемые на практике дибутилфталат (ДБФ), дибутилсебацинат (ДБС), вазелиновое масло (ВМ) и пластификатор, внедряемый в последние годы — дибутилкарбонатформаль (ДБКФ) [8].

Термодинамическую совместимость каучуков с пластификаторами оценивали по фазовым диаграммам, полученным методом точек помутнения, рефрактометрическим методом, а также по равновесной степени набухания каучука при заданной постоянной температуре. Равновесную степень набухания каучуков и вулканизатов резин в пластификаторах определяли весовым методом.

Значения T_c НК (203 К) СКН-40 (249 К) и классифицированных каучуков определяли по деформации сжатия при частоте $1,5 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹. Механические испытания при одноосном растяжении проводили на разрывной машине РМ-261 при скорости деформирования $8,7 \cdot 10^{-3}$ м/с. Погрешность при определении разрывного напряжения σ_p и относительного разрывного удлинения ε_p составляла 5–6% (доверительная вероятность 0,9).

Для равномерного распределения пластификаторов в набухших образцах их выдерживали 15–20 сут при комнатной температуре перед началом механических испытаний.

На рис. 1 представлены диаграммы состояния классифицированных каучуков. Компоненты систем НК — ВМ, НК — ДБС, СКН-40 — ДБФ смешаны

шиваются неограниченно в изученной области составов и температур. В системе НК — ДБФ наблюдается бинодаль с верхней критической температурой растворения 348 К. Для СКН-40 — ДБС, СКН-40 — ДБКФ получены только правые ветви бинодалей. Разбавленные и умеренно-концентрированные растворы СКН-40 в ДБКФ и ДБС не образуются при прогревании вплоть до температур термического разложения компонентов.

В полном соответствии с данными рис. 1 находятся результаты определения степени набухания вулканизатов в пластификаторах (табл. 2). Чем лучше смешивается каучук с пластификатором, тем выше степень равновесного набухания в нем вулканизата.

При комнатной температуре (при которой вели механические испытания) все пластифицированные каучуки и вулканизаты на их основе находятся в высокоэластическом состоянии. По пластифицирующей эффективности, оцениваемой понижением T_c , изученные пластификаторы можно расположить в ряды

$$\text{НК} - \text{ДБС} > \text{ВМ} > \text{ДБФ}$$

$$\text{СКН-40} - \text{ДБКФ} > \text{ДБФ} > \text{ДБС}$$

Для неполярного НК пластифицирующее действие увеличивается по мере улучшения совместимости компонентов. Для полярного СКН-40 понижение T_c тем больше, чем хуже смешиваются компоненты.

На рис. 2 приведены зависимости прочностных характеристик ненаполненных вулканизатов от количества введенного при набухании пластификатора. Для вулканизатов обоих каучуков увеличение содержания пластификатора приводит к уменьшению σ_p и ε_p . Наибольшее понижение прочности ненаполненных резин на основе НК вызывает ВМ, в случае СКН-40 — ДБФ, т. е. пластификаторы, хорошо совмещающиеся с полимерами.

Таблица 1

Рецептура резиновых смесей

Ингредиенты	Содержание компонентов, вес. ч.			
	резины из НК		резины из СКН-40	
	наполненные	ненаполненные	наполненные	ненаполненные
Каучук	100,0	100,0	100,0	100,0
Сера	1,0	1,0	1,5	1,5
Альтакс	0,6	0,6	—	—
Каптакс	—	—	0,8	0,8
Дифенилгуанидин	3,0	3,0	—	—
Окись цинка	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеариновая кислота	—	—	1,5	1,5
Технический углерод	30,0	—	45,0	—

Примечание. Время вулканизации при 423 К резин на основе НК — 30 мин, наполненной резины на основе СКН-40 — 1 ч и ненаполненной — 30 мин.

Таблица 2

Набухание ненаполненных вулканизатов

Каучук	Пластифи-ка-тор	Равновесная степень набуха-ния, об. % *	Каучук	Пластифи-ка-тор	Равновесная степень набуха-ния, об. % *
НК	ДБФ ДБС ВМ	64/73 210/217 233/244	СКН-40	ДБКФ ДБС ДБФ	32/33 52/57 320/363

* В числителе — при 323 К, в знаменателе — при 333 К.

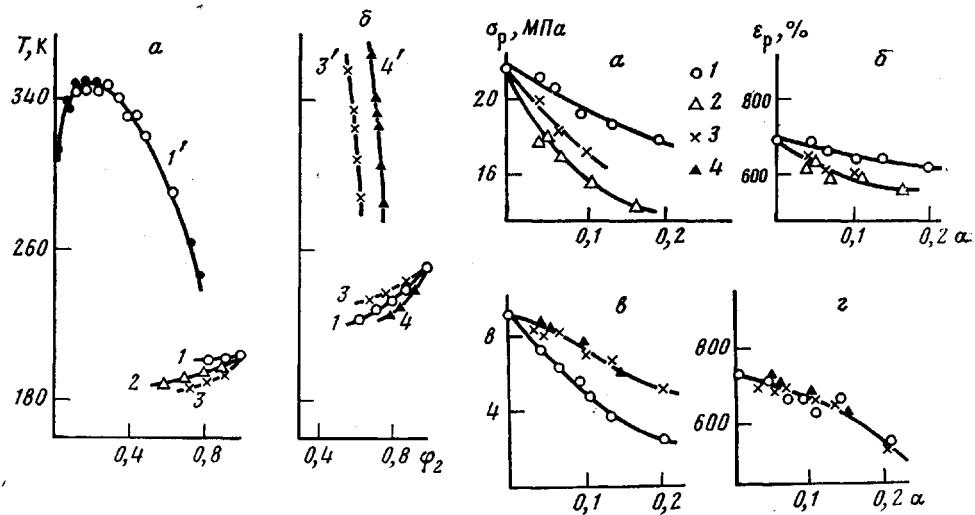


Рис. 1

Рис. 1. Фазовые диаграммы: 1', 3', 4' – бинодали; 1–4 – концентрационные зависимости T_c НК (а) и СКН-40 (б), пластифицированных ДБФ (1, 1'), ВМ (2), ДБС (3, 3'), ДБКФ (4, 4')

Рис. 2. Зависимость разрывного напряжения σ_p (а, в) и относительного разрывного удлинения ε_p (б, г) от степени набухания ненаполненных вулканизатов НК (а, б) и СКН-40 (в, г) в ДБФ (1), ВМ (2), ДБС (3), ДБКФ (4)

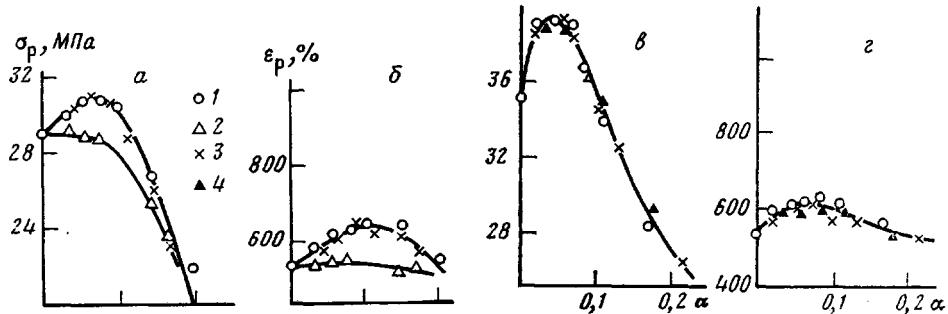


Рис. 3. Зависимость разрывного напряжения σ_p (а, в) и относительного разрывного удлинения ε_p (б, г) от степени набухания наполненных вулканизатов НК (а, б) и СКН-40 (в, г) в ДБФ (1), ВМ (2), ДБС (3), ДБКФ (4)

Результаты исследования механических свойств наполненных вулканизатов, набухших в пластификаторах, показаны на рис. 3. В этом случае, в отличие от ненаполненных вулканизатов (рис. 2), почти во всех системах наблюдается экстремум величин σ_p и ε_p , отвечающий содержанию пластификатора 5–9%.

Повышение прочностных характеристик, т. е. антипластикационный эффект, не зависит от природы пластификатора. Наиболее сильно он проявляется у резин на основе полярного каучука СКН-40. Согласованное возрастание σ_p и ε_p свидетельствует об облегчении ориентации в присутствии пластификатора, что подтверждается уменьшением времени релаксации структурных элементов вулканизированных набухших каучуков. Ниже приведены значения времен релаксации (в $\text{с} \cdot 10^{-3}$) для образцов, растянутых на 300% при степени набухания $\alpha = 0,065$.

НК + наполнитель	1,8
НК + наполнитель + ДБФ	0,4
СКН-40 + наполнитель	108
СКН-40 + наполнитель + ДБФ	1,2
СКН-40 ненаполненный	1,9
СКН-40 ненаполненный + ДБФ	1,5

Ориентация при растяжении приводит к увеличению прочности.

Полученные результаты показывают, что для проявления антипластикационного эффекта в высокоэластическом состоянии необходимо наличие в полимере достаточно прочной структуры, не разрушающейся тепловым движением. В слабосшитом эластомере ее образует наполнитель, на поверхности частиц которого создаются адсорбционные ориентированные молекулярные слои каучука [9]. Пластификатор, хорошо совмещающийся с полимером, облегчает ориентацию молекулярных цепей и их структур, что при деформировании приводит к более равномерному распределению напряжения в образце, рассасыванию перенапряжений и в конечном итоге ведет к увеличению прочности. Результатом большой подвижности структур, существующих в эластомерах и их вулканизатах [10], является то, что антипластикация эластомеров возможна лишь в присутствии наполнителя, ограничивающего подвижность структурных элементов вулканизированного каучука.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 296 с.
2. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластикации полимеров. М.: Химия, 1982. 222 с.
3. Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Иканина Т. В., Родионова Т. А., Суворова А. И., Эльбойм С. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1444.
4. Догадкин В. А., Федюкин Д. Л., Гуль В. Е. Коллоид. журн., 1957, т. 19, № 3, с. 287.
5. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 287 с.
6. Литвинова Т. А., Галил-Оглы Ф. А., Шевченко А. Р., Курьянова И. С. Каучук и резина, 1979, № 1, с. 21.
7. Справочник резинщика. М.: Химия, 1971. 608 с.
8. Литвинова Т. В. Пластификаторы для резинового производства. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1981. 85 с.
9. Зуев Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980. 288 с.
10. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
30.VII.1984

ON THE POSSIBILITY OF ANTIPLASTICIZATION OF POLYMERS IN RUBBER-LIKE STATE

Ikanina T. V., Suvorova A. I., Tager A. A.

Summary

The phase diagrams, concentrational dependences of glass transition temperatures and mechanical properties of natural rubber and SKN-40 with plasticizers have been studied. Swelling of weakly crosslinked filled vulcanizates in plasticizers is shown to be accompanied by increase of the tensile strength. The antiplasticization effect in the rubber-like state is possible only in the presence of a filler.