

УДК 541.64:539.374

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ СКН-26М

Перепечко И. И., Кузьмин В. П., Донцов А. А.,
Литвинова Т. В.

В интервале температур 77–323 К исследованы две серии образцов бутадиен-акрилонитрильного эластомера на основе СКН-26М, пластифицированного дибутилфталатом и дибутилсебацинатом. Наиболее заметно присутствие обоих пластификаторов влияет на величину G' в том интервале температур, где протекают интенсивные релаксационные процессы, а также в высокоэластическом состоянии. В высокоэластическом состоянии системы СКН-26М – дибутилсебацинат обнаружено возрастание частотной зависимости G' с ростом концентрации пластификатора. Для обеих систем эластomer – пластификатор в высокоэластическом состоянии обнаружено экспоненциальное падение величины G' с ростом концентрации пластификатора и получено соответствующее эмпирическое соотношение.

Бутадиен-акрилонитрильный каучук – распространенный эластомер, широко применяемый благодаря таким качествам, как стойкость к действию масел и других агрессивных сред. Для повышения его морозостойкости и улучшения эксплуатационных возможностей при низких температурах предпринимаются попытки модифицировать физические свойства этого каучука путем введения в него пластификаторов. В то же время изучению вязкоупрого поведения и релаксационных процессов в пластифицированных эластомерах уделяли недостаточно внимания.

В связи с этим были исследованы две серии образцов на основе бутадиен-акрилонитрильного каучука СКН-26М с различными пластификаторами. В качестве пластификаторов были использованы дибутилфталат (ДБФ) и дибутилсебацинат (ДБС). Количество пластификатора в обеих сериях изменялось от 0 до 27 вес.%. Образцы готовили путем вулканизации смеси в течение 40 мин при 416 К. В состав смеси на 100 вес. частей каучука приходилось 1,5 вес. ч. серы, 0,8 вес. ч. каптакса, 1,5 вес. ч. стеариновой кислоты и 5 вес. ч. оксида цинка. Динамические вязкоупругие свойства изучали с помощью обратного крутильного маятника на образцах размером $100 \times 10 \times 2$ мм³. Измерения проводили на двух частотах, отличающихся более чем на порядок (0,2 и 2,5 Гц), в интервале температур 77–323 К. В ходе эксперимента определяли динамический модуль сдвига G' , тангенс угла механических потерь и низкочастотную скорость сдвиговых волн $c_t = \sqrt{G'}/\rho$ (ρ – плотность полимерного образца) с погрешностью 4,7 и 2% соответственно.

Результаты изучения динамических механических свойств системы СКН-26М+ДБФ представлены на рис. 1–3. Анализ приведенных данных позволяет отметить, что наиболее заметно присутствие пластификатора влияет на величину G' в том интервале температур, где протекают интенсивные релаксационные процессы (в области перехода из высокоэластического состояния в стеклообразное), а также в области плато высокой эластичности. Так, уже при ~ 103 К зависимость G' от концентрации пластификатора практически вырождается, и G' всех образцов с точностью до 10% можно оценить величиной в 1,9 ГПа. В то же время в области плато высокой эластичности наблюдается существенное различие в величине динамического модуля сдвига от количества пластификатора. При увеличении концентрации пластификатора от 0 до 27 вес.% G' падает от 0,9 до 0,38 МПа, т. е. более чем в 2 раза.

Было установлено, что в области высокоэластического состояния падение динамического модуля сдвига в зависимости от концентрации пла-

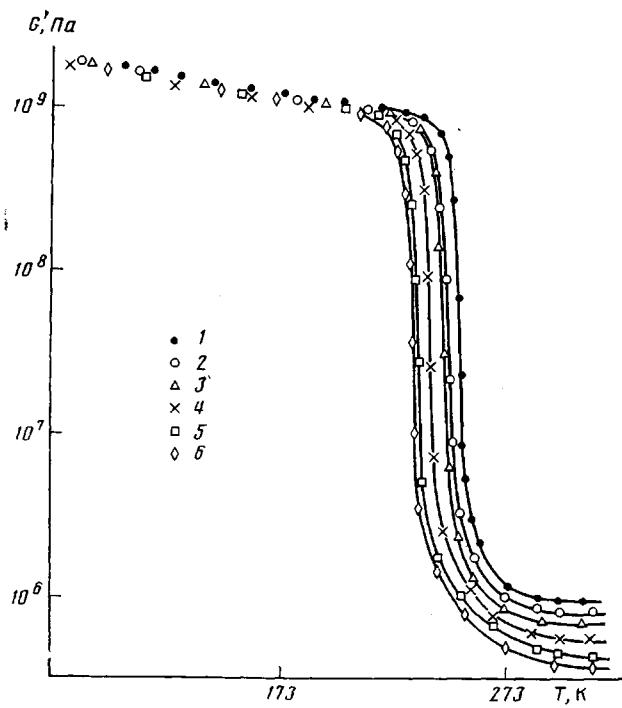


Рис. 1. Температурная зависимость динамического модуля сдвига пластифицированного СКН-26М. Здесь и на рис. 2, 3 [ДБФ]=0 (1); 4,4 (2); 8,4 (3); 15 (4); 21 (5) и 27 вес.% (6)

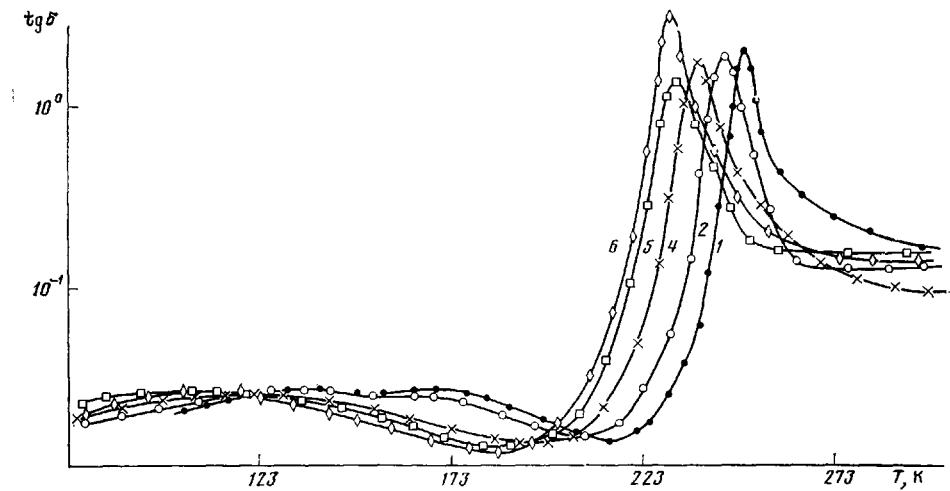


Рис. 2. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ пластифицированного СКН-26М с различным содержанием ДБФ

стификатора может быть описано с помощью эмпирической формулы

$$G' = G_0' e^{-ak}, \quad (1)$$

где G_0' — динамический модуль сдвига непластифицированного полимера; k — концентрация пластификатора; a — коэффициент, который для системы СКН-26М+ДБФ равен 3,3. Из уравнения (1) следует, что

$$a = \frac{\ln(G_0'/G')}{k}$$

Очевидно, параметр a показывает, выраженную в логарифмическом масштабе, величину изменения динамического модуля сдвига при изменении концентрации пластификатора. Таким образом, a является своеобразной

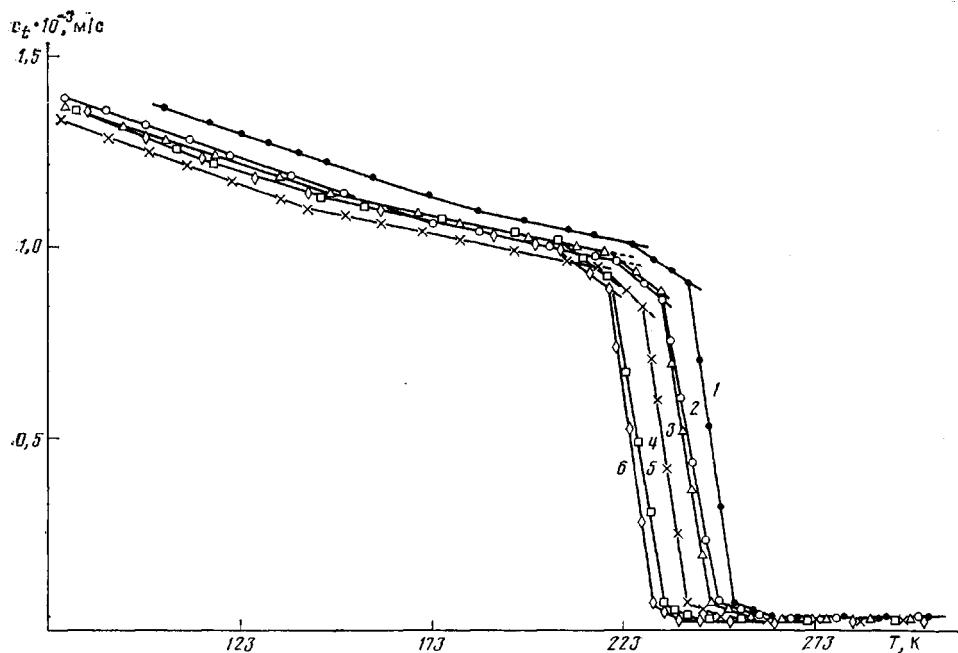


Рис. 3. Температурная зависимость низкочастотной скорости сдвиговых волн пластифицированного СКН-26М

мерой эффективности воздействия пластификатора на механические свойства полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии. По нашему мнению, формула (1) имеет достаточно общий характер и справедлива для большого класса полимеров и пластификаторов, по крайней мере в той области концентрации, когда они совместимы.

В главной релаксационной области на графике $c_s = f(T)$ у всех образцов наблюдается две точки (T_1 и T_2), в которых скачком меняется температурный коэффициент скорости звука (рис. 3). Это свидетельствует о мультиплетности процесса стеклования. Более высокотемпературному переходу при T_1 соответствует размораживание сегментальной подвижности в наиболее плотно упакованных областях, а при T_2 размораживается сегментальная подвижность в менее плотно упакованных или менее упорядоченных областях полимера [1, 2]. Для непластифицированного образца $T_1=240$, а $T_2=225$ К. Казалось бы, мультиплетность релаксационных процессов в главной релаксационной области должна была найти свое отражение на зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ в виде множественных пиков или одного пика несимметричной формы. Однако на опыте этого не наблюдается (рис. 2). По-видимому, для проявления мультиплетной структуры α -максимума на графике зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ необходимо, чтобы полимерный образец обладал достаточно высокой гетерогенностью [3].

Кроме главного релаксационного максимума (α -пика) на температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ существует размытый максимум вторичных потерь (β -переход). Большая ширина, размытый характер этого пика, изменение его формы с изменением частоты свидетельствуют о сложном, мультиплетном характере этого процесса. С ростом концентрации пластификатора высокотемпературная ветвь этого β -максимума в значительной степени подавляется, сам максимум смещается в сторону низких температур и становится более отчетливо выраженным.

В исследованной системе полимер – пластификатор наблюдается существенная зависимость температуры стеклования СКН-26М от концентрации ДБФ (рис. 4). Из рисунка видно, что зависимость можно описать известным уравнением [4–6]

$$\Delta T_c = -mk, \quad (2)$$

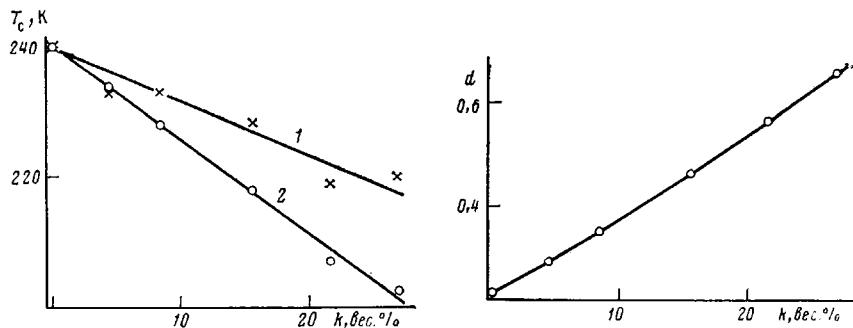


Рис. 4

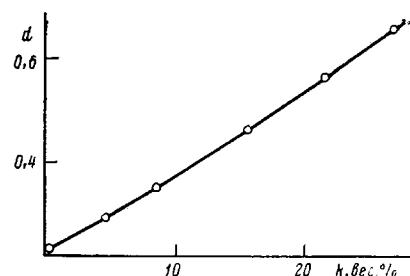


Рис. 6

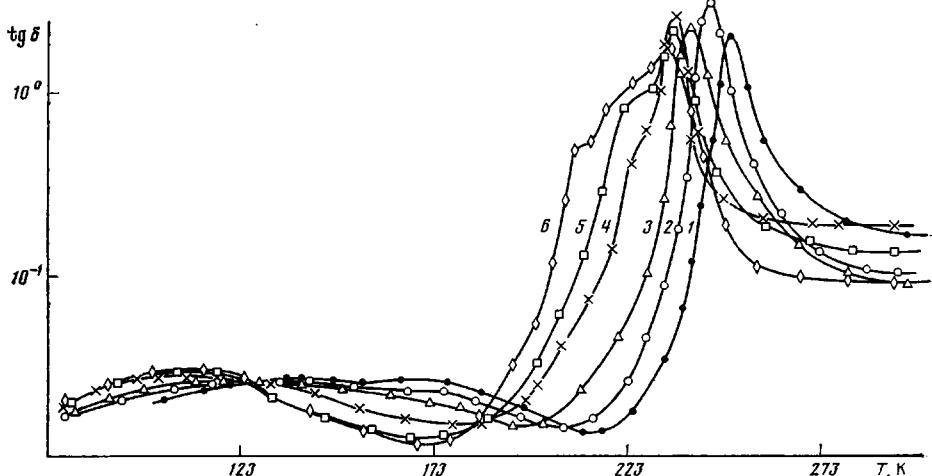


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость температуры стеклования от содержания ДБФ (1) и ДБС (2)

Рис. 5. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ пластифицированного СКН-26М. [ДБС] = 0 (1); 4,4 (2); 8,4 (3); 15 (4); 21 (5) и 27 вес. % (6)

Рис. 6. Зависимость параметра d от содержания ДБС

где m — некоторый параметр, равный $0,86\text{K/вес. \%}$; k — концентрация пластификатора, вес. %; $\Delta T_c = T_c - T_0$ (T_0 — температура стеклования непластифицированного полимера).

При введении в СКН-26М дибутилсебацината влияние пластификатора на величину G' оказывается наиболее существенным в области стеклования и плато высокой эластичности. С понижением температуры релаксационный спектр пластифицированного полимера постепенно «вымораживается» и отличие в величине G' образцов с различным содержанием ДБС уменьшается. При 103 К величина G' уже практически не зависит от количества введенного пластификатора и, как и в системе СКН-26М + ДБФ, равна 1,9 ГПа.

В области высокоэластического состояния наблюдается сильная зависимость G' от концентрации ДБС. При изменении концентрации от 0 до 27 вес. % G' падает от 0,9 до 0,27 МПа, т. е. более чем в 3 раза. Кроме того, уменьшение величины G' с увеличением концентрации ДБС происходит (как и при введении в СКН-26М + ДБФ) по экспоненте (1), причем коэффициент $a=4,5$.

В главной релаксационной области на графике $c_t=f(T)$ для всех образцов наблюдается двойной переход (T_1 и T_2), регистрируемый по скачкообразному изменению температурного коэффициента скорости звука. С увеличением концентрации пластификатора мультиплетность процесса стеклования начинает проявляться и на температурной зависимости

$\operatorname{tg} \delta = f(T)$ (рис. 5) в виде α -максимума несимметричной формы. По видимому, изменение формы низкотемпературной ветви максимума, соответствующего стеклованию, связано с увеличивающейся структурной гетерогенностью и в первую очередь с возрастающим вкладом сегментального движения в неупорядоченных областях.

Размытый пик вторичных потерь (β -максимум) с увеличением концентрации пластификатора изменяет свою форму, а именно высокотемпературная ветвь этого максимума заметно подавляется. Кроме того, максимум смещается в сторону низких температур и приобретает большую отчетливость.

Полученная зависимость температуры стеклования системы СКН-26М+ДБС от концентрации пластификатора представлена на рис. 4. Как и в предыдущем случае, ее можно описать линейной зависимостью (2). При этом численное значение коэффициента $m=1,45\text{K/вес. \%}$.

При исследовании динамических вязкоупругих свойств системы СКН-26М+ДБС в области плато высокой эластичности было обнаружено существенное возрастание дисперсий (частотной зависимости) динамического модуля сдвига G' с ростом концентрации пластификатора. В качестве меры дисперсии динамического модуля сдвига G' был выбран параметр

$$d = \frac{G_2' - G_1'}{G_1'},$$

где G_2' и G_1' – динамические модули сдвига, измеренные на высокой и низкой частоте соответственно. Оказалось, что с ростом концентрации пластификатора параметр d , определяющий величину дисперсии, возрастает от 0,23 (для непластифицированного эластомера) до 0,66 (27 вес. %), т. е. в ~ 3 раза (рис. 6). Сравнив зависимости $T_c=f(k)$ и $d=f(k)$, можно отметить своеобразную корреляцию этих зависимостей: если температура стеклования понижается с ростом концентрации пластификатора, параметр d , характеризующий величину дисперсии, возрастает. Ранее частотная зависимость динамического модуля сдвига была зарегистрирована в системе бутадиен- α -метилстирольный каучук – жидкий хлорпарафин. Установленный экспериментально факт возрастания величины дисперсии G' с ростом концентрации пластификатора подтверждает высказанное ранее предположение о том, что введение пластификатора в совместимый с ним полимер приводит к существенному изменению релаксационного спектра полимера. Проявлением этих изменений является рост дисперсии G' .

В вязкоупругом поведении СКН-26М, пластифицированном как ДБФ, так и ДБС, можно выделить общие закономерности.

Прежде всего следует отметить, что в стеклообразном состоянии при $T < (T_c - 30)$ К величина динамического модуля сдвига G' практически не зависит ни от количества, ни от вида пластификатора. При 103 К величина G' обеих систем равна примерно 1,9 ГПа. Независимость G' от количества и вида пластификатора свидетельствует о том, что при низких температурах, т. е. там, где релаксационный спектр полимера «выморожен», влияние пластификатора на величину модуля становится несущественным.

Напротив, в области интенсивных релаксационных процессов (в области стеклования), а также в высокоэластическом состоянии в обеих системах наблюдается сильная зависимость величины G' от количества и вида пластификатора. В области плато высокой эластичности оценить эффективность воздействия пластификатора на темп понижения величины G' можно по параметру a из уравнения (1). Для системы СКН-26М+ДБФ $a_{\text{ДБФ}}=3,3$, а для СКН-26М+ДБС $a_{\text{ДБС}}=4,5$. Отношение коэффициентов $a_{\text{ДБС}}/a_{\text{ДБФ}} \approx 1,4$, т. е. присутствие в СКН-26М дибутил себацината в 1,4 раза эффективнее влияет на величину динамического модуля сдвига в высокоэластическом состоянии, чем то же количество дибутилфталата.

В обеих системах обнаружена мультиплетность процесса стеклования, проявляющаяся в виде двух изломов на графиках $c_i=f(T)$. Однако эта

мультиплетность процесса стеклования проявилась на графиках $\text{tg } \delta = f(T)$ только у системы СКН-26М+ДБС на образцах с достаточно большим содержанием пластификатора. Предполагается, что мультиплетность процесса стеклования находит свое отражение на графиках зависимости $\text{tg } \delta = f(T)$, когда система полимер – пластификатор обладает достаточно большой структурной гетерогенностью в стеклообразном состоянии.

В обеих системах оказалось возможным описать зависимость $T_c = f(T)$ линейной функцией (2). Для дигидрофталата $m_{\text{ДБФ}} = 0,86 \text{ К/вес. \%}$, а для дигидросебацината $m_{\text{ДБС}} = 1,45 \text{ К/вес. \%}$. Отношение $m_{\text{ДБС}}/m_{\text{ДБФ}} \approx 1,7$ показывает, что ДБС в ~1,7 раза более эффективно влияет на понижение температуры стеклования СКН-26М, чем ДБФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И., Старцев О. В. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 321.
2. Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К. // Докл АН СССР. 1984. Т. 280. № 5. С. 1141.
3. Кузьмин В. П., Перепечко И. И., Звонкова Е. М., Кербер М. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 127.
4. Журков С. Н. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 7. С. 493.
5. Каргин В. А., Малинский Ю. М. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 73. № 5. С. 967.
6. Каргин В. А., Малинский Ю. М. Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. М., 1952. 255 с.

Московский автомеханический
институт

Поступила в редакцию:
17.IV.1986

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE AND CONCENTRATION OF A PLASTICIZER ON VISCOELASTIC BEHAVIOUR OF SKN-26M RUBBER

Perepechko I. I., Kuz'min V. P., Dontsov A. A., Litvinova T. V.

Summary

Two sets of samples of butadiene-acrylonitrile rubber on the basis of SKN-26M plasticized with dibutyl phthalate and dibutyl sebacinate have been studied in the 77–323 K range. The G' value is most efficiently affected by both plasticizers in the same temperature range where the intensive relaxational processes take place and in the rubber-like state. In the rubber-like state for the SKN-26M – dibutyl sebacinate system an increase of the frequency dependence of G' with increasing of the plasticizer concentration is observed. For both rubber – plasticizer systems in rubber-like state the decrease of the G' value with increasing of the plasticizer concentration has the exponential character, the corresponding empiric relation is obtained.