

УДК 541.64:539.2

## О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА НА СТРУКТУРУ НЕПОЛЯРНОГО ЭЛАСТОМЕРА

Соколова Л. В., Волгин В. А., Гаврилюк Б. К.

Введение молекулярного пластификатора (дибутилсебацината) в количестве  $\leq 30$  вес.% в СКИ приводит к увеличению упорядоченности неполярного эластомера. Пластификатор, находясь на поверхности упорядоченных образований полимера, вызывает изменение конформационного набора макромолекул. Экстремальный характер зависимостей  $T_c$  температурного интервала стеклования, степени упорядоченности полимерной матрицы от концентрации пластификатора обусловлен переходом от изолированных молекул пластификатора ( $<0,5$  вес.%) к его отдельной фазе ( $>15$  вес.%) через стадию ассоциированных молекул.

Ранее на примере СКИ [1], полибутадиенов [2], бутадиен-нитрильных [3] и бутадиен-стирольных [4] сополимеров было показано, что упорядоченные образования, формирующиеся в матрице эластомеров, непроницаемы для молекул низкомолекулярных веществ с большим мольным объемом, в том числе для пластификаторов как структурного, так и молекулярного типа [3, 5]. Низкомолекулярные вещества растворяются в неупорядоченной части матрицы эластомера и могут при этом изменять тип, размер и дефектность ее упорядоченных образований [5, 6].

В связи с этим представляло интерес рассмотреть более подробно особенности молекулярной пластификации полимеров.

В работе использовали СКИ марки СКИ-3 с  $M_v=8,6 \cdot 10^5$ , предварительно очищенный переосаждением из раствора в толуоле метиловым спиртом. Содержание молекулярного пластификатора — дибутилсебацината (ДБС) определяли весовым методом после введения его на лабораторных микровальцах. Ошибка в определении его концентрации  $\pm 5\%$ .

Термограммы пластифицированного СКИ получены на микрокалориметре ДСМ 2М в интервале температур  $-130 - +130^\circ$  при скорости сканирования 8 град/мин. В качестве калибровочного стандарта использовали индий и ртуть. В связи с тем что теплопоглощение  $\Delta H$  отдельных структурных переходов невелико, для каждого образца записывали четыре — пять термограмм.  $T_c^\circ$  образцов определяли экстраполяцией к нулевой скорости сканирования значений  $T_c$ , полученных при скоростях 1—16 град/мин. Ошибка в определении  $\Delta H \pm 5\%$ ,  $T_c \pm 0,2^\circ$ .

Термомеханические кривые образцов получены на приборе УИП-70 в интервале температур  $-100 - +150^\circ$  в режиме одноосного сжатия при постоянном напряжении (6,5 кПа) и скорости нагревания 1,25 град/мин. Образцы готовили прессованием под давлением при  $60^\circ$  в течение 1 ч.

Введение  $\leq 30$  вес.% ДБС приводит к появлению сложной зависимости  $T_c$  от концентрации  $\varphi$  пластификатора (рис. 1). В области малых концентраций  $T_c$  СКИ, определенная при скоростях сканирования  $>4$  град/мин, проходит через максимум при  $\varphi=0,5$  вес.% ДБС, тогда как  $T_c$ , определенная в более равновесных условиях  $T_c^\circ$ , наоборот, понижается (рис. 1). Аналогично изменяются  $T_c$  и  $T_c^\circ$  СКИ при введении другого молекулярного пластификатора — вазелинового масла (ВМ). [7]. Введение 0,5 вес.% ДБС приводит также к расширению температурного интервала стеклования  $\Delta T_c$  СКИ (рис. 1), что свидетельствует об увеличении размера кинетических единиц, движение которых определяет переход полимера из стеклообразования состояния в высокоэластическое [8].

Проведенные расчеты показали, что для системы СКИ — ДБС, как и для системы СКИ — ВМ [7], правило Каргина — Малинского в исследованном интервале концентраций пластификатора не выполняется. Очевидно, в данном случае нельзя игнорировать вклад энергии взаимодействия не-

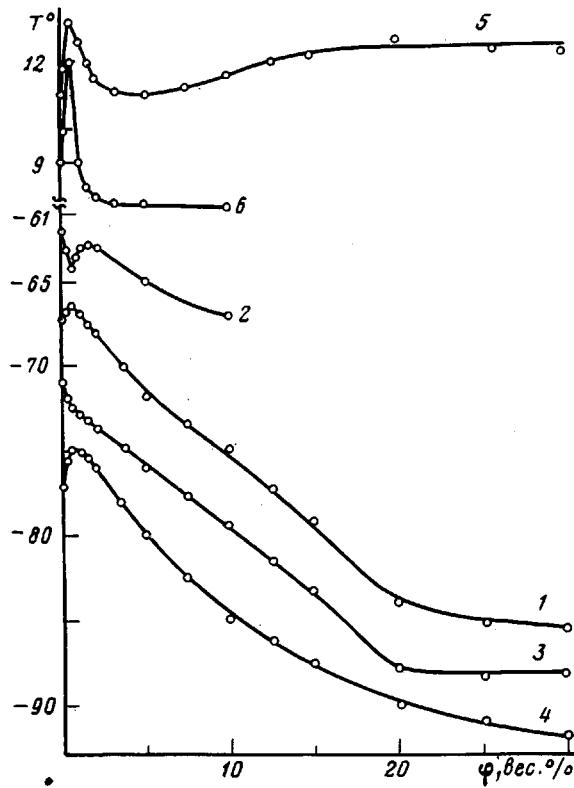


Рис. 1. Влияние содержания ДБС на  $T_c$  (1, 2),  $T_{c^0}$  (3),  $T_p$  (4) и температурный интервал стеклования (5, 6) СКИ по данным ДСК (1, 3–5) и термомеханического анализа (2, 6)

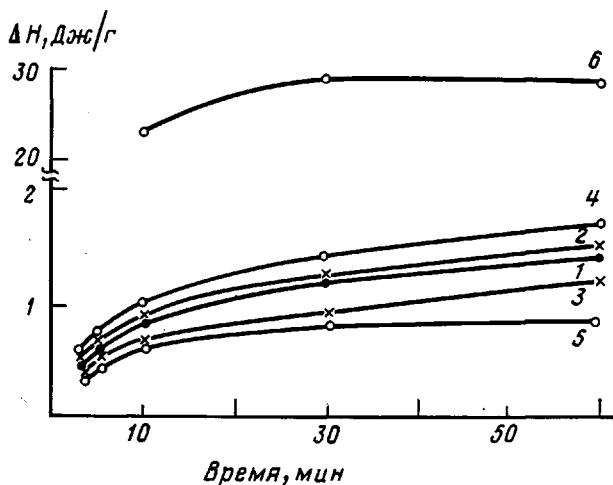


Рис. 2. Влияние продолжительности отжига при  $T_p$  на теплопоглощение в области  $T_c$  СКИ (1), СКИ, содержащего 0,5 (2), 2 (3), 10 (4) и 20 вес. % ДБС (5) и теплоту плавления пластификатора в СКИ, пластифицированном 20 вес. % ДБС (6)

полярный полимер — молекулярный пластификатор в свободную энергию системы [9].

Введение молекулярного пластификатора приводит к изменению релаксационных характеристик полимера. Так, температура, при которой полимерная система в стеклообразном состоянии характеризуется наибольшей скоростью релаксации  $T_p$  [10], с ростом содержания ДБС понижается (рис. 1). С увеличением продолжительности отжига пластифицированного СКИ при  $T_p$  наблюдается рост энталпии в области  $T_c$  (рис. 2) в ре-

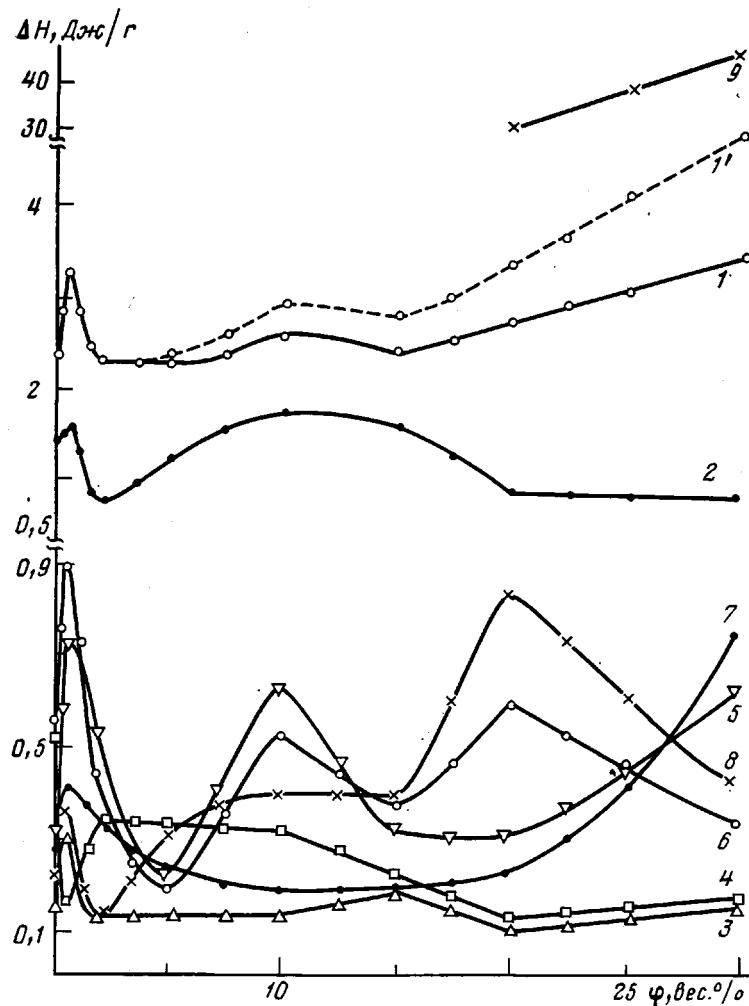


Рис. 3. Влияние содержания ДБС на суммарное теплопоглощение СКИ в интервале температур  $-40 - +130^\circ$  (1) (1' – в расчете на 100% эластомера), а также теплопоглощение его в области  $T_c$  после отжига при  $T_p$  в течение 1 ч (2) и теплопоглощение в области  $-5$  (3),  $15$  (4),  $43$  (5),  $57$  (6),  $93$  (7),  $110$  (8) и теплоту плавления ДБС (9)

зультате приближения системы к равновесному состоянию [10]. Величина энталпии в области  $T_c$  пластифицированного СКИ, предварительно отожженного при  $T_p$ , может служить характеристикой степени неравновесности системы полимер – пластификатор при  $T_p$ . Интересно, что с ростом содержания ДБС последняя изменяется по сложной зависимости (рис. 3).

Отмеченный сложный характер изменения  $T_c$ ,  $T_p$ ,  $\Delta T_c$  (рис. 1) и степени неравновесности системы СКИ – ДБС при  $T_p$  (рис. 3) свидетельствует о некотором изменении механизма пластификации полимера с ростом содержания пластификатора.

Экспериментальные данные, полученные ранее методом ИК-спектроскопии [1], диффузионным методом [1, 6] и ДСК [5, 11], позволяют считать, что в матрице СКИ формируются термодинамически стабильные упорядоченные образования фрагментов макроцепей определенной конформации, плавящиеся в областях  $-35$ ,  $-20$ ,  $-5$ ,  $25$ ,  $43$ ,  $57$ ,  $93$  и  $110^\circ$ . При введении ДБС все структурные переходы сохраняются, изменяется лишь их вклад в суммарное теплопоглощение пластифицированного СКИ в интервале температур  $-40 - +130^\circ$  (рис. 3), величина которого может служить характеристикой степени упорядоченности матрицы полимера. При введении 0,5 вес.% ДБС степень упорядоченности матрицы СКИ экст-

ремально увеличивается в результате роста размера и (или) количества упорядоченных образований, распадающихся в области 93 и 110° (спирально свернутыми фрагментами) и особенно в области 43 и 57° (с вытянутыми фрагментами) [11] (рис. 3), что обуславливает обнаруженное изменение  $T_c$ ,  $T_p$ ,  $\Delta T_c$  (рис. 1). Очевидно, при введении ДБС в количестве 0,5 вес.% создаются условия, приводящие к изменению конформационного набора макроцепей и увеличению размера и (или) количества соответствующих упорядоченных образований исходного полимера, что согласуется с данными реологических исследований системы СКИ – ДБС об увеличении жесткости макроцепей пластифицированного СКИ [5].

С ростом  $\phi$  до 5 вес.% степень упорядоченности полимерной матрицы уменьшается до уровня непластифицированной, но структура ее иная (рис. 3). Можно допустить, что при  $\phi < 0,5$  вес.%, пластификатор распределен в полимерной матрице в виде изолированных молекул, тогда как при  $\phi > 0,5$  вес.% имеет место ассоциация его молекул. Последнее приводит к тому, что лишь часть вводимого пластификатора способна изменять конформационный набор макроцепей полимера. Так, при введении 10 вес.% ДБС степень упорядоченности полимерной матрицы ниже, чем при 0,5 вес.% (рис. 3).

На термограммах СКИ, содержащего <15 вес.% ДБС, отсутствуют тепловые эффекты, обусловленные плавлением или кристаллизацией пластификатора. Очевидно, ДБС в количестве <15 вес.% растворен в СКИ молекулярно. Сохранение всех структурных переходов в СКИ с введением ДБС, а также ВМ [7] как по данным диффузионного метода [12], так и ДСК, свидетельствует о том, что пластификатор молекулярно-растворен в неупорядоченной части полимерной матрицы. Другими словами, система неполярный полимер – молекулярный пластификатор является коллоидной системой, а не инстинктивным раствором [9].

Введение ДБС в количестве 15 вес.% приводит к изменению структуры полимерной матрицы по сравнению с матрицей СКИ, содержащей 10 вес.% ДБС: уменьшается степень ее упорядоченности в результате уменьшения теплопоглощения от некоторых структурных переходов (рис. 3). Причиной этого может быть частичное выделение ДБС в отдельную фазу: на термограммах СКИ, содержащего 15 вес.%, присутствует слабое теплопоглощение в области  $-49^\circ$ , обусловленное плавлением пластификатора.

На термограммах СКИ, содержащего  $\geq 17$  вес.% ДБС, присутствуют интенсивные тепловые эффекты, обусловленные кристаллизацией  $-61^\circ$  и плавлением  $-49^\circ$  пластификатора (рис. 3). Теплота плавления ДБС при  $-39^\circ$  по данным ДСК составляет 78 Дж/г. Таким образом, кристаллизация ДБС в полимерной матрице замедляется, а температура плавления понижается (рис. 3), что, возможно, обусловлено наличием водородных связей между полимером и молекулами пластификатора. Отжиг образцов пластифицированного СКИ при  $T_p$  приводит к увеличению тепловых эффектов в области  $-61$  и  $-49^\circ$  (рис. 2). В период отжига при  $T_p$  в течение 1 ч СКИ, содержащего 20 и 30 вес.% ДБС, кристаллизуется  $\sim 37$  и 57% введенного пластификатора соответственно (рис. 3).

Термостатирование образцов СКИ, содержащего 20 и 30 вес.% ДБС, при  $-61^\circ$  приводит к быстрой кристаллизации (в течение 2 мин кристаллизуется  $\sim 34$  и 61% введенного пластификатора соответственно), оставшаяся его часть кристаллизуется медленно (рис. 4). Очевидно, легко кристаллизуется пластификатор в виде отдельной фазы. По мере кристаллизации молекулярно растворенного пластификатора наблюдается уменьшение степени упорядоченности полимерной матрицы, как результат восстановления конформационного набора макромолекул вследствие распада водородных связей полимер – пластификатор. Как следствие кристаллизации ДБС повышается  $T_c$  образцов пластифицированного СКИ (рис. 4) и соответственно понижается их морозостойкость [13].

Проведенный анализ термограмм показывает, что сложный характер зависимостей  $T_c$ ,  $T_p$ ,  $\Delta T_c$  СКИ, пластифицированного ДБС, степени неравновесности этой системы при  $T_p$ , а также степени упорядоченности

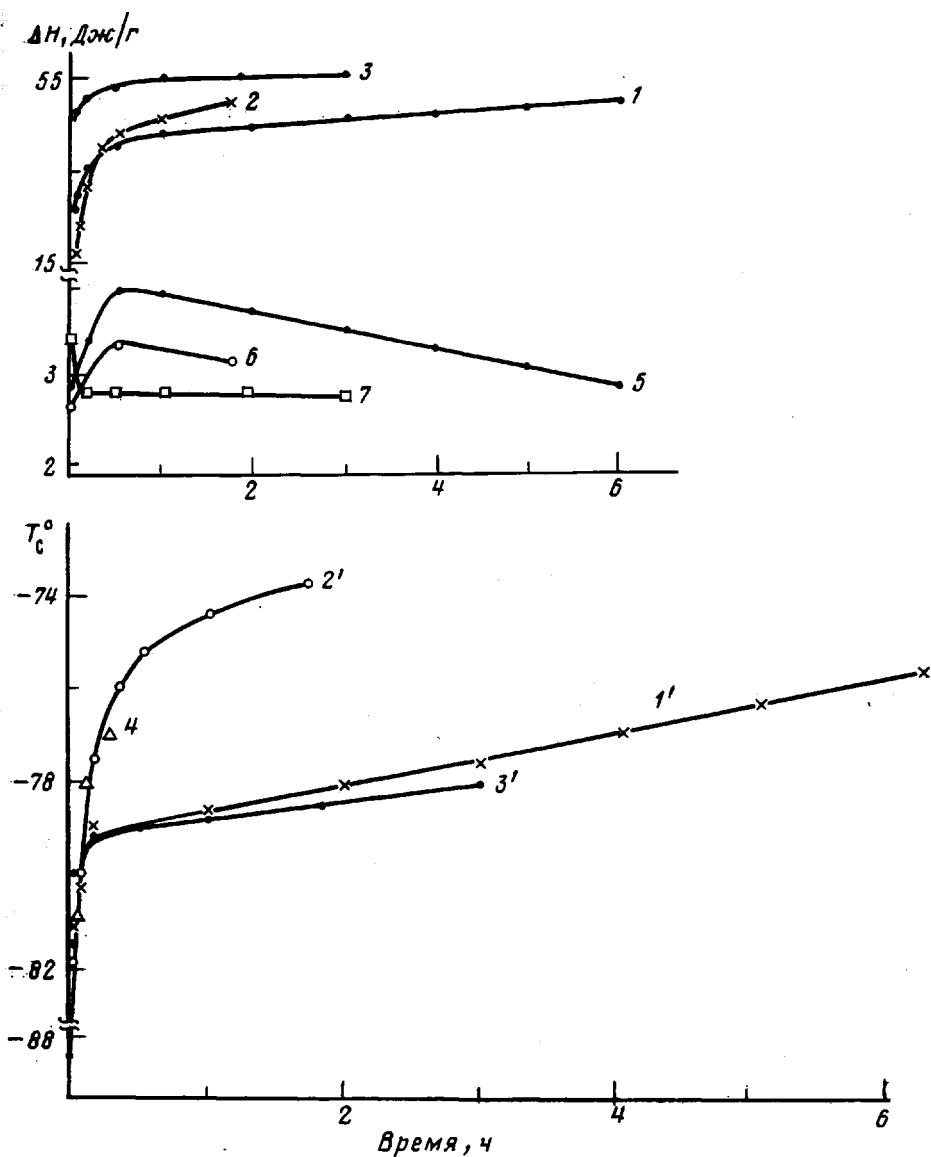


Рис. 4. Влияние продолжительности кристаллизации пластификатора при  $-61^{\circ}$  (1, 1', 3, 3', 5, 7) и  $-70^{\circ}$  (2, 2', 4, 6) на теплоту его плавления (1–3),  $T_c$  (1', 2', 3', 4) и суммарное теплопоглощение в интервале  $-40 - +130^{\circ}$  (5–7) СКИ, содержащего 20 (1, 1', 2, 2', 5, 6) и 30 вес.% ДБС (3, 3', 4, 7)

полимерной матрицы от  $\varphi$  обусловлен изменением молекулярного состояния последнего: от изолированных молекул (<0,5 вес.%) к фазе пластификатора (>15 вес.%) через стадию ассоциатов его молекул. Процесс смешения неполярного полимера с полярным пластификатором сопровождается не только изменением энтропии системы, но и энталпийного члена ее свободной энергии, как и в случае системы СКИ ВМ [7], о чем свидетельствует рост суммарного теплопоглощения полимера при введении пластификатора (например, в ~2 раза при  $\varphi=30$  вес.%) (рис. 3).

Аналогия характера зависимостей  $T_c$ ,  $T_p$ ,  $\Delta T_c$  (рис. 1) и вязкости СКИ [5], степени неравновесности системы СКИ – ДБС, а также степень упорядоченности полимерной матрицы (рис. 3) от содержания пластификатора позволяет допустить, что это поведение пластифицированного полимера в любом его физическом состоянии определяется характером структурной неоднородности его матрицы.

О неаддитивном изменении свободного объема матрицы СКИ при вве-

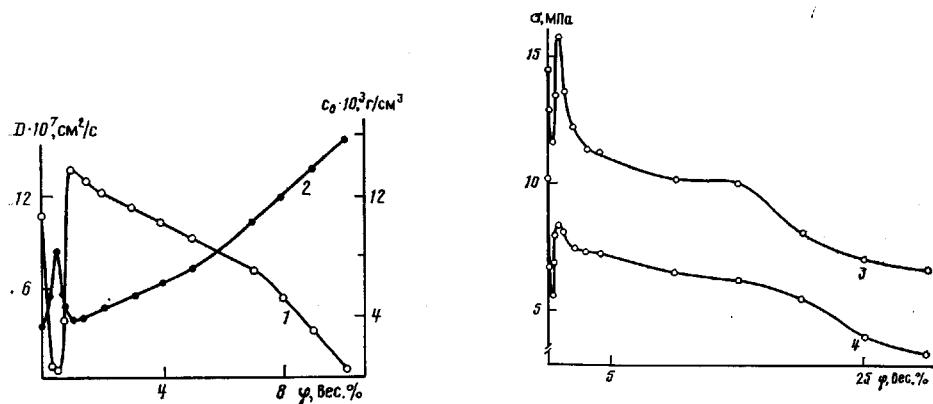


Рис. 5. Влияние содержания ДБС на коэффициент диффузии (1) и равновесную растворимость  $c_0$  (2) ДФГ в СКИ при  $95^\circ$ , а также на прочность его вулканизаторов при растяжении (3) и напряжение при удлинении 700% (4)

дении ДБС свидетельствуют также данные диффузионного метода (рис. 5), методика которого подробно описана в работе [1]. Экстремальный характер зависимостей коэффициента диффузии и равновесной растворимости дифенилгуанидина (ДФГ), выбранного в качестве молекулярного зонда полимерной матрицы, указывает на увеличение размера и (или) количества упорядоченных образований при введении 0,5 вес.% ДБС, что находит подтверждение в данных ДСК (рис. 3). Сохранение экстремального характера концентрационных зависимостей коэффициента диффузии и равновесной растворимости ДФГ в СКИ, содержащем молекулярный пластификатор, вплоть до  $95^\circ$  (рис. 5) свидетельствует о структурно неоднородном характере полимерной матрицы при температуре предпоследнего из обнаруженных структурных переходов эластомера. Очевидно, лишь реализация структурного перехода в области  $110^\circ$  может привести к полному распаду упорядоченных образований матрицы эластомера [1, 11].

Мезоморфная структура матрицы пластифицированного эластомера определяет и физико-механические свойства вулканизаторов на его основе (рис. 5). При этом вулканизацию эластомера хиноловым эфиром (5 вес.%) проводили в течение 2,5 ч при  $80^\circ$ , т. е. ниже температуры перехода жидкость — жидкость [11].

Таким образом, анализ реологических данных [5], данных ДСК, термомеханического анализа и диффузионного метода показывает, что пластификация СКИ дибутилсебацинатом (в количестве  $\leq 30$  вес.%) приводит не только к экстремальному характеру изменения  $T_c$  полимера и межмолекулярного взаимодействия в его неупорядоченной части [5], но и к росту структурной неоднородности матрицы, т. е. носит структурный характер, как и в случае пластификации СКИ вазелиновым маслом [5, 7]. Обнаруженный экстремальный рост прочности вулканизаторов при растяжении ( $T_c$ ,  $T_p$ ,  $\Delta T_c$  (рис. 1), вязкости СКИ [5] и степени упорядоченности полимерной матрицы (рис. 3) при содержании молекулярно растворенного ДБС, равном 0,5 вес.%, обусловлен изменением конформационного набора фрагментов макроцепей. Поэтому так называемая антипластификация — неотъемлемая часть пластификации полимера как хорошо растворимым в нем («молекулярным»), так и плохо растворимым («структурным») пластификаторами [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова Л. В., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 892.
2. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 147.
3. Соколова Л. В., Чеснокова О. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 25.
4. Соколова Л. В., Николаева О. А., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А., 1985. Т. 27. № 6. С. 1297.

5. Соколова Л. В. // Каучук и резина. 1987. № 2. С. 25.
6. Соколова Л. В., Воронова Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 934.
7. Соколова Л. В., Волгин В. А., Гаврилюк Б. К. // Каучук и резина. 1986. № 10. С. 8.
8. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., 1973. С. 449.
9. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. С. 223.
10. Шаронов Ю. А., Волькенштейн М. В. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 2. С. 590.
11. Соколова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1736.
12. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. // Докл. Междунар. конф. по каучуку и резине. М. 1985. А-38.
13. Николаева Ю. К., Кучерский А. М., Захаренко Н. В., Донцов А. А. // Каучук и резина. 1985. № 10. С. 33.

Институт биофизики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17.VIII 1986

**ON THE EFFECT OF MOLECULAR PLASTICIZER ON STRUCTURE  
OF NONPOLAR RUBBER**

**Sokolova L. V., Volgin V. A., Gavril'yuk B. K.**

**S u m m a r y**

Introducing of <30 weight % of molecular plasticizer (dibutyl sebacate) into *cis*-1,4-polyisoprene results in enhancing of its ordering. The plasticizer situated on the surface of ordered formations of the polymer changes the conformational set of macromolecules. The extremal character of dependences of  $T_g$ , glass transition temperature range and degree of ordering of the polymer matrix on the plasticizer concentration is related with the transition from isolated plasticizer molecules (<0.5 weight %) to its separated phase (>15 weight %) through the stage of associated molecules.