

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 54.03

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
МОДИФИКАЦИИ КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ
КАУЧУКОВ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

© 2021 г. Ю. В. Хорошавина^{а,*}, А. Н. Забелина^а, М. И. Глушак^а, А. С. Рамш^а, С. К. Курлянд^а

^а Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева
(ФГУП “НИИСК”), 198035 Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: julhor@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принята к публикации 01.06.2021 г.

Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии изучен бутадиен-нитрильный каучук БНКС-18АМН и его вулканизаты, модифицированные низкомолекулярными силоксанами с различными заместителями у атома кремния. Показано, что модификация резин происходит за счет структурирующего действия модификаторов, способных как разрушать, так и генерировать определенный тип надмолекулярных структур. Установлено, что такая модификация позволяет изменить структуру кластеров с целью не только поднятия уровня межмолекулярных взаимодействий в вулканизатах, но и изменения их температур стеклования вследствие перестройки кластерных структур.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильные каучуки, диэлектрическая релаксационная спектроскопия, α -переход, кластерные структуры, кластерная область, низкомолекулярные силоксаны, пластификаторы, мягчители

DOI: 10.31857/S0044453721120116

Бутадиен-нитрильный каучук (БНК) [1, 2] обеспечивает резинам и композитам на его основе высокий уровень физико-механических свойств, обусловленный сильными полярными взаимодействиями, вносимыми как нитрильными группами, так и термофлуктуационными кластерами, играющими роль узлов физической сетки, образованными акрилонитрильными и бутадиеновыми звеньями. Эти структурные особенности БНК, обеспечивающие ему исходную жесткость и высокую вязкость по Муни, создают известные сложности при переработке. Однако введение модификаторов-пластификаторов или применение мягчителей, например, силоксановых каучуков, позволяют решать эти проблемы. Термодинамическая несовместимость силоксанов с углеводородными каучуками, позволяющая получать высокую степень диспергирования модификатора в резиновой смеси, в сочетании с высокой однородностью получаемых резин позволяет решить многие вопросы переработки [3].

Наши ранние исследования БНК методом диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС) [4, 5] продемонстрировали перспективы и возможности исследования структуры самого БНК, модифицированного БНК и его вулканизатов. Нами было показано, что вещество в аморф-

ном состоянии при температурах выше фазового перехода (в нашем случае стеклообразного перехода) в режиме повышения температуры проходит через ряд описанных нами релаксационных процессов, которые мы отнесли к последовательности нескольких релаксационных структурных переходов.

Открытие кластерной зоны и кластерных переходов ставит вопрос о расширении описания этих явлений для целого круга релаксационных процессов и, далее, возможности модификации кластерных структур как ключевой физико-химической проблеме.

В данной работе проведено не только сравнение влияния различных модификаторов на структуру БНК, но и приведен пример того, как можно малыми количествами этих модификаторов управлять в целом кластерной структурой гетерогенной многокомпонентной системы как физико-механической системой.

Кластерная зона и ее модификация – это вопрос, актуальный не только для полимерных систем, но и для гибридных материалов, таких как металлополимеры, армированные материалы, начиная от самих металлов и кончая строительными композициями.

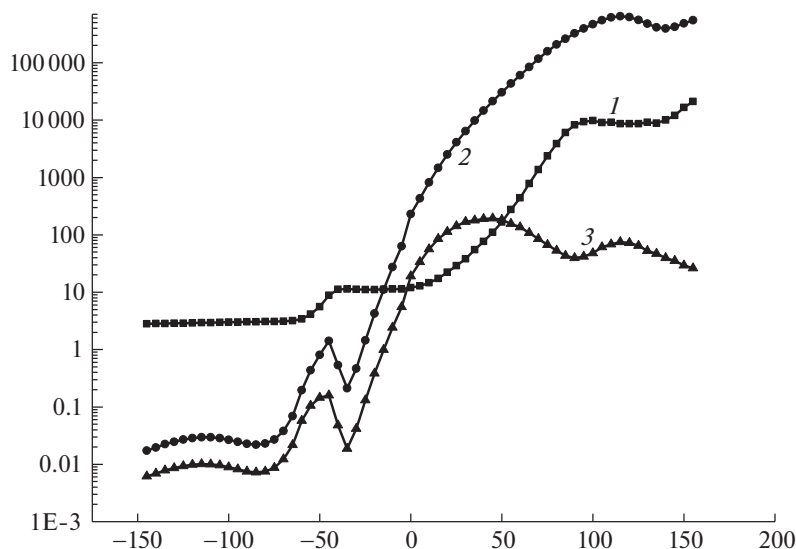


Рис. 1. Температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' (1), ϵ'' (2) и $\operatorname{tg} \delta$ (3) каучука БНКС-18АМН на частоте 0.1 Гц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования — промышленный каучук БНКС-18АМН производства ОАО «Красноярский завод СК» (содержание акрилонитрильных звеньев — 18 мол. %, вязкость по Муни — 55 единиц), этот же каучук БНКС-18АМН, модифицированный низкомолекулярными силоксановыми каучуками с различными заместителями у атома кремния, и его саженаполненные вулканизаты, полученные в соответствии с ТУ 38.30313-2006.

ДРС-спектры снимались на широкополосном диэлектрическом спектрометре со стандартными программами обработки данных в температурном интервале от -100 до $+150^\circ\text{C}$ в интервале частот от 0.1 Гц до 10 МГц. Работа в кластерной зоне показала возможность применения прибора и метода не только для исследований образцов в области высоких температур, но и для образцов с высокой проводимостью и огромными численными абсолютными значениями диэлектрических параметров ϵ' , ϵ'' и $\operatorname{tg} \delta$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в своих исследованиях БНК [4, 5] методом диэлектрической релаксационной спектроскопии

Таблица 1. Релаксационные параметры ФФТ для БНКС-18АМН (содержание модификатора 1 мас. %)

Модификатор	$-\ln \tau_0$	T_k , К	B , К	T_g , К	m
Отсутствует	24.5	196.9	753.7	222.8	108.5
СКТНФТ-К-50	23.6	200.1	660.2	223.6	117
СКТНФТ-К-100	21.7	208.1	466.2	225.9	145.3

Обозначения: τ_0 — предэкспонента времени релаксации, T_k — предельная абсолютная температура стеклования, B — активационная константа.

(ДРС) мы показали, что температурная зависимость времени релаксации α -перехода в широком температурно-частотном интервале не описывается законом Аррениуса. Кроме того, в полученных спектрах в низкочастотной высокотемпературной области присутствует соответственно кластерная зона с двумя характерными релаксационными областями. На рис. 1 приведены в качестве иллюстрации тепловые диэлектрические спектры каучука БНКС-18АМН в температурном интервале от -100 до $+150^\circ\text{C}$ на частоте 0.1 Гц.

Из рис. 1 видно, что температурные зависимости ϵ' , ϵ'' и $\operatorname{tg} \delta$ соответствуют четырем характерным областям диэлектрических потерь: α - и β -релаксации (интервал от -100 до -30°C), области ионной проводимости (-30 – 0°C) и кластерной области (интервал 0 – $+150^\circ\text{C}$ представлен двумя переходами).

Обработки α -переходов по Фогелю–Фучеру–Тамману (ФФТ) [5] по формуле $-\ln(\tau/\tau_0) = B/(T - T_k)$ позволили нам определить набор структурных параметров в указанной формуле (табл. 1), рассчитать диэлектрический критерий хрупкости — «фрагильность m и температуру «диэлектрического стеклования» T_g (температурное положение α -перехода на частоте 0.01 Гц).

Одной из целей данной работы было изучение модификации кластерной структуры бутадиенитрильных резин путем введения различных силоксанов.

На сегодня имеется широкий ряд силоксановых каучуков с различными заместителями у атома кремния. Ранее мы сообщали [4], что при невысоком содержании силоксанового каучука (~ 1 мас. ч. на 100 частей каучука) не наблюдается какого-либо заметного сдвига положения стекло-

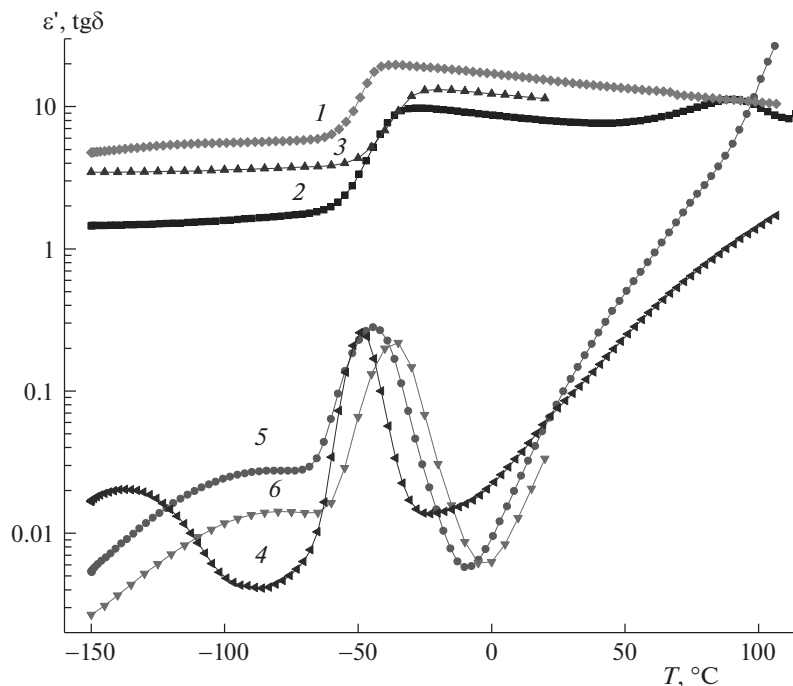


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для СКТНФТ-К-50 (1, 4), БНКС-18 АМН (2, 5) и их смесей (3, 6) на частоте 110 Гц.

образного перехода для всех модельных смесей БНК с силоксанами кроме низкомолекулярного полидиметилсилоксана СКТН марки А, несколько снижающего температуру стеклообразного перехода смеси, и полиметил(трифторметилтрифторциклобутил)этилсилоксанов [6] марок СКТНФТ-К-50 и СКТНФТ-К-100, повышающих эту температуру. Мы полагаем, что такое поведение в случае СКТН А связано со способностью нитрильной группы каучука выступить в качестве протонакцептора концевой гидроксильной группы силоксана; во втором случае – со способностью нитрильной группы быть электронодонором для атомов фтора фторсилоксана.

На рис. 2 приведены диэлектрические спектры смесей БНКС-18АМН и СКТНФТ-К-50, на которых видно, что α -переходы исходных компонентов смеси расположены ниже, чем α -переходы смесей. Это указывает на усиление полярного взаимодействия в смеси и может быть результатом взаимодействия атомов фтора радикала у атома кремния и нитрильной группы.

Отметим заметный рост предельной абсолютной температуры стеклования полимера (T_k) и температуры стеклования (T_g) с введением модификаторов, который в совокупности с ростом предэкспоненты τ_0 и уменьшением активационного параметра B указывает также на увеличение полярного взаимодействия БНК с модификаторами, что, конечно, хорошо согласуется со смещением T_α (рис. 2).

В табл. 1 приведены основные релаксационные параметры ФФТ для каучука БНКС-18АМН и двух его модификаций фторсилоксановыми каучуками СКТНФТ-К-50 и СКТНФТ-К-100, что согласуется с рис. 2.

Введение в БНК фторсилоксанов приводит, согласно данным табл. 1, к некоторому сдвигу температурного положения α -перехода в сторону положительных температур, росту кооперативности релаксационного процесса стеклообразного перехода и повышению хрупкости каучука до тех пор, пока добавка связывается каучуком-основой, а не отторгается с образованием сегрегированной фазы или уходит в вулканизатах в контакт с сажей.

Методом ДРС было проведено сравнительное исследование модифицированных фторсилоксановыми каучуками [6] СКТНФТ-К-50 (образец 1) и СКТНФТ-К-100 (образец 2) и немодифицированных (ТУ 38.30313-2006) вулканизатов БНКС-18АМН.

ВУЛКАНИЗАТЫ БНКС-18АМН, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИЛОКСАНОВЫМИ КАУЧУКАМИ

В диэлектрических спектрах вулканизатов БНКС-18АМН, модифицированных фторсилоксановыми каучуками (образцы 1 и 2), видно, что при температуре выше области α -перехода резко возрастают величины компонент комплексной диэлектрической проницаемости, что, как из-

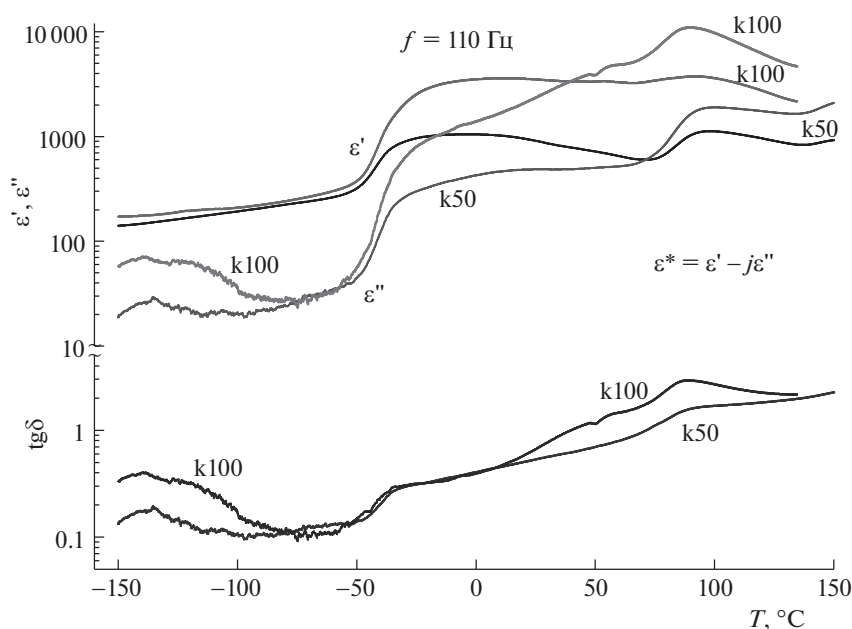


Рис. 3. Диэлектрические спектры вулканизатов БНКС-18АМН, модифицированных фторсилоксановыми каучуками СКТНФТ-К-50 (образец 1) и СКТНФТ-К-100 (образец 2) на частоте 110 Гц.

вестно [7], связано с эффектами ионной проводимости и межслоевой поляризации (эффект Максвелла–Вагнера). Из рис. 3 видно, что эффект Максвелла–Вагнера сильнее выражен у образца 2, что, безусловно, связано с огромными структурными неоднородностями в резинах, это подтверждается и более высокими значениями параметра фрагильности для 2.

Интенсивные максимумы основного кластерного перехода наблюдаются при 80 °С, и в целом их интенсивность наибольшая для образца 2. По-видимому, следует принять, что образец 2 обладает более высокой гетерогенностью. Это подтверждается и данными табл. 1, где параметр фрагильности m выше для образца 2, что авторами [7, 8] прямо связывается с размером областей гетерогенности.

Для определения влияния содержания силоксана как модификатора в составе смеси был приготовлен ряд образцов вулканизатов БНКС-18АМН с различным содержанием СКТНФТ-К-50: 0.5; 1.0; 3.0, 7.0 мас. ч., ДР-спектры которых представлены на рис. 4.

Обратим внимание, что для исходной резины (без добавки) кривые компонент комплексной диэлектрической проницаемости расположены в центре рисунка, выше, чем для резин с 0.5 и 1.0 мас. ч. добавки. И только при 3.0 и 7.0 мас. ч. кривые целиком резко уходят вверх. Подобная картина наблюдается и для кривых тангенса угла потерь $\text{tg}\delta$ (рис. 5).

Судя по численным значениям диэлектрических параметров, картина поведения основных параметров модифицированных резин демонстрирует (рис.

5) огромное влияние эффекта Максвелла–Вагнера. По данным ДРС при содержании фторсилоксана выше 1 мас. ч. скачком увеличиваются уровни диэлектрических показателей резины, связанных с эффектами межслоевой поляризации вследствие роста гетерогенности структуры резины. Наиболее сильно гетерогенность образцов возрастает при скачкообразном переходе от 1 мас. ч. добавки к 3 мас. ч. и далее к 7 мас. ч. У модифицированных резин при высоких содержаниях фторсилоксана в кластерной области переходов растет широкий интенсивный переход, указывающий на образование новой кластерной структуры. На рис. 5 видно образование новых интенсивных максимумов, что, по-видимому, связано с образованием новых кластеров.

При низком содержании (0.5 и 1 мас. ч.) силоксаны, по-видимому, связываются с каучуком-основой и работают как мягчители. Начиная с 3 мас. ч. добавки, бутadiен-нитрильный каучук не в состоянии удерживать молекулы силоксана, и последний участвует уже в образовании связей с сажей. Из полученных данных следует, что концентрация СКТНФТ-К-50 в 1 мас. ч. (на 100 мас. ч. каучука) является критической для участия модификатора в формировании кластерной гетерогенной структуры резин.

Как видно из приведенных данных, природа заместителя у атома кремния влияет на взаимодействие силоксана с каучуком-основой, направленным образом изменяя характер и уровень гетерогенности резины, а также ее кластерную структуру. В противном случае силоксановая добавка ведет себя либо как стандартный мягчитель, либо как несовместимый компонент обычного композита. Отметим, что введение модификаторов

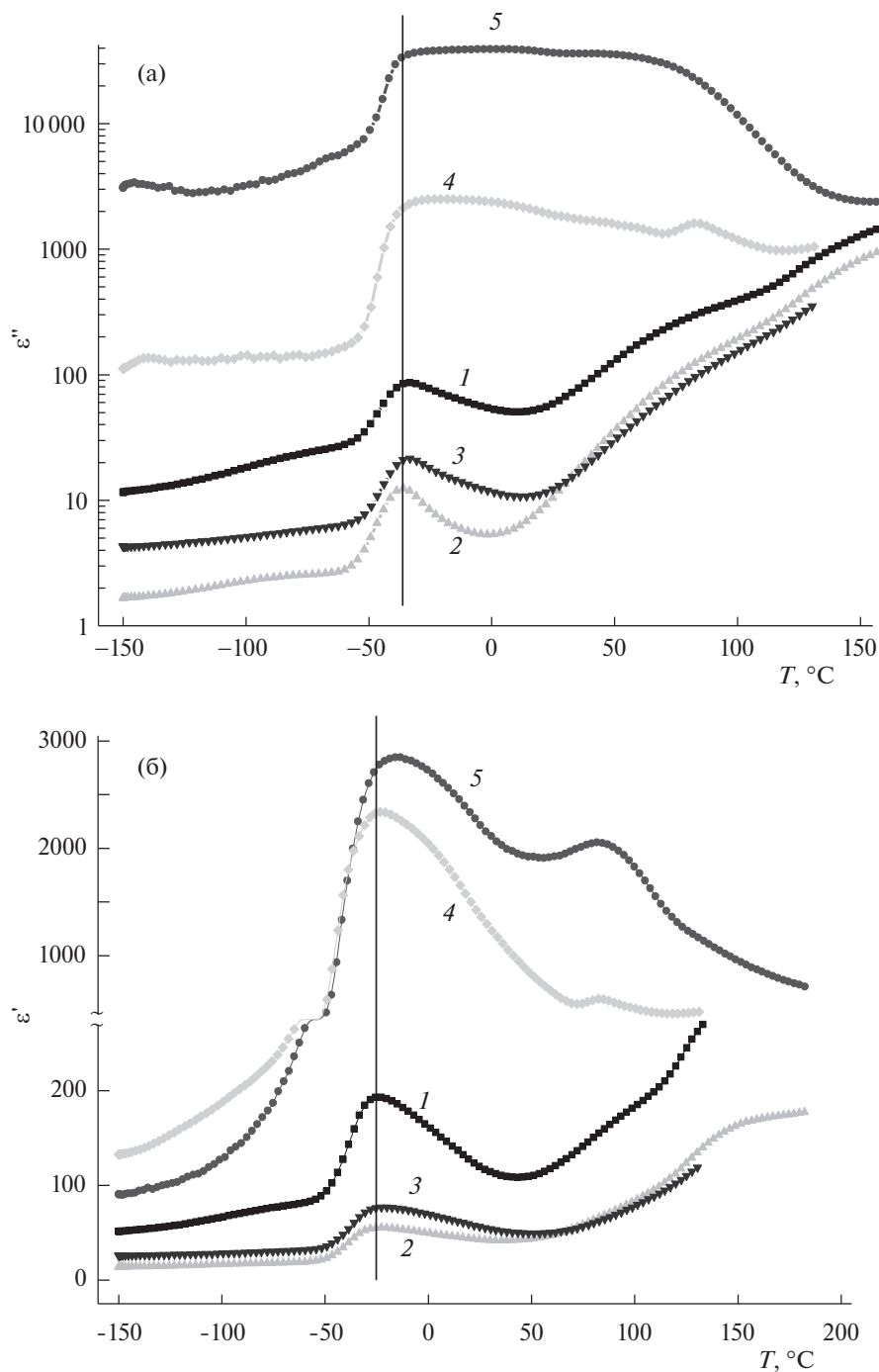


Рис. 4. Температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости (а – ϵ' , б – ϵ'') вулканизатов БНК-18АМН с различным содержанием фторсилоксанового каучука СКТНФТ-К-50: 1 – исходный БНК; 2 – 0.5; 3 – 1.0, 4 – 3.0, 5 – 7.0 мас. ч. модификатора.

приводит к повышению прочности резин на 40% и росту относительного удлинения с 380 до 430% [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные ДР-спектры вулканизатов БНК-18АМН, модифицированных фторсилоксановыми каучуками, демонстрируют в кластерной зоне ши-

рокий кластерный переход, проявляющийся на фоне ионной проводимости и гетерогенности материала (эффект Максвелла–Вагнера).

На примере вулканизатов с различным содержанием СКТНФТ-К-50 показано, что при низком содержании (0.5 и 1.0 мас. ч.) кривые компонент комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь в области

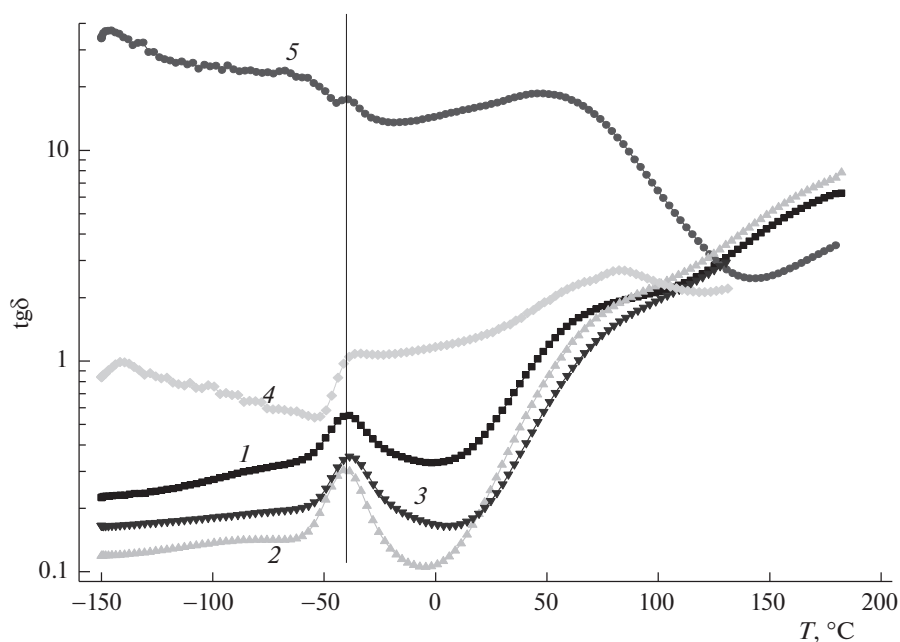


Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ вулканизатов каучука БНК-18АМН при различном содержании фторсилоксанового каучука СКТНФТ-К-50: 1 – исходный БНК; 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 3.0; 5 – 7.0 мас. ч. модификатора.

α -перехода лежат ниже, чем для немодифицированной резины. Ослабление эффекта Максвелла–Вагнера в этом случае указывает на рост однородности резины. Переход к более высокому содержанию силоксана сопровождается интенсивным скачком всех диэлектрических параметров и появлением в области высоких температур интенсивных новых кластерных переходов. Такая перестройка всей кластерной системы в вулканизатах связана с возрастанием конкурентного взаимодействия между сажей и каучуком-основой с силоксаном и, видимо, усилением взаимодействия сажи и введенного силоксана. В кластерной области картина ДРС усложняется из-за наложения кластерных переходов и сквозной проводимости гетерогенной высокопроводящей сажевой структуры. В спектрах вулканизатов это проявляется как уширение всей кластерной зоны.

Исследования показали, что резины могут быть модифицированы за счет структурирующего действия добавок-модификаторов как разрушающих, так и генерирующих определенный тип надмолекулярных структур. Такая модификация позволяет изменить структуру кластеров с целью не только поднятия уровня межмолекулярных взаимодействий в вулканизатах, но и понижения их температур стеклования из-за развала кластерных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-нитрильные каучуки, синтез и свойства. Воронеж [б. и.], 2014. 218 с.
2. Машуков В.И., Мاستушкина И.В., Максимов Д.А. и др. // Изв. ТПУ. 2010. Т. 316. № 3. С. 106.
3. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 256 с.
4. Омельченко А.Н., Хорошавина Ю.В., Рами А.С. и др. // Каучук и резина. 2014. № 6. С. 16; (International Polymer Science and Technology. 2015. V. 42. № 8. P. T/9.)
5. Забелина А.Н., Глушак М.И., Хорошавина Ю.В., Рами А.С. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 97. № 1. С. 108. (Russ. J. Phys. Chem. A, 2020. V. 94. № 1. P. 119).
<https://doi.org/10.1134/S0036024420010367>
6. Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А., Курлянд С.К. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 4. С. 663. (Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 4. P. 619).
<https://doi.org/10.1134/S1070427213040319>
7. Kremer F., Schonhals A. Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin, Heidelberg: Springer – Verlag, 2003. 729 p.
8. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. 1. 43. № 1. P. 139.