

Работа выполнена на кафедре «Химии и технологии переработки эластомеров» Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Вятский государственный университет».

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент
Фомин Сергей Валерьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Иорданский Алексей Леонидович

доктор химических наук, профессор
Берестнев Валентин Аркадьевич

Ведущая организация:

ГОУ ВПО Казанский государственный технологический университет

Защита состоится «30» ноября 2009 г. в 16 ч. 30 мин. на заседании Диссертационного совета Д 212.120.07 при Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, ул. Малая Пироговская, д.1.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 117571 г. Москва, пр. Вернадского, д. 86, Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, пр. Вернадского, д. 86.

Автореферат размещен на официальном сайте Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова: <http://www.mitht.ru>

Автореферат разослан « » октября 2009 года.

Ученый секретарь, доктор физико-математических наук, профессор



Шевелев В.В

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Большинство материалов резино-технической промышленности представляют собой многокомпонентные смеси, включающие в себя широкий спектр ингредиентов. Для придания изделиям уникальных свойств, например масло-бензостойкости и морозостойкости, применяют смеси различных эластомеров.

Однородность композиции, свойства эластомерного материала и изделий из них определяются совместимостью эластомеров друг с другом, а также растворимостью и диффузионными параметрами низкомолекулярных ингредиентов, входящих в их состав, и наличием градиента концентрации. Изменения, происходящие в эластомерной матрице с течением времени: распределение ингредиентов в эластомерной матрице, их растворимость, массоперенос этих веществ, повышение содержания ингредиентов в отдельных конструктивных элементах в результате массопереноса – приводят к тому, что по истечении определенного времени мы имеем дело с композиционным материалом, отличающимся по распределению ингредиентов от первоначального. Все это оказывает влияние на свойства эластомерных материалов и готовых изделий на их основе. Например, в случае многослойных изделий, когда в качестве субстрата выступает эластомерный материал, изменение состава его поверхностного слоя в результате массопереноса компонентов смеси может привести к изменению прочности всего адгезионного соединения.

Первые представления о роли диффузионных процессов в формировании адгезионного соединения появились в 40-х годах XX века, в последующие годы это привело к формированию диффузионной теории адгезии, предложенной С.С. Воюцким. Изменение прочности адгезионного соединения в зависимости от свойств поверхностных слоев материалов, приводимых в контакт, занимает одно из центральных мест в вопросах диффузионной теории адгезии.

Изучение диффузионных явлений в системе адгезив – субстрат нашло дальнейшее развитие в работах А.А. Берлина, В.Е. Басина, Б.С. Гришина и др. Диффузия, протекающая при контакте адгезива с субстратом, в сочетании со смачиваемостью, растеканием адгезива по поверхности субстрата, микрореологическими процессами определяет полноту молекулярного контакта. Развитие диффузионных процессов на границе раздела систем адгезив – субстрат не исчерпывает все факторы, оказывающие влияние на прочность адгезионных соединений, но очевидна необходимость учитывать их как один из этапов формирования адгезионного соединения.

Применение общих, универсальных моделей и описаний в вопросе взаимосвязи однородности композиции и ее работоспособности не всегда дает положительные результаты. Одной из причин несоответствия между теоретическими описаниями и явлениями, которые наблюдаются на практике, связано с применением для них общих схем, которые не могут учитывать индивидуальных особенностей всех включаемых в эти системы явлений.

Особенно это актуально для процессов, протекающих на границе раздела фаз, для гетерогенных и многофазных сред, для материалов со сложной структурой.

Однако до самого последнего времени в работах, посвященных прогнозированию свойств многокомпонентных полимерных материалов, содержащих низкомолекулярные ингредиенты, и изделий на их основе не учитывается возможность их миграции, массоперенос из одного элемента конструкции в другой и влияние этих процессов на свойства композиции и изделие в целом.

Цель работы заключается в изучении влияния массопереноса низкомолекулярных ингредиентов резиновых смесей, на примере пластификатора, на формирование и свойства поверхностных слоев эластомерных композиционных материалов и, в конечном счете, на их адгезионные свойства.

Достижение поставленной цели осуществлялось решением следующих **основных задач**:

1) изучение изменения состава поверхностных слоев резиновой смеси при хранении;

2) оценка диффузионной активности компонентов, участвующих в формировании поверхностных слоев;

3) теоретическое описание процессов массопереноса и сопоставление с результатами экспериментальных исследований;

4) выявление влияния природы эластомерной матрицы и диффузанта на кинетику процессов массопереноса.

5) изучение влияния образующихся в эластомерном композиционном материале зон и областей, характеризующихся иной концентрацией диффузанта, чем его концентрация в объеме (исходная) на технологические свойства композиции и эксплуатационные свойства готового изделия;

6) осуществление попытки прогнозирования процессов формирования свойств поверхностных слоев в эластомерных материалах и изделиях на их основе, основанной на знании параметров совместимости низкомолекулярных ингредиентов с эластомерной матрицей и их диффузионных параметров.

Научная новизна заключается в следующем.

Выявлены причины нестабильности адгезионных свойств композиции на основе каучуков СКН-26 и СКМС-30АРК во времени, заключающиеся в изменении состава поверхностных слоев резиновой смеси в результате массопереноса пластификатора и изменении соотношения каучуков в поверхностном слое. Показана зависимость этого эффекта от продолжительности хранения таких композиций перед вулканизацией.

Впервые рассчитаны коэффициенты диффузии ДБС в вулканизаты на основе каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКМС-30АРК, которые имеют справочный характер. Подтверждено, что характер и интенсивность процессов массопереноса пластификатора в вулканизаты на основе исследуемых каучуков определяются совместимостью диффузанта с эластомерной матрицей.

Предложена методика оценки диффузионной активности жидких низкомолекулярных компонентов резиновых смесей методами равновесного набухания и значений величины работы адгезии на границе раздела вулканизат – диффузант, которая может применяться для прогнозирования поведения низкомолекулярных ингредиентов в эластомерной матрице.

Экспериментальные данные, полученные в работе, показывают, что расчетные концентрационные профили не отражают реальных условий протекания массопереноса сложноэфирного пластификатора в вулканизатах на основе индивидуальных каучуков различной полярности.

Практическая значимость определяется, тем, что установленная взаимосвязь между изменением состава поверхностных слоев в результате процессов массопереноса и прочностью склеивания может быть использована для повышения качества многослойных изделий путем учета влияния времени хранения резиновых смесей перед вулканизацией на свойства изделий на их основе. Полученные контурные графики, описывающие изменение свойств от состава композиции, могут применяться для прогнозирования характеристик резиновых смесей и вулканизатов без проведения дополнительных экспериментов.

Даны практические рекомендации предприятиям отрасли по повышению эксплуатационных характеристик адгезионных соединений, где в качестве субстрата используются эластомерные материалы, а также рекомендации по оценке диффузионной активности низкомолекулярных ингредиентов.

На основании результатов работы получено положительное заключение ООО «Рэм-Синтез» о повышении прочности адгезионных соединений при учете влияния продолжительности хранения эластомерных композиций перед вулканизацией на прочность связи между слоями при расслаивании.

ОАО «Кировским комбинатом «Искож» принята к использованию методика оценки диффузионной активности компонентов методами равновесного набухания и по значениям величины работы адгезии на границе раздела вулканизат – диффузант; активно применяются контурные графики, описывающие изменение технологических и эксплуатационных свойств от состава композиции, для прогнозирования характеристик резиновых смесей и вулканизатов.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технология – экология» (Киров, 2007, 2008, 2009), Международной молодежной научной конференции «XV Туполевские чтения» (Казань, 2008), IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых (с международным участием) «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2008), III международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, 2008), XXVIII Российской школе по проблемам науки и технологий (Миасс, 2008), XIV и XV международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технология» (Москва, 2008, 2009).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 11 печатных изданиях, из них две статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов научных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей семь разделов, выводов, библиографического списка и приложения. Диссертация изложена на 175 страницах, содержит 26 таблиц и 51 рисунок, библиографический список включает в себя 111 наименований работ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрена актуальность темы и сформулирована цель работы.

Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены общие представления о массопереносе низкомолекулярных ингредиентов в полимерных системах. Проведено обобщение и анализ научно-технической информации о взаимосвязи процессов массопереноса, изменения фазовой структуры смесей полимеров и процессов адгезии. Анализ литературных данных выявил, что изучение изменения состава поверхностных слоев смесей полимеров в результате массопереноса ингредиентов представляет большой интерес, т.к. образующиеся зоны и участки, отличающиеся по свойствам от свойств материала в объеме, оказывают влияние на работоспособность всего изделия.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования. Объектами исследования в данной работе являлись резиновые смеси и вулканизаты на основе индивидуальных бутадиен-нитрильных каучуков (СКН-18, СКН-26, СКН-40) ТУ 38.103495-91 и бутадиен(метил)-стирольных каучуков (СКМС-30 АРК) ТУ 38.40355-99, а также их смеси, содержащие сложноэфирный пластификатор дибутилсебацат (ди-н-бутиловый эфир себаценовой кислоты) ГОСТ 8728-88. Смеси на основе бутадиен-нитрильных и бутадиен(метил)-стирольного каучука, содержащие дибутилсебацат, используются на ОАО «Кировском комбинате «Искож» для производства масло-бензостойких подошв (см. рецептуру шифра «И» в таблице 1).

Рецептуры и шифры исследуемых резиновых смесей представлены в таблице 1.

Все ингредиенты, входящие в состав рецептур, соответствовали действующим государственным стандартам и техническим условиям.

Для определения прочности клеевого соединения использовался клей марки 88НП ТУ 2513-002-73600328-2007 производства ООО «Рэм-Синтез».

Таблица 1 – Рецептуры исследуемых резиновых смесей (содержание м.ч. на 100 м.ч. каучука)

Наименование ингредиента	Рецептуры резиновых смесей для изучения					
	массопереноса и параметров, характеризующих взаимодействие со средой				состояния поверхности	характеристик резиновых смесей и вулканизаторов
	H1	H2	H3	C1	HC	И
СКН-18	100,0	-	-	-	-	-
СКН-26	-	100,0	-	-	80,0	80,0
СКН-40	-	-	100,0	-	-	-
СКМС-30АРК	-	-	-	100,0	20,0	20,0
Крошка резиновая	-	-	-	-	-	21,4
Сера молотая	1,5	1,5	1,5	4,0	3,0	3,0
Каптакс	0,8	0,8	0,8	-	-	-
Альтакс	-	-	-	3,0	-	-
Сульфенамид Ц	-	-	-	-	0,8	0,8
Тиурам Д	-	-	-	-	0,1	0,05
Окись цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	5,8	5,8
Кислота стеариновая	1,5	1,5	1,5	1,5	0,5	0,5
Ангидрид фталевый	-	-	-	-	-	0,8
Канифоль талловая	-	-	-	-	-	9,2
ДБС	-	-	-	-	-	19,7
Углерод технический П 514	-	-	-	-	-	63,9
Каолин	-	-	-	-	-	15,8
Сажа белая БС-100	-	-	-	-	-	21,1
Сэвилен	-	-	-	-	-	3,9
Диафен ФП	-	-	-	-	-	1,9
Итого	108,8	108,8	108,8	113,5	110,2	268,85

Методы исследования. Оценку изменения состава поверхностных слоев смесей каучуков проводили методом ИК МНПВО на приборах «Инфралюм ФТ-801» и FTIR-8400S ф. «Shimadzu», который основан на экспериментальном определении концентрации анализируемого вещества в тонком поверхностном слое полимерной матрицы.

Оценку диффузионной активности компонентов, участвующих в формировании поверхностных слоев, проводили методом «пачек». Данный метод заключается в приведении в контакт стопки эластомерных пленок с диффузантом и выдержке в течение заданного времени. По истечении заданной продолжительности дублирования, стопки расслаивали и проводили определение концентрации продиффундировавшего вещества. Концентрацию диффузанта (ДБС) в пленках определяли методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе «Инфралюм ФТ-801». Расчет коэффициентов диффузии проводили на основании второго закона Фика.

Параметр, характеризующий взаимодействие между каучуком и средой, в которой происходит набухание, определяли методом равновесного набухания.

Контактные углы смачивания определяли методом проецирования капли на экран.

Определение прочности клеевого соединения вулканизатов с натуральной хромовой кожей проводили согласно ГОСТ 6768-75.

Определение вязкости по Муни проводили на вискозиметре ф. «Prescott» согласно ГОСТ 10722-76; определение вулканизационных характеристик проводили на безроторном виброреометре ф. «Prescott» согласно ГОСТ 12535-84.

Определение упруго-прочностных свойств при растяжении проводили согласно ГОСТ 270-75 при скорости движения активного захвата 500 мм/мин; определение сопротивления раздиру проводили согласно ГОСТ 262-93 при скорости движения активного захвата 500 мм/мин; определение прочности клеевого соединения проводили согласно ГОСТ 6768-75 при скорости движения активного захвата 100 мм/мин на разрывной машине AG-X ф. «Shimadzu»; определение эластичности по отскоку на приборе типа Шоба проводили согласно ГОСТ 27110-86; определение твердости по Шору А согласно ГОСТ 263-75

Экспериментальная часть

Изучение состояния поверхностного слоя смесей на основе каучуков СКН-26 и СКМС-30АРК

Из резиновой смеси на основе каучуков СКН-26 и СКМС-30АРК (шифра НС) формовали пластину толщиной 1 мм и приводили в контакт с поверхностью кристалла ИК-Фурье-спектрометра. Снятие спектров осуществлялось в течение 31 суток, т.к. срок хранения приготовленных резиновых смесей обычно не превышает одного месяца с момента изготовления; обработка спектров проводилась по предварительно построенным калибровочным графикам. Данные по изменению концентрации каучуков в поверхностном слое с течением времени представлены на рисунке 1.

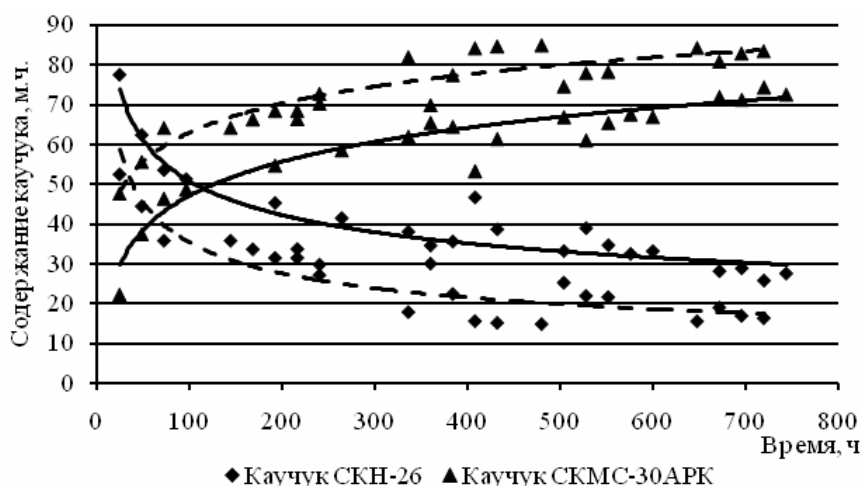


Рисунок 1 – Изменение содержания каучуков в поверхностном слое резиновой смеси

- – резиновая смесь, в составе которой присутствует пластификатор;
- — резиновая смесь, в составе которой отсутствует пластификатор

Как видно из рисунка 1, с течением времени в поверхностном слое смеси увеличивается концентрация каучука СКМС-30АРК и уменьшается содержание каучука СКН-26. Изменение соотношения каучуков в поверхностном слое может привести к изменению концентрации пластификатора.

Для изучения изменения концентрации пластификатора в поверхностном слое смеси была исследована резиновая смесь на основе каучуков СКН-26 (80 м.ч.) и СКМС-30АРК (20 м.ч.), содержащая исследуемый пластификатор (19,7 м.ч.). Данные по изменению концентрации пластификатора в поверхностном слое резиной смеси представлены на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что в первые трое суток после приготовления смеси содержание пластификатора в поверхностном слое снижается и составляет около 15 м.ч. Такая концентрация сохраняется в течение семи суток. Затем содержание пластификатора в поверхностном слое снова возрастает и к четырнадцатым суткам после приготовления композиции достигает 17,3 м.ч. Такая концентрация сохранялась на протяжении всего дальнейшего наблюдения, т.е. в течение четырнадцати суток.

Такой характер изменения содержания пластификатора в поверхностном слое резиновой смеси можно объяснить следующим. В начальный момент времени в процессе смешения пластификатор равномерно распределяется между каучуками СКН-26 и СКМС-30АРК. Уменьшение содержания пластификатора в поверхностном слое в течение первых трех суток связано с тем, что его молекулы сольватируют нитрильные группы каучука СКН-26. Сольватация приводит к захвату пластификатора ассоциатами нитрильных групп, концентрация которых в поверхностном слое также снижается с увеличением продолжительности хранения. Последующее возрастание содержания ДБС в поверхностном слое связано с установлением равновесия: прекращается перераспределение каучуков в поверхностном слое и пластификатор сосредотачивается в фазе каучука СКМС-30АРК, к которому он имеет наибольшее сродство.

Пластификатор, распределяясь между каучуками в соответствии с их совместимостью, изменяет межфазное взаимодействие, и, следовательно,

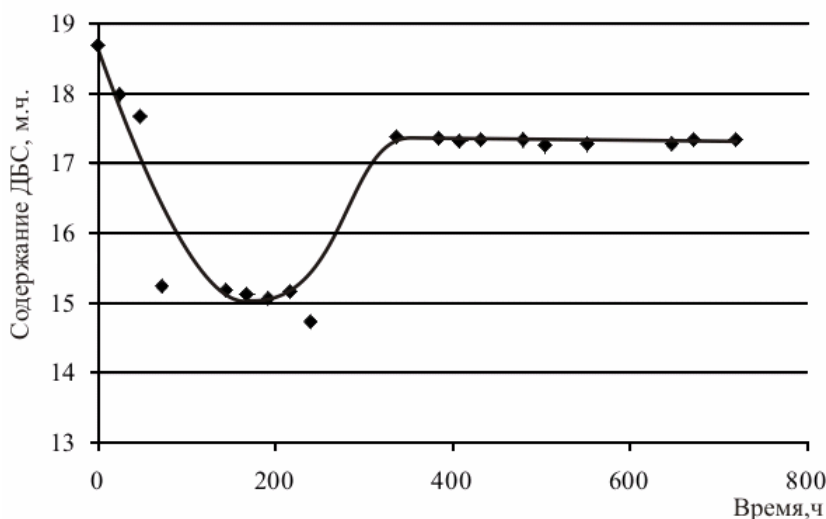


Рисунок 2 – Изменение содержания ДБС в поверхностном слое резиновой смеси

структуру резиновых смесей. Перераспределенный пластификатор может оказывать влияние на технологические свойства, а также являться причиной дополнительного изменения структуры сшитого продукта, что непременно найдет отражение на эксплуатационных свойствах готового изделия.

Также в процессе изучения изменения содержания пластификатора в поверхностном слое резиновой смеси, содержащей пластификатор, было выяснено, что в присутствии пластификатора изменение соотношения каучуков в поверхностном слое резиновой смеси происходит более интенсивно, чем в его отсутствие. Данные по изменению содержания каучуков в поверхностном слое резиновой смеси, в составе которой присутствует исследуемый пластификатор, представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка 1, присутствие в резиновой смеси пластификатора приводит к более интенсивному изменению соотношения каучуков в поверхностном слое. Причиной этого является то, что введение пластификатора уменьшает межмолекулярное взаимодействие, увеличивает гибкость и подвижность молекул полимера.

Исходя из вышеизложенного, необходимо было изучить закономерности процесса массопереноса пластификатора в вулканизатах на основе исследуемых каучуков, а также установить влияние совместимости полимера и пластификатора на скорость этого процесса.

Определение коэффициентов диффузии ДБС в вулканизаты на основе бутадиен-нитрильных и бутадиен(метил)-стирольных каучуков. Построение теоретических концентрационных профилей

В ходе эксперимента было выявлено, что диффузия ДБС в вулканизаты на основе каучуков СКН-18 и СКМС-30АРК протекает гораздо более интенсивно (по истечении 24 часов пластификатор наблюдали на расстоянии порядка 1,5 мм от границы контакта), чем в вулканизаты на основе каучуков СКН-26 (1,0 мм) и СКН-40 (0,3 мм). В связи с этим эксперимент для вулканизатов на основе каучуков СКН-18 и СКМС-30АРК был прекращен по истечении 24 часов, а для вулканизатов на основе каучука СКН-26 его продолжили до 240 часов, для каучука СКН-40 – до 480 часов.

В ходе анализа экспериментальных концентрационных профилей и расчетов коэффициентов диффузии было выяснено, что для вулканизатов на основе каучуков СКН-26 и СКН-40 с течением времени наблюдается изменение значений коэффициентов диффузии, что не позволяет использовать термин «коэффициент диффузии», подразумевая константу. В связи с этим более корректно для данных объектов говорить о кажущемся коэффициенте диффузии. Значения кажущихся коэффициентов диффузии представлены в таблице 2.

Нестационарный характер массопереноса ДБС в вулканизаты на основе СКН-26 и СКН-40 (зависимость коэффициента диффузии от продолжительности опыта) можно объяснить тем, что в начальный период времени массоперенос протекает по механизму сходному с межпачечной пластификацией, т.е. пластификатор диффундирует в свободный объем между ассоциатами, образованными нитрильными группами. С течением времени

механизм массопереноса пластификатора изменяется: происходит массоперенос внутрь ассоциатов, образованных нитрильными группами, по механизму сходному с внутриваляционной пластификацией.

Таблица 2 – Значения кажущихся коэффициентов диффузии

Показатель	Тип каучука			
	СКН-18	СКН-26	СКН-40	СКМС-30 АРК
Кажущийся коэффициент диффузии D' , м ² /с	$6 \cdot 10^{-13}$	$9 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-12}$
Кажущийся коэффициент диффузии D'' , м ² /с	$6 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$0,7 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-12}$

D' – для вулканизатов на основе каучуков СКН-26 и СКН-40 при продолжительности контакта до 48 часов;

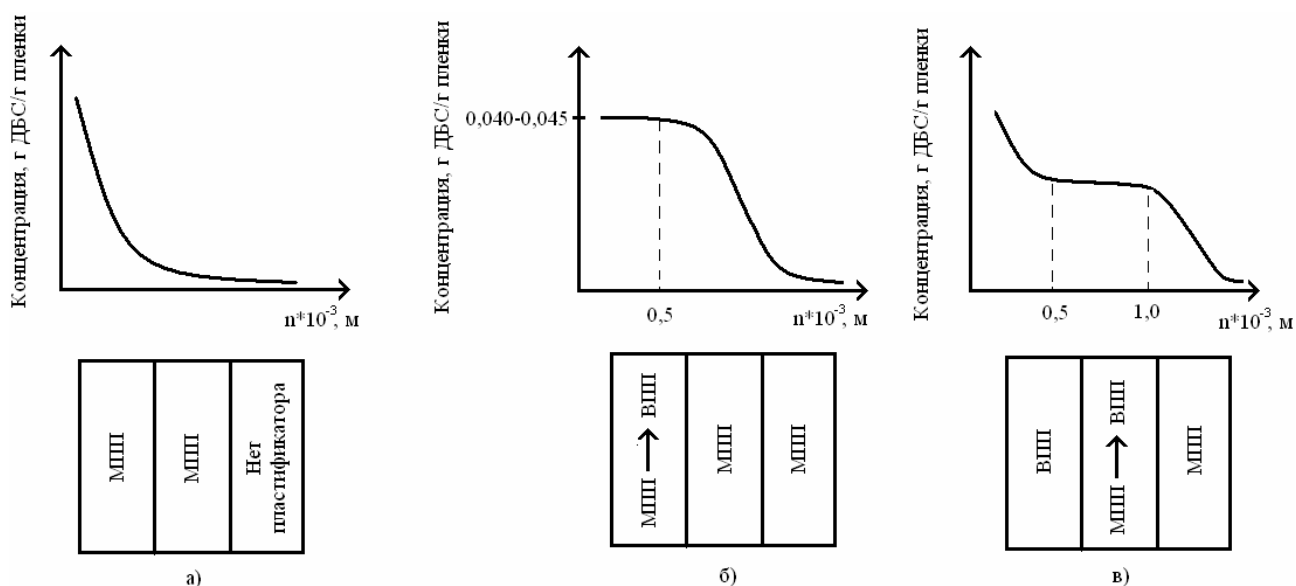
D'' – для вулканизатов на основе каучуков СКН-26 и СКН-40 при продолжительности контакта 48 – 240 часов.

На скорость процесса массопереноса оказывает влияние величина межмолекулярного взаимодействия. Косвенно величина межмолекулярного взаимодействия может быть оценена температурой стеклования. Каучук СКН-40 имеет наибольшую температуру стеклования из исследуемых, следовательно, характеризуется наибольшим межмолекулярным взаимодействием. Поэтому с течением времени массоперенос ДБС в вулканизаты на его основе протекает медленнее по сравнению с другими из исследуемых объектов. Для вулканизатов на основе каучука СКН-18 с увеличением времени дублирования коэффициент диффузии остается неизменным, что предположительно связано с малой плотностью упаковки и меньшим межмолекулярным взаимодействием. Массоперенос ДБС в вулканизаты на основе каучука СКН-18 с начального периода времени происходит внутрь ассоциатов, образованных нитрильными группами.

Наибольшее значение коэффициента диффузии ДБС в вулканизаты на основе каучука СКМС-30АРК и неизменность коэффициента диффузии с течением времени, вероятно, обусловлено рядом причин: большим сродством каучука и пластификатора, малой плотностью упаковки и отсутствием в структуре каучука прочных ассоциатов полярных групп.

Об изменении механизма массопереноса в вулканизаты на основе каучуков СКН-26 и СКН-40 с увеличением продолжительности дублирования свидетельствует также изменение характера концентрационных профилей: для вулканизатов каучука СКН-26 характер концентрационных профилей изменяется на S-образный начиная с продолжительности опыта 144 часа; для вулканизатов каучука СКН-40 – начиная с продолжительности опыта 192 часа. При максимальной продолжительности дублирования (для СКН-26 – 240 часов, для СКН-40 – 480 часов) характер зависимости концентрационных профилей

приобретает совершенно иной вид. Рисунок 3 иллюстрирует характер изменения концентрационных профилей.



МПП – межпачечная пластификация; ВПП – внутрипачечная пластификация;
 МПП→ВПП – смена механизма пластификации и диффузии

Рисунок 3 – Схематическое изображение изменения характера концентрационных профилей: а) при продолжительности контакта до 144 часов для СКН-26 и 192 часов для СКН-40; б) при продолжительности контакта 144 и 192 часа для СКН-26, 192 и 240 часов для СКН-40; в) при продолжительности контакта 240 часов для СКН-26 и 480 часов для СКН-40

По-видимому, при малой продолжительности контакта протекает межпачечная пластификация, что проявляется в обычном характере концентрационных профилей. С увеличением продолжительности дублирования проникновение пластификатора на большую глубину и увеличение общего содержания пластификатора в образце приводит к тому, что в области до 0,0005 м от границы раздела механизм пластификации изменяется: межпачечная пластификация сменяется внутрипачечной.

В наружных слоях (до глубины 0,0005 м от границы раздела), насыщенных пластификатором, происходит его диффузия в надмолекулярные структуры, образованные ассоциатами нитрильных групп. Данный процесс имеет меньшую скорость по сравнению с межпачечной пластификацией, что и приводит к изменению формы концентрационного профиля.

На расстоянии свыше 0,0005 м от границы раздела продолжает протекать межпачечная пластификация с более высокой скоростью.

Очевидно, что на соотношение скоростей массопереноса и вид концентрационных профилей в наибольшей степени влияет структура полимерной фазы. Так, для вулканизатов на основе каучука СКН-26, имеющего меньшее межмолекулярное взаимодействие, чем СКН-40, внутрипачечная пластификация начинает протекать раньше – при продолжительности контакта 144 часа, а для СКН-40 – при продолжительности контакта 192 часа, т.е. при

меньшей продолжительности контакта. В обоих случаях изменение механизма пластификации начинает происходить при содержании пластификатора 0,040-0,045 г ДБС/г пленки.

При еще большем увеличении продолжительности дублирования в более глубоких слоях (0,0005 – 0,001 м) механизм массопереноса также сменяется на внутрипачечный, что также находит отражение в изменении характера концентрационных профилей. На расстоянии свыше 0,001 м продолжает происходить межпачечная пластификация.

На основании полученных значений коэффициентов диффузии была сделана попытка теоретически описать распределение пластификатора в вулканизатах на основе исследуемых каучуков исходя из предположения, что в полубесконечное полимерное тело, ограниченное плоскостью $x=0$ и лишенное в начальный момент времени диффундирующего вещества ($c_I=0$), проникает извне вещество, причем на границе этого тела мгновенно устанавливается и поддерживается в течение всего процесса постоянная концентрация $c_I=c_0$. Сравнение теоретических и экспериментальных концентрационных профилей (рисунок 4) показало, процесс массопереноса пластификатора в объем вулканизатов на основе исследуемых каучуков не достаточно точно описывается данной теоретической зависимостью.

Можно выделить две причины, приводящие к различному виду теоретических и экспериментальных концентрационных профилей:

1. В литературе указывается, что данное уравнение справедливо только в случае постоянного коэффициента диффузии. Но, как было показано ранее, в реальных системах коэффициент диффузии непостоянен и является сложной функцией ряда параметров.

2. В виду композиционной неоднородности резиновых смесей и резин является затруднительным учет специфических взаимодействий, которые могут возникать между диффузантом и полимерной матрицей.

Определение параметров растворимости и взаимодействия каучуков и пластификатора

Влияние природы каучука и пластификатора на скорость массопереноса и характер его изменения во времени оценивали по величине параметра растворимости, который рассчитывали из групповых вкладов для значений энергии когезии.

Оценив абсолютные значения разности параметров растворимости каучука (СКН-18 – 9,04 (кал/см³)^{1/2}, СКН-26 – 9,54 (кал/см³)^{1/2}, СКН-40 – 10,01 (кал/см³)^{1/2}, СКМС-30АРК – 8,32 (кал/см³)^{1/2}) и пластификатора (8,94 (кал/см³)^{1/2}), как наиболее удобную величину для оценки совместимости, было обнаружено следующее несоответствие: для каучука СКМС-30АРК абсолютное значение разности параметров растворимости составляет 0,62, что свидетельствует о «плохой» совместимости эластомера и пластификатора, но для вулканизатов на основе данного каучука наблюдается наибольшая скорость массопереноса пластификатора.

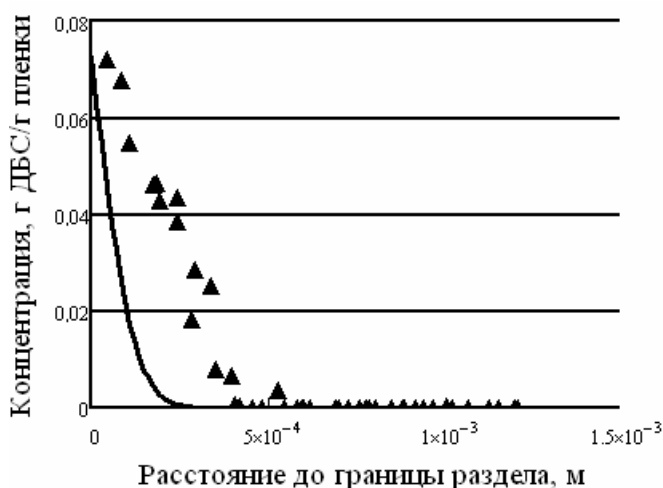


Рисунок 4 – Пример сравнения теоретических и экспериментальных концентрационных профилей
 ▲ – экспериментальные значения;
 — теоретические значения

Подобные результаты объясняются тем, что при получении соотношения для параметра растворимости делается предположение об отсутствии специфических взаимодействий, поэтому значение параметров растворимости полимера и пластификатора, определенные описанным выше способом, могут быть использованы только для приблизительной оценки их совместимости.

Исходя из выше сказанного, для оценки совместимости исследуемых каучуков и пластификатора был применен экспериментальный подход. Величина взаимодействия полимера с пластификатором оценивалась методом равновесного набухания.

По результатам набухания исследуемых образцов в стандартном растворителе (м-ксилоле) находили значение средней молекулярной массы отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями. Полученное значение использовали для нахождения параметра, характеризующего взаимодействие каучука с исследуемым пластификатором (ДБС). Как видно из рисунка 5, для вулканизатов на основе каучука СКМС-30АРК наблюдается наибольшее значение параметра, характеризующего взаимодействие каучука с пластификатором. Для вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков взаимодействие с пластификатором улучшается в ряду каучуков СКН-40, СКН-26, СКН-18.

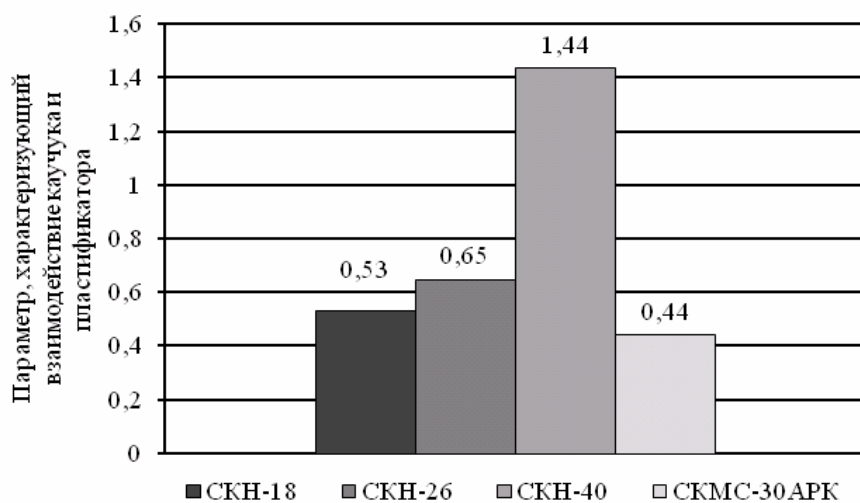


Рисунок 5 – Значения параметров, характеризующих взаимодействие исследуемых каучуков и пластификатора

Сравнивая данные по значениям коэффициентов диффузии и данные по параметрам, характеризующим взаимодействие эластомера с пластификатором, видно, что чем лучше совместимость пластификатора с каучуком, тем выше скорость процесса массопереноса, характеризуемая коэффициентом диффузии. Так при максимальном значении коэффициента диффузии, наблюдается наибольшая совместимость каучука (СКМС-30АРК) с пластификатором, а при минимальном коэффициенте диффузии (СКН-40) – наименьшее сродство с пластификатором.

Снятием кривых набухания вулканизатов на основе исследуемых каучуков в пластификаторе было подтверждено предположение об изменении характера процесса массопереноса с течением времени. На рисунке 6 представлена зависимость степени набухания от времени.

На представленных зависимостях можно выделить несколько участков:

I Первый стационарный. Соответствует постоянной скорости набухания. Пластификатор диффундирует между ассоциатами, образованными нитрильными группами.

II Замедление скорости набухания. Наиболее выражен для вулканизатов на основе каучука СКН-40 вследствие малой проницаемости для пластификатора ассоциатов нитрильных групп.

III Второй стационарный. Характеризуется внутрипачечной пластификацией, когда пластификатор проникает внутрь ассоциатов. Данный участок характерен для вулканизатов на основе каучуков СКН-26 и СКН-40 (для которых значение коэффициента диффузии изменяется с течением времени), а для наименее полярного каучука СКН-18 и не имеющего ассоциатов полярных групп каучука СКМС-30АРК (для которых значение коэффициента диффузии не изменяется с течением времени) данный участок не наблюдается.

IV Равновесие. Заключительный участок, соответствующий равновесной степени набухания и нулевой скорости набухания.

Таким образом, об изменении механизма массопереноса с течением времени в вулканизаты на основе каучуков СКН-26 и СКН-40 свидетельствует наличие второго стационарного участка, который соответствует протеканию внутрипачечной пластификации – массоперенос пластификатора внутрь ассоциатов, образованных нитрильными группами.

Оценка межфазного натяжения на границе раздела систем: вулканизаты на основе исследуемых каучуков – пластификатор

Для отражения энергетического состояния поверхности и ее физико-химических свойств были оценены значения поверхностного натяжения полимеров из величин парахора на структурное звено и рассчитана работа адгезии по уравнению Дюпре-Юнга. Для расчетов использовали следующие системы: вулканизаты на основе исследованных каучуков – исследуемый пластификатор (ДБС).

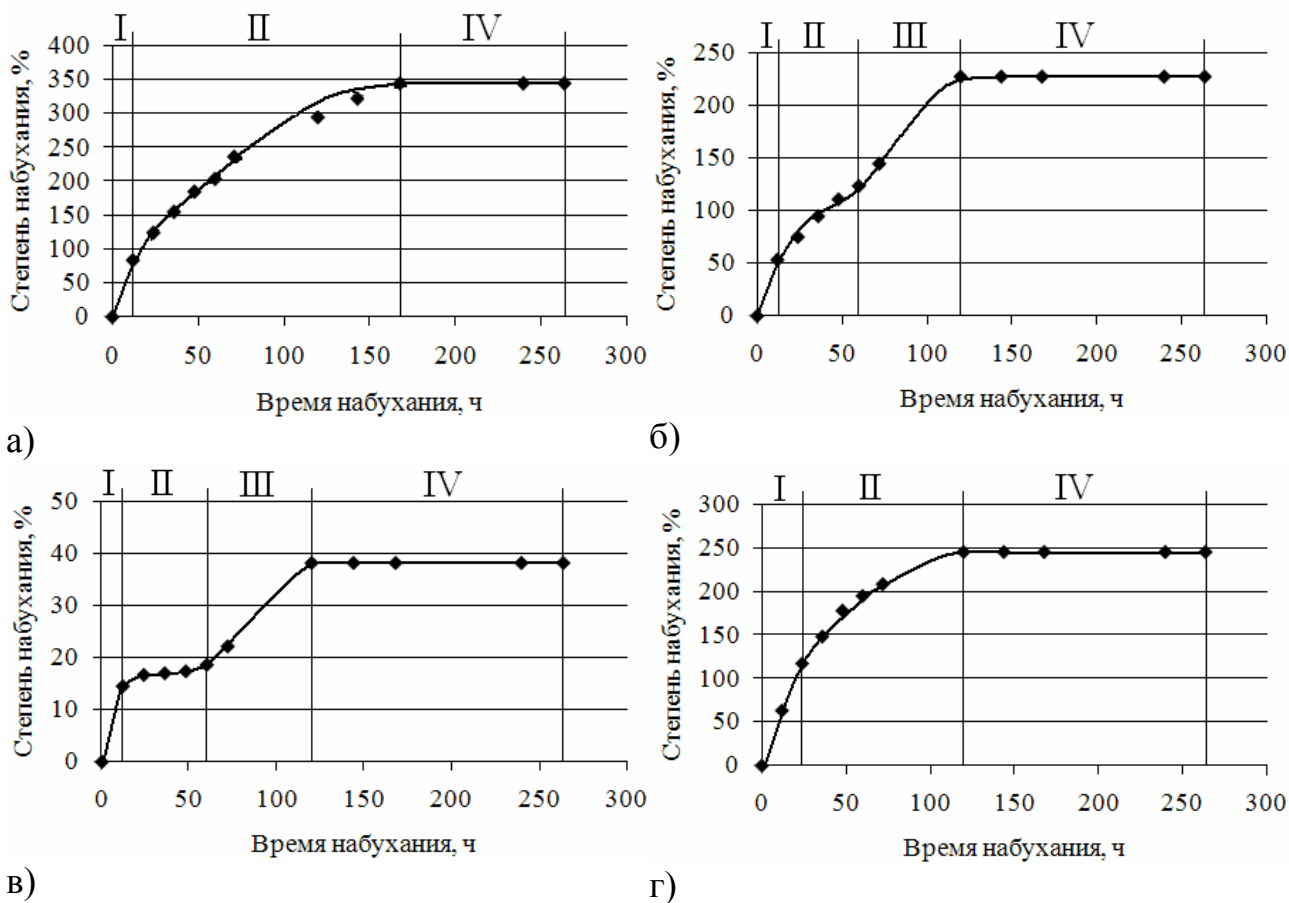


Рисунок 6 – Зависимость степени набухания от времени набухания для вулканизатов на основе исследуемых каучуков: а) СКН-18; б) СКН-26; в) СКН-40; г) СКМС-30АРК

Было выяснено, что значения контактного угла (угла смачивания), определенные экспериментально и его расчетные значения близки между собой, поэтому в дальнейшем использовали расчетные значения контактного угла.

Данные по расчету работы адгезии представлены на рисунке 7. Видно, что для каучука СКМС-30АРК наблюдается наименьшее значение работы адгезии; для бутадиен-нитрильных каучуков значение работы адгезии увеличивается в ряду СКН-18, СКН-26, СКН-40.

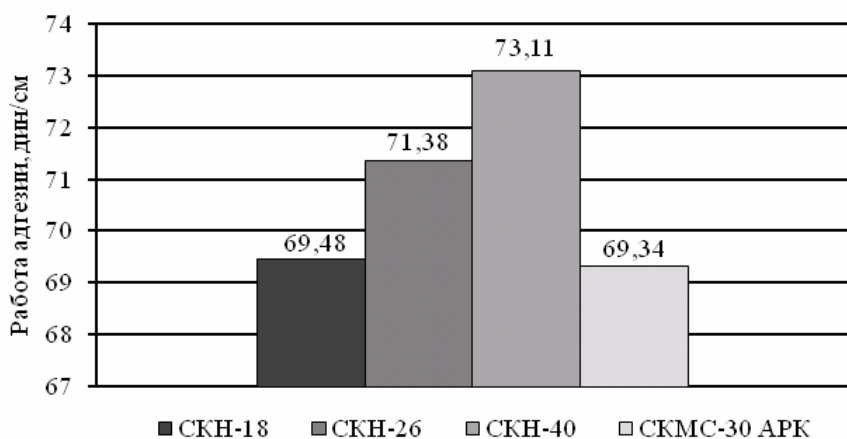


Рисунок 7 – Значения работы адгезии на границе раздела вулканизаты на основе исследуемых каучуков – пластификатор

Очевидно, чем интенсивнее взаимодействие между полимером и пластификатором, тем большую энергию следует затратить для разрушения взаимодействия и осуществления элементарного акта молекулярного переноса компонента, что приводит к снижению интенсивности массопереноса. Данные по расчету работы адгезии согласуются с данными по расчету коэффициентов диффузии: для СКН-40 наблюдается наименьший, а для СКМС-30АРК – наибольший коэффициенты диффузии при больших временах контакта.

Определение прочности клеевого соединения

Так как смесь на основе каучуков СКН-26 и СКМС-30АРК применяется для производства масло-бензостойких подошв, то представляло интерес изучение влияния продолжительности хранения резиновой смеси перед вулканизацией на прочность склеивания.

Для изучения влияния времени хранения резиновых смесей (т.е. состава поверхностных слоев) перед вулканизацией на прочность склеивания, проводили определение прочности клеевого соединения вулканизатов на основе резиновой смеси шифра И с натуральной хромовой кожей согласно ГОСТ 6768-75.

Зависимость прочности клеевого соединения от времени хранения резиновой смеси перед вулканизацией представлена на рисунке 8.

Как видно из представленного рисунка 8 прочность связи между слоя при расслаивании зависит от времени хранения и изменяется по кривой с минимумом. Минимум прочности приходится на одиннадцатый день хранения резиновой смеси и составляет 79 Н/м. После одиннадцати суток прочность склеивания начинает возрастать и к двадцатым суткам достигает первоначального значения. Далее значение прочности склеивания сохраняется на одном уровне.

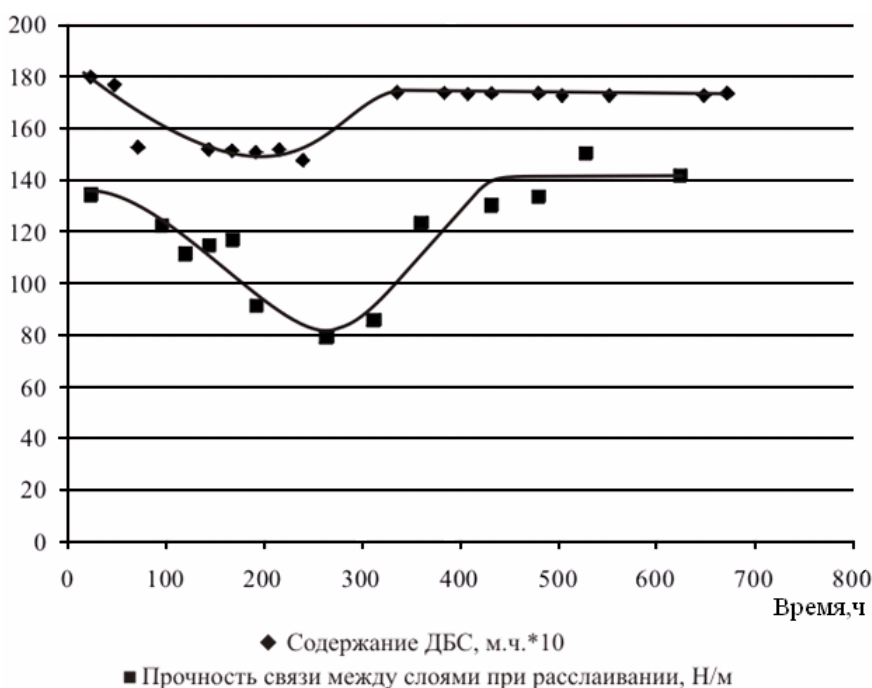


Рисунок 8 – Сравнение данных по изменению концентрации ДБС в поверхностном слое и данных по зависимости прочности связи между слоями при расслаивании с течением времени

Сравнение данных по изменению концентрации ДБС в поверхностном слое и данных по зависимости прочности связи между слоями при расслаивании с течением времени (см. рисунок 8) показывает, что данные зависимости имеют взаимосвязь: наименьшему содержанию пластификатора в поверхностном слое соответствует минимальная прочность связи между слоями при расслаивании и наоборот.

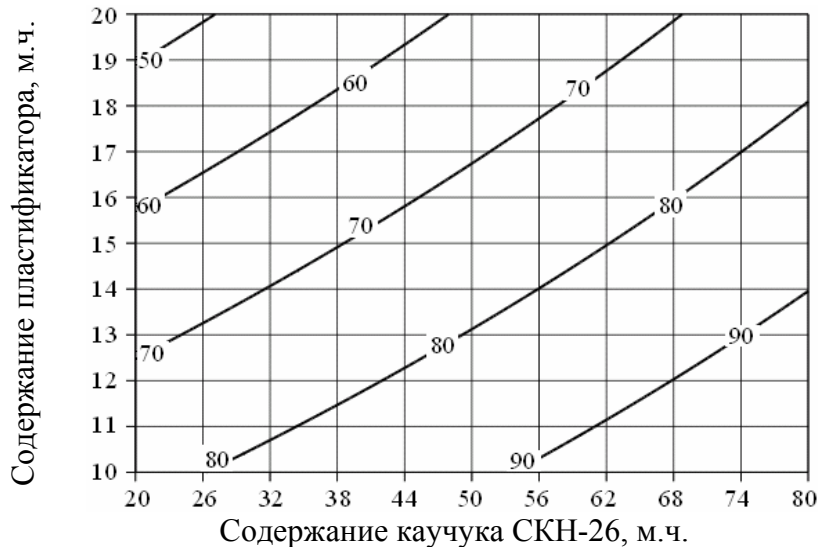
Подобный эффект может быть объяснен тем, что обеднение поверхностного слоя пластификатором при хранении резиновых смесей порядка десяти суток приводит к тому, что снижается подвижность макромолекул и затрудняются релаксационные процессы, что приводит к снижению прочности склеивания. Возрастание концентрации пластификатора в поверхностном слое до первоначального уровня к четырнадцатым суткам приводит к тому, что за счет увеличения подвижности макромолекул снижается возможность образования дефектов в граничном слое эластомера и наблюдается рост прочности связи между слоями. Также, предположительно, в результате пластификации поверхностных слоев облегчается массоперенос компонентов клея в массив резины, что также приводит к возрастанию прочности.

Определение влияния состава композиции на технологические и эксплуатационные свойства по схеме полного факторного эксперимента с двумя варьируемыми переменными

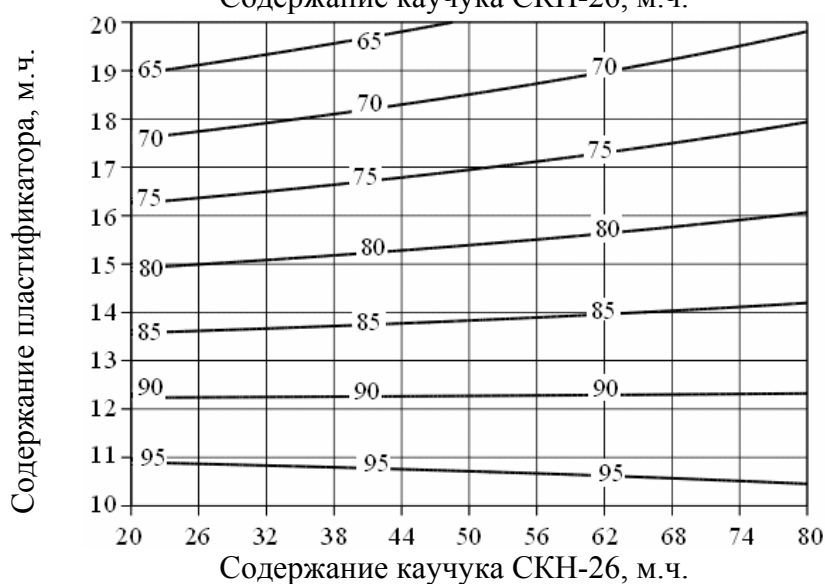
Для оценки влияния изменения содержания каучуков и пластификатора в смеси на основе СКН-26 и СКМС-30АРК на эксплуатационные и технологические свойства применяли схему полного факторного эксперимента с двумя варьируемыми переменными. Варьируемыми параметрами были выбраны поверхностное натяжение смеси на основе каучуков СКН-26 и СКМС-30АРК, содержащей пластификатор, (т.к. оно практически не зависит от содержания ДБС) и содержание пластификатора в композиции.

Были получены уравнения регрессии, описывающие изменения технологических (вязкость; время, необходимое для достижения 50 % увеличения максимального прироста крутящего момента; показатель скорости вулканизации) и эксплуатационных (сопротивление раздиру; условная прочность при растяжении; напряжение при 100 % удлинении; относительное удлинение при разрыве; твердость по Шору А; эластичность по отскоку; прочность связи между слоями при расслаивании) свойств полуфабрикатов и готовых изделий в зависимости от состава композиции.

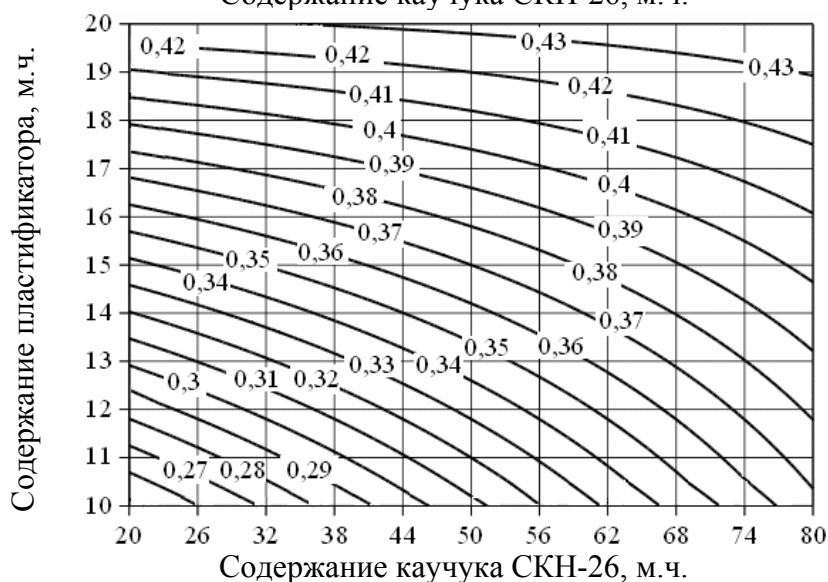
Основываясь на полученных уравнениях регрессии были построены контурные графики. Зависимости технологических и эксплуатационных свойств от содержания каучуков и пластификатора подчиняются общепринятым закономерностям. На рисунке 9 представлены контурные графики, описывающие изменение некоторых из свойств.



а) вязкость по Муни, ед. Муни



б) напряжение при 100% удлинении, МПа



в) прочность связи между слоями при расслаивании, кН/м

Рисунок 9 – Контурные графики, описывающие влияние состава композиции на некоторые свойства

Возможность использования полученных зависимостей для прогнозирования изменения свойств от состава композиции удобно

рассмотреть на примере зависимости прочности связи между слоями при расслаивании от времени хранения (см. рисунок 8).

На зависимости прочности связи между слоями при расслаивании от времени хранения целесообразно рассмотреть два случая: одиннадцать суток – прочность связи между слоями при расслаивании имеет минимальное значение и двадцать суток – прочность связи между слоями при расслаивании достигает первоначального значения. Одним из важных факторов установления молекулярного контакта между адгезивом и субстратом является подвижность макромолекулярных цепей. Для оценки степени вулканизации может быть использовано значение напряжения при 100 % удлинении (модуль). Используя контурный график, описывающий изменение напряжения при 100 % удлинении (см. рисунок 9, б), можно определить значение модуля: одиннадцать суток – 81 МПа; двадцать суток – 72 МПа.

Таким образом, меньшее значение прочности связи между слоями при расслаивании на одиннадцатые сутки наблюдения по сравнению с двадцатыми сутками связано с тем, что в поверхностном слое субстрата снижена макромолекулярная подвижность цепей, которая приводит к затруднению диффузии молекул адгезива в субстрат и затрудняет установление молекулярного контакта.

В заключении стоит отметить, что данная работа посвящена важной производственной проблеме: поиску причин нестабильности адгезионных свойств материалов во времени. В данной работе в качестве причины этого явления рассматривается изменение состава поверхностного слоя резиновой смеси перед вулканизацией. Важным является тот факт, что кроме низкомолекулярных веществ, чья диффузионная активность неоднократно подтверждалась, было показано, что существенное влияние на свойства поверхности оказывает перераспределение каучуков, которое с увеличением продолжительности хранения резиновой смеси также изменяется. В работе показано, что названные явления отражаются на свойствах эластомерных материалов и изделиях на их основе.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что прочность адгезионных соединений вулканизатов на основе комбинации бутадиен-нитрильных и бутадиен(метил)-стирольных каучуков, содержащих сложноэфирный пластификатор, зависит от продолжительности хранения резиновых смесей до вулканизации.

2. Методом ИК МНПВО показано, что состав поверхностных слоев резиновых смесей на основе комбинации каучуков меняется с течением времени: происходит снижение концентрации бутадиен-нитрильного каучука, увеличение концентрации бутадиен(метил)-стирольного каучука, содержание сложноэфирного пластификатора меняется по кривой с минимумом.

3. Установлено преобладающее влияние массопереноса сложноэфирного пластификатора, приводящее к изменению состава поверхностного слоя, на адгезионные свойства вулканизатов на основе

комбинации указанных каучуков. Прочность адгезионного соединения и концентрация сложноэфирного пластификатора в поверхностном слое изменяются по сходным зависимостям и согласуются между собой.

4. Методом ИК-Фурье-спектроскопии изучен массоперенос сложноэфирного пластификатора в вулканизаты на основе каучука СКМС-30АРК и бутадиен-нитрильных каучуков различной полярности. Установлен нестационарный характер массопереноса, подтвержденный данными по кинетике набухания вулканизатов на основе каучуков различной полярности в сложноэфирном пластификаторе. По полученным экспериментальным данным на основании второго закона Фика рассчитаны кажущиеся коэффициенты диффузии пластификатора в вулканизаты на основе индивидуальных каучуков различной полярности.

5. Предложен механизм нестационарного массопереноса сложноэфирного пластификатора в вулканизатах на основе каучуков различной полярности, согласно которому в матрице полярных эластомеров СКН-26 и СКН-40 наблюдаются структурные изменения под действием диффундирующего пластификатора. Предложенный механизм объясняет отклонение формы концентрационных профилей от фиговских кривых, и зависимость кажущихся коэффициентов диффузии от времени.

6. Показано преимущество в использовании для оценки совместимости вулканизата и жидкого диффузанта методов равновесного набухания и оценки величины работы адгезии на границе раздела вулканизат – диффузанта по сравнению с методом групповых вкладов для расчета параметров растворимости. На основании данного подхода предложена методика оценки диффузионной активности жидких низкомолекулярных компонентов резиновых смесей.

7. На основе энергетических характеристик исследуемых объектов и проведенных испытаний методом полного факторного эксперимента получены уравнения регрессии и построены контурные графики, связывающие изменение состава резиновой смеси с изменением свойств многокомпонентного эластомерного материала и изделий на его основе. Полученные зависимости могут применяться для прогнозирования характеристик резиновых смесей и вулканизатов на основе комбинации бутадиен-нитрильных и бутадиен(метил)-стирольных каучуков, содержащих сложноэфирный пластификатор без проведения дополнительных экспериментов.

Список работ, опубликованных по материалам диссертации

1. Широкова Е.С., Фомин С.В. Сравнительная оценка и выбор способа изучения процессов диффузии в полимерных системах // Сб. материалов Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технологии – экология», Киров, 2007. Т.2. С. 150-154.

2. Фомин С.В., Широкова Е.С. Изучение механизма диффузии дибутилсебацата в объем вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков и его влияние на эксплуатационные и технологические свойства

[Электронный ресурс] // 4-я Санкт-Петербургская конференция молодых учёных (с международным участием) «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2007.

3. Fomin S.V., Shirokova E.S. The investigation of diffusion mechanism of dibutylsebacinate in butadiene-nitrilic vulkanisates and influence this process upon exploitation and technological properties // 4th Saint-Petersburg young scientists conference «Modern problems of polymer science», Saint-Petersburg, 2008. P. 97.

4. Широкова Е.С., Фомин С.В. Применение второго закона Фика для расчета коэффициентов диффузии дибутилсебагината в вулканизаты на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Сб. материалов Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технологии – экология», Киров, 2008. Т.1. С. 106-109.

5. Широкова Е.С., Фомин С.В. Применение метода ИК-Фурье-спектроскопии для изучения процессов массопереноса дибутилсебагината в вулканизаты на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Сб. материалов Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технологии – экология», Киров, 2008. Т.1. С. 145-147.

6. Фомин С.В., Широкова Е.С. Изучение влияния природы полимера и пластификатора на процессы массопереноса дибутилсебагината в объем вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков и физико-механические свойства граничных слоев // Тез. докл. XIV международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность Сырье. Материалы. Технологии», Москва, 2008. С. 188-192.

7. Широкова Е.С., Фомин С.В. Изучение массопереноса низкомолекулярного пластификатора в смеси каучуков // Тез. докл. III международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия», Ярославль, 2008. С. 260-263.

8. Широкова Е.С., Фомин С.В. Изучение массопереноса сложноэфирного пластификатора в вулканизатах на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Вестник Казанского технологического университета – 2008, № 6. Ч. 1. С. 100-104.

9. Широкова Е.С., Фомин С.В. Изучение закономерностей массопереноса дибутилсебагината в объем вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Тез. докл. XXVIII Российской школы по проблемам науки и технологии «Наука и технология», Миасс, 2008. С. 78-80.

10. Фомин С.В., Широкова Е.С. Фазовая структура и особенности массопереноса пластификатора в композициях на основе смеси каучуков // Тез. докл. XV международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность Сырье. Материалы. Технологии», Москва, 2009. С. 135-141.

11. Фомин С.В., Широкова Е.С. Массоперенос дибутилсебагината в вулканизаты на основе бутадиен-нитрильных и бутадиен-метилстирольных каучуков // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова – 2009, Т. 4. № 4. С. 97-100.