

MEHANSKE LASTNOSTI KAVČUKOVH ZMESI NA OSNOVI NBR

MECHANICAL PROPERTIES OF NBR BASED COMPOUNDS

Heron Šubic ml.¹, Zoran Šušterič¹, Miha Žumer²

¹Savatech, d. o. o. Razvojni inštitut, Škofjeloška c. 6, 4000 Kranj, Slovenija

²FKKT, Univerza v Ljubljani, Heidrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

heron.subicml@sava.si

Prejem rokopisa – received: 2005-11-29; sprejem za objavo – accepted for publication: 2006-03-01

V delu so preučevane mehanske lastnosti zmesi polarnih kavčukov NBR različnih vsebnosti ACN z reološkim obravnavanjem razpada njihove sekundarne strukture pri različnih pogojih. Pri tem so bile uporabljene dinamične eksperimentalne metode in izvedena merjenja frekvenčnih, deformacijskih in temperaturnih odvisnosti njihovih dinamičnih mehanskih funkcij. Tovrstna reološka karakterizacija ima poleg akademske vrednosti bistven pomen za predelavo teh snovi v zahtevne gumene izdelke.

Ključne besede: NBR, polarnost, sekundarna struktura, dinamične mehanske lastnosti

The work deals with mechanical properties of NBR based compounds of diverse ACN contents by rheological treatment of their secondary structure breakdown under different conditions. Dynamic experimental methods have been used for this purpose, carrying out measurements of frequency, deformation and temperature dependence of their dynamic mechanical functions. Apart from academic significance, such rheological characterization is essentially important for recasting of these materials into demanding rubber products.

Keywords: NBR, polarity, secondary structure, dynamic mechanical properties

1 UVOD

Polarnost je ena najpomembnejših značilnosti butadien-akrilonitrilnih kavčukov (NBR) in zmesi na njihovi osnovi. Akrilonitrilna (ACN) komponenta v kopolimeru, iz katere polarnost NBR izvira, bistveno vpliva na fizikalne in kemijske lastnosti kavčukov, kar se izraža v vrsti izjemnih aplikacij^{1,2}. Med fizikalnimi so zlasti pomembne kavčukove mehanske lastnosti kot posledica molekulskih skupkov, ki jih tvorijo sekundarne (orientacijske) interakcije^{3,4}. Ob molekulskih vozlih so ti skupki osnovna nadmolekulska struktura NBR- kavčuka v amorfnem stanju in delujejo kot sekundarne multifunkcionalne medmolekulske vezi van der Waalove vrste z neposrednim vplivom na reološke količine, ki kavčuk in njegove zmesi kot viskoelastične snovi označujejo s trdnosnovnega (prožnostnega) in kapljevinskega vidika. V primerjavi s primarnimi kemijskimi (kovalentnimi ali ionskimi) vezmi so sekundarne vezi šibke z značilnimi energijami v območju 5–50 kJ mol⁻¹, vendar so zaradi številnosti odločilnega pomena. Številnost tovrstnih sekundarnih vezi je odvisna od vsebnosti ACN-komponente v NBR, in prav vpliv zadnje na mehanske lastnosti je predmet tega dela.

2 TEORETIČNI DEL

Sekundarne medmolekulske vezi v NBR-kavčuku in njegovih zmesih tvorijo sekundarno tridimenzionalno mrežo z visokim prožnostnim modulom pri nizkih deformacijah. Prožnostni moduli (Youngovi, strižni) so

po teoriji visoke (entropijske) prožnosti premo sorazmerni z gostoto sekundarnih vezi, pri kovalentno zamreženih elastomerih pa z gostoto vsote primarnih in sekundarnih vezi⁵. Z naraščajočo deformacijo in/ali temperaturo začne sekundarna mreža zaradi šibkosti vezi razpadati in pri visokih deformacijah in/ali temperaturah razpade v celoti. Prožnostni moduli pri tem pojemajo proti nizkim končnim vrednostim, ki jih vzdržujejo le še obstoječi molekulski vozli^{5,6}, pri kovalentno premreženih kavčukih in zmesih pa tudi primarne vezi.

Za spremljanje takšnih morfoloških sprememb je za te snovi posebej primerna dinamična reološka karakterizacija s periodičnim deformiranjem, zlasti strižnim, ker so snovne količine pri strigu dobro definirane v širokem območju strižnih deformacij. Poleg tega periodično deformiranje omogoča tudi neposreden vpogled v energijske izgube, ker je razpad sekundarne mreže obenem tudi intenziven proces disipacije.

Pri periodičnem deformiranju viskoelastičnih snovi deformacija in napetost nista v fazi, temveč sta premaknjeni za določen fazni kot δ . Časovno odvisni sinusna strižna deformacija $\gamma(t)$ in strižna napetost $\sigma(t)$ imata v tem primeru naslednji obliki:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t \quad (1)$$

in

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

kjer sta δ_0 in σ_0 ustreznimi amplitudi in ω frekvenca. Z vstavitvijo enačbe (1) v posplošeno reološko enačbo stanja viskoelastične snovi z obliko^{5,6}:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\gamma(t')dt' \quad (3)$$

kjer je $G'(t-t')$ relaksacijski strižni modul, nedefiniran za $t' < 0$, sledi:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t] \quad (4)$$

pri čemer sta $G'(\omega)$ in $G''(\omega)$ *dinamični funkciji*, t. i. *dinamični strižni modul* v členu, ki je v fazi z deformacijo, in *strižni modul izgub* v členu, ki je za $\pi/2$ fazno premaknjen. V okviru linearne viskoelastičnosti sta G' in G'' odvisna od frekvence in temperature, vendar neodvisna od amplitude deformacije. Pri večjih amplitudah deformacije ali ob spremembah morfologije snovi postaneta dinamična modula odvisna tudi od deformacije. G' , ki je sorazmeren z gostoto medmolekulskih vezi (primarnih in/ali sekundarnih), je mera za potencialno prožnostno energijo in torej označuje prožnostno komponento, G'' pa je sorazmeren s spremembo gostote vezi pri dani deformaciji in je mera za energijske izgube pri deformiranju ter označuje kapljevinsko komponento viskoelastične snovi. Pri tem je treba poudariti, da je G'' odvisen tudi od notranjega trenja, do katerega prihaja med deformiranjem. Za uporabo je pogosto pomembno razmerje dinamičnih funkcij G''/G' , s primerjavo enačb (2) in (4) pa je enako tangensu faznega kota δ med deformacijo in napetostjo, imenovanem tudi *tangens izgub* tg δ .

Za NBR in njegove zmesi je pričakovati, da bosta G' in G'' z naraščajočo frekvenco v območju od nekaj delov hercov do nekako 1 kHz (začetno in ravno frekvenčno območje⁶) monotono rahlo naraščala, saj v tem območju spremembe molekularnih konformacij potekajo nemoteno, in notranje trenje se le malo spreminja. Razmere se drastično spremenijo pri nadaljnjem naraščanju frekvence⁶, vendar območja zelo visokih frekvenc za uporabo niso primerna, saj elastomeri izgubljajo visoko prožnost, torej svojo najpomembnejšo značilnost.

Drugače pa je v primeru odvisnosti G' in G'' od deformacije in temperature^{7,8}. G' ima v območju nizkih deformacij visoko vrednost in je v skladu z linearno viskoelastičnostjo od deformacije neodvisen. Z naraščajočo amplitudo deformacije pa zaradi razpada sekundarnih vezi in s tem sekundarne mreže začne monotono pojemati. G'' po drugi strani zaradi razpada sekundarne mreže v začetku narašča, preide skozi maksimum v deformacijskem območju najmočnejšega razpada in nato, podobno kot G' , pojema proti nizki končni vrednosti.

Deformacijsko odvisnost G' in G'' polarnih elastomerov, kot so zmesi NBR, je možno zapisati analitično z uporabo modela deformacijskega razpada sekundarne strukture, postavljenega po načelih statistične mehanike⁸. Izpeljani obliki G' in G'' sta naslednji:

$$G'(\gamma) = G'(0)(1 + W_r\gamma/RT) \exp(-W_r\gamma/RT) \quad (5)$$

$$G''(\gamma) = G''_{\max}(0)(W_r\gamma/RT) \exp(1 - W_r\gamma/RT) \quad (6)$$

kjer sta $G'(0)$ in G''_{\max} največji vrednosti modulov, R plinska konstanta, T temperatura in W_r značilna energija razpada sekundarnih vezi. Z izmerjenim $G'(\gamma)$ ali $G''(\gamma)$ je po enačbi (5) ali (6) možno izračunati to energijo. Ker se model odlično ujema z eksperimentom, je tako omogočena tudi kvantitativna deformacijska karakterizacija sekundarnih struktur v polarnih elastomerih.

Podoben potek G' in G'' je možno predvideti tudi v primeru naraščanja temperature, pri čemer pa je zaradi naraščanja prostega volumna v snovi maksimum G'' neizrazit.

Posebej zanimiva je tukaj temperaturna odvisnost dinamičnega prožnostnega modula $G'(T)$. Po teoriji visoke elastičnosti je prožnostni modul sorazmeren s temperaturo⁵. Po drugi strani pa je z vidika kinetike toplotni razpad sekundarnih vezi v polarnih elastomerih termično aktiviran proces Arrheniusove vrste z določeno aktivacijsko energijo⁸. Za $G'(T)$ pri danih frekvenčnih in deformacijskih pogojih je potem možno zapisati:

$$G'(T) = CT \exp(E_a/RT) \quad (7)$$

kjer je C konstanta in E_a ustrezna aktivacijska energija. Z izmerjenim $G'(T)$ in enačbo (7) je omogočena določitev E_a in s tem kvantitativna toplotna karakterizacija sekundarne strukture teh snovi.

V vseh primerih navedenih odvisnosti pa je pričakovati najvišje vrednosti G' in G'' pri NBR z največjo vsebnostjo ACN, saj je tam gostota sekundarnih vezi največja. Z naraščajočo frekvenco, deformacijo in temperaturo se razlike v vrednostih G' in G'' za posamezne vsebnosti ACN manjšajo, ker sekundarne strukture pri ostrejših pogojih postajajo vse bolj podobne.

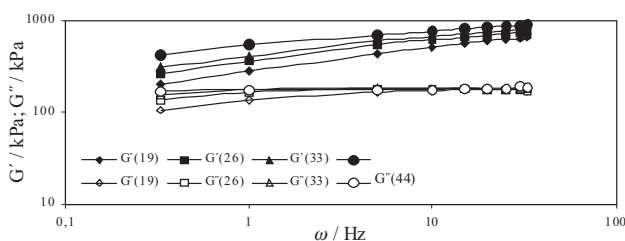
3 EKSPERIMENTALNI DEL

Za eksperimentalno prikazovanje odnosov glede na sekundarne strukture smo izbrali proizvodne kavčukove zmesi na osnovi NBR vsebnosti 19 %, 26 %, 33 % in 44 % ACN ter z enakimi vsebnostmi vseh drugih komponent v sestavi. Lastnosti posameznih zmesi se tako razlikujejo le zaradi vpliva ACN. Za preučevanje so bile zmesi pripravljene v laboratorijskem mešalniku vrste Banbury (Pomini-Farrell). Iz zmesi so bili nato narejeni preskušanci v obliki okroglih ploščic ustreznih debelin za merjenja G' in G'' . Slednja so bila izvedena z aparatom za dinamična mehanska preskušanja elastomerov Rubber Process Analyser-RPA 2000 (Alpha Technologies), ki za reološka merjenja uporablja periodično strižno deformacijo v obliki torzije⁶. G' in G'' sta bila izmerjena v odvisnosti od frekvence v območju 0,33–33 Hz, amplitude deformacije v območju od 0,7 % do 450 % in temperature v območju 40–110 °C, vse pri konstantnih drugih dveh pogojih.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

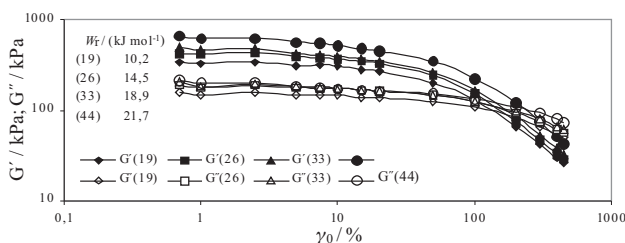
Na **sliki 1** je prikazana frekvenčna odvisnost G' in G'' NBR zmesi različnih vsebnosti ACN (odstotek ACN je naveden v oklepajih legende) pri konstantni amplitudi deformacije in temperaturi. Kot rečeno, se dinamični funkciji v tem frekvenčnem območju le malo spreminjata. Zelo nizke frekvence (začetno območje) so v Fourierjevi transformaciji časovno območje predelave elastomerov, višje frekvence pa območje njihove uporabe. Časi za spremembe v snovi so dovolj dolgi za nemotene molekulske konformacije, tj. konformacije nedeformiranega stanja v toplotnem ravnovesju. Zato v tem območju ni neželenih učinkov, kot je na primer elastični izbruh (angl. spurting effect), kjer molekule zaradi prekratkih časov ne morejo slediti spremembam⁹. To se dejansko zgodi pri visokih frekvencah, kjer zaradi nezmožnosti sledenja postanejo elastomeri togji.

Slika 2 prikazuje deformacijsko odvisnost G' in G'' NBR-zmesi različnih vsebnosti ACN pri konstantni frekvenci in temperaturi. S slike je razvidno, kako po začetnem linearnem delu v območju nizkih amplitud deformacij G' pojema zaradi razpada sekundarnih vezi, pri čemer je pojemanje močnejše pri NBR-ih z večjimi vsebnostmi ACN. To je logično pričakovati, saj so gostote sekundarnih vezi v zmesih teh kavčukov višje. Po drugi strani pa je s slike težko razbrati maksimum G'' , ki se nahaja v deformacijskem območju najmočnejšega razpadanja sekundarne strukture, ker je zabrisan z



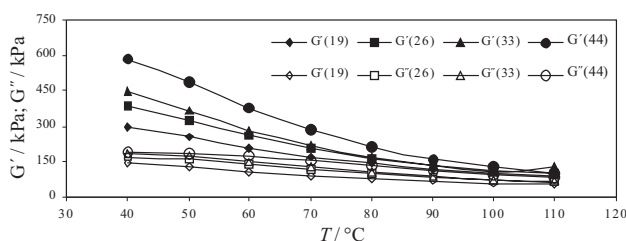
Slika 1: Frekvenčna odvisnost dinamičnih mehanskih funkcij G' in G'' NBR-zmesi različnih vsebnosti ACN pri amplitudi deformacije 5 % in temperaturi 40 °C

Figure 1: Dependence of dynamic mechanical functions G' and G'' of NBR compounds of different ACN contents on frequency at deformation amplitude of 5 % and temperature of 40 °C



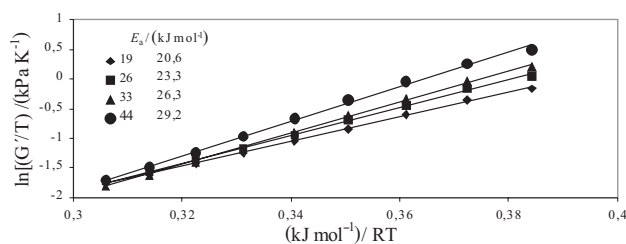
Slika 2: Deformacijska odvisnost dinamičnih mehanskih funkcij G' in G'' NBR-zmesi različnih vsebnosti ACN pri frekvenci 1 Hz in temperaturi 40 °C (γ_0 je amplituda strižne deformacije)

Figure 2: Dependence of dynamic mechanical functions G' and G'' of NBR compounds of different ACN contents on deformation at frequency of 1 Hz and temperature of 40 °C



Slika 3: Temperaturna odvisnost dinamičnih mehanskih funkcij G' in G'' NBR-zmesi različnih vsebnosti ACN pri frekvenci 1 Hz in amplitudi deformacije 5 %

Figure 3: Dependence of dynamic mechanical functions G' and G'' of NBR compounds of different ACN contents on temperature at frequency of 1 Hz and deformation amplitude of 5 %



Slika 4: Odvisnost $\ln(G'/T)$ od $1/RT$ za NBR-zmesi različnih vsebnosti ACN

Figure 4: Dependence of $\ln(G'/T)$ on $1/RT$ for NBR compounds of different ACN contents

učinkom notranjega trenja, posebno močnim v območju nizkih in srednje velikih deformacij⁶. Energije razpada sekundarnih vezi W_r dobljene z enačbo (5) in podane na sliki, so 10–22 kJ/mol, odvisno od vsebnosti ACN, kar so tipične vrednosti za polarne interakcije.

Na **sliki 3** je prikazana temperaturna odvisnost G' in G'' . Z naraščajočo temperaturo sekundarne vezi v zmesih NBR razpadajo, kar se izraža v pojemanju prožnostnih modulov, pri čemer je maksimum G'' ponovno zabrisan z učinkom notranjega trenja. Kot pri drugih odvisnostih so pri vseh temperaturah najvišji zopet moduli NBR-zmesi z največjimi vsebnostmi ACN, z rastočo temperaturo pa se razlike manjšajo.

Da zveza, podana z enačbo (7), velja, je razvidno s **slike 4**, kjer je za NBR-zmesi različnih vsebnosti ACN (odstotek ACN je naveden ob znakih v legendi) podan logaritem izraza $G'(T)/T$ kot funkcija recipročne temperature oz. izraza $1/RT$. Nakloni linearnih zvez z visoko korelacijo (korelacijski koeficient je 0,99 v vseh primerih) pomenijo aktivacijske energije E_a za toplotni razpad sekundarne strukture. Dobljene vrednosti, podane na sliki, so v območju, ki je, kot v primeru deformacijskega razpada, značilno za sekundarne interakcije.

5 SKLEP

Mehanske lastnosti zmesi NBR kavčukov so bistveno odvisne od vsebnosti ACN, ki zaradi polarnosti in s tem ustreznih molekularnih interakcij ustvarja sekundarne medmolekulske vezi van der Waalsove vrste. Te vezi tvorijo v zmesih nadmolekulske strukturo v obliki

sekundarne mreže z visokim prožnostnim modulom pri nizkih deformacijah in temperaturah, ki je tem višji, čim večja je vsebnost ACN. Pri močnejših deformacijskih in toplotnih obremenitvah sekundarna mreža zaradi šibkosti vezi razpada, kar je možno učinkovito spremljati z reološkimi metodami. Zato sta uporabljeni periodična strižna deformacija in mehanska karakterizacija teh struktur izvedeni z merjenjem frekvenčne, deformacijske in temperaturne odvisnosti njihovih dinamičnih mehanskih funkcij, dinamičnega strižnega modula G' in strižnega modula izgub G'' . S temi meritvami je v okviru teoretičnih reoloških modelov omogočena tudi kvantitativna določitev značilnih energij deformacijskega in toplotnega razpada sekundarnih vezi, katerih vrednosti so tipično v območju energij sekundarnih interakcij. Možnost vpogleda v vedenje snovi na molekulski ravni z makroskopskimi sredstvi ni le osnovnega pomena za fiziko elastomerov, temveč tudi za načrtovanje uporabe teh snovi za gumene izdelke visokih tehnologij.

6 LITERATURA

- ¹ S. Datta in Rubber compounding (B. Rodgers Ed.), Marcel Dekker, New York, 2004, Chap. 3
- ² S. Hayashi in Handbook of elastomers (A. K. Bhowmick and H. L. Stephens Eds.), Marcel Dekker, New York, 2001, Chap. 32
- ³ P. C. Painter, M. M. Coleman, Fundamentals of polymer science, Technomic Publ. Co., Lancaster, 1997, Chap. 7
- ⁴ D. Frenkel, in Soft and fragile matter (M. E. Cates and M. R. Evans Eds.), SUSSP Publications and Institute of Physics Publishing, Edinburg, London, 2000, 115
- ⁵ I. M. Ward, D. W. Hadley, An introduction to the mechanical properties of solid polymers, Wiley, New York, 1993, Chaps. 3,4
- ⁶ J. D. Ferry, Viscoelastic properties of polymers, Wiley, New York, 1980, Chaps. 1,2,5
- ⁷ Z. Susteric et al., Acta Chim. Slov. 46 (1999), 69
- ⁸ Z. Susteric, I. Dimitrievski, Int. J. Polym. Materials 52 (2003), 527
- ⁹ M. Kralj Novak et al., Kovine zlit. tehnol. 29 (1995), 251