

седних макромолекул, вследствие облегчения ориентации сегментов макромолекул в направлении течения и их движения относительно друг друга под действием нанодобавок. Функционализированные нанодобавки обладают высокой активностью и разнообразным химическим составом поверхности модифицированного УНМ, и вероятно, что привитые группы могут взаимодействовать между собой, что оказывает влияние на вязкость по Муни резиновых смесей. Сокращение времени достижения оптимальной степени вулканизации, по-видимому, связано с одновременным взаимодействием нанодобавок с ингредиентами вулканизирующей системы и, что в итоге и позволяет ускорить процесс образования пространственной сетки. При введении функционализированного УНМ могут образовываться прочные межфазные связи между поверхностными функциональными группами нанодобавок и полимерной матрицей, а также техническим углеродом, что также может приводить к уменьшению времени достижения оптимума вулканизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев [и др.] – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
- 2 Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашев / под редакцией Ю.Д. Третьякова – Москва: Физматлит, 2010. – 456 с.

УДК 678.04(043.3)

Студ. Ю. В. Демидчук

Науч. рук. ст. преп. К. В. Вишнеvский

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПРОДУКТАМИ НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ КАНИФОЛИ**

Канифоль, ее разнообразные производные (полимеризованная, окисленная, гидрированная, этерифицированная, диспропорционированная, модифицированная канифоль и т. д.) широко применяются в резиновых смесях главным образом как повысители клейкости. Применение модифицированной канифоли в любой отрасли промышленности во всех случаях улучшает качество выпускаемой продукции и повышает ее долговечность [1]. Также модифицированная канифоль оказывает влияние на процесс переработки резиновых смесей, их вязкость и на процесс вулканизации.

К отрицательным свойствам канифоли относится, прежде всего, ее способность кристаллизоваться. Закристаллизовавшаяся канифоль хуже растворяется в органических растворителях и труднее омыляется щелочами. Более того, даже прозрачная канифоль, будучи растворенной, через некоторое время может закристаллизоваться. Канифоль тем более склонна к кристаллизации, чем она однороднее, т. е., чем меньше в ней имеется изомерных смоляных кислот [2].

Процессы вторичной переработки канифоли, позволяющие повысить химическую стойкость и придать ей ряд новых полезных свойств, называют модификацией канифоли. Применение модифицированной канифоли в любой отрасли промышленности во всех случаях улучшает качество выпускаемой продукции и повышает ее долговечность [3].

Целью данной работы являлось исследование влияния продуктов на основе аддуктов канифоли на эластомерные композиции.

В качестве технологических добавок применялись продукты взаимодействия канифольно-цитраконовых аддуктов, которые отличаются между собой условиями проведения реакции, а именно температурой и временем. Также исследовались продукты взаимодействия цитраконовых аддуктов с анилином, аминами, амидами и прочими соединениями. Исследования проводились на модельных резиновых смесях на основе каучука БСК и не содержали наполнителей. В качестве образца сравнения были использованы композиции не содержащие добавок. Результаты исследований ненаполненных резиновых смесей с исследуемыми добавками представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей**

Название добавки	Время, при котором минимальный крутящий момент увеличивается на 2 единицы $ts_2$ , мин	Оптимальное время вулканизации $t_{90}$ , мин	Скорость вулканизации $R_h$ , дН·м/мин	Разница между максимальным и минимальным крутящим моментом $\Delta S$ , дН·м
1	2	3	4	5
без добавок	6,44	10,75	7,24	21,48
КЦА–3	7,66	12,15	6,42	20,61
КЦА–4	8,26	12,64	5,71	19,68
КЦА–5	9,63	13,65	5,86	19,01
КЦА–6	10,42	14,56	5,37	18,33
АКЦА–3	5,66	9,79	6,74	20,65
АКЦА–4	7,03	11,4	6,95	20,9
АКЦА–5	5,61	10,91	6,48	22,23

1	2	3	4	5
АКЦА-6	5,86	11	6,84	22,35
ОКЦА	6,81	11,48	6,86	21,07
ОкКЦА	6,66	11,27	6,94	21,39
ООКЦА	6,11	10,78	7,03	21,6
АТЦА	6,25	10,6	7,06	21,39
ЭКЦА-3	6,58	11,55	6,51	21,34

Введение таких добавок как КЦА-6, КЦА-5 и КЦА-4, увеличивает индукционный период у резиновых смесей на 28–60 %. Введение АКЦА-5 и АКЦА-3 из-за своего основного характера привело к сокращению времени увеличения минимального крутящего момента на 2 ед. на 12 % по сравнению со смесью без добавок. Введение остальных добавок не привело к значительному изменению данного показателя.

По завершению индукционного периода наступает основной период вулканизации, характеризующийся скоростью вулканизации и временем достижения оптимума вулканизации.

Что касается скорости вулканизации, то, как и в случае с индукционным периодом наибольшее замедляющее действие на 19–25%, оказывают такие добавки как КЦА-6, КЦА-4, КЦА-5, которые дают и больший индукционный период. Что также объясняется кислотным характером данных добавок. Наименьшее замедляющее воздействие на 3–4% оказывают такие добавки как ООКЦА, АТЦА, АКЦА-4.

Наименьшее время, за которое достигаются оптимальные показатели основных физико-механических свойств вулканизатов, называется оптимумом вулканизации.

Из полученных данных видно, что при введении добавок на основе канифольноцитраконовых аддуктов, время достижения оптимальной степени вулканизации по сравнению со смесью без добавок увеличилось на 13–35 %. Введение АКЦА-3 и АТЦА привело к снижению времени достижения оптимальной степени вулканизации на 2–9 %. Это вероятно вызвано большим влиянием содержащихся в данных добавках азотсодержащих групп, которые могут придавать основной характер данным добавкам.

Разница между максимальным и минимальным крутящим моментом  $\Delta S$  косвенно характеризует количество образовавшихся поперечных связей в процессе вулканизации.

Так как исследуемые добавки оказывали значительное влияние на индукционный период, на скорость процесса вулканизации и на

время достижения оптимума вулканизации, то в свою очередь данные добавки могли и повлиять и на качество образующейся вулканизационной сетки.

Из полученных данных небольшое увеличение значения плотности сшивки, на 4% больше чем значение данного показателя у смеси без добавок, имеют образцы, содержащие такие добавки как АКЦА – 5, АКЦА – 6. Существенно меньшее количество поперечных связей на 18%, 11% и 8% соответственно имеют образцы, содержащие добавки КЦА – 6, КЦА – 5, КЦА – 4. Такой характер снижения густоты вулканизационной сетки может быть связан возможно с тем, что данные добавки могут вступать во взаимодействие с радикалами каучука, тем самым мешая образованию поперечных связей. Также возможен механизм, при котором данные добавки могут непосредственно взаимодействовать с образующимся действительным агентом вулканизации и также тем самым влиять на количество образующихся поперечных связей.

При изучении влияния исследуемых добавок на процесс вулканизации было выявлено, что наибольшее влияние оказывали добавки группы КЦА. Они существенно увеличивали индукционный период, снижали скорость вулканизации, увеличивали время достижения оптимума вулканизации и снижали густоту вулканизационной сетки.

Такое оказываемое действие на данные показатели могло быть вызвано кислотным характером данных добавок, из-за чего равновесие реакции получения действительного агента вулканизации (ДАВ) смещается в сторону образования исходных веществ и, соответственно, замедляется скорость образования ДАВ. Что в свою очередь и будет увеличивать индукционный период, снижать скорость вулканизации и оказывать все выше описанные воздействия на процесс вулканизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Johannes Karl Fink, Terpene. Resins Reactive Polymers Fundamentals and Applications (Second Edition) / Johannes Karl Fink –2013. – Pages 303–315.
- 2 Зандерман. Природные смолы, скипидары, талловое масло / Пер. с нем. Б. Д. Богомоллова и Л. А. Селезневой. – М., Лесная промышленность, – 1964, 576 с.
- 3 Жильников В. И, Хлопотунов Ф. Г. Модифицированная каанифоль – М.: Лесная промышленность, – 1968 – С. 129.