

УДК 678.517:667.612.6(075.8)

А. В. Касперович, зав. каф. ПКМ, канд. техн. наук;
Э. Т. Крутько, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск);
А. А. Волчков, инж. (Завод “Полимир” ОАО “Нафтан”, г. Новополоцк)
Yi Zhang, студ.; Junqi Zhao, студ.
(Beijing Institute of Technology, Beijing, China)

СИНТЕЗ ИМИДОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Каучуки, благодаря специфичности своих свойств, находят широкое применение в самых различных материалах. Наиболее крупным потребителем каучуков является резиновая промышленность, кроме которой их используют в промышленном производстве пластических масс (для получения ударопрочных пластиков, пенопластов и др.), в кабельной промышленности, для производства различных строительных материалов и др. В этой связи исследования возможности улучшения их эксплуатационных свойств весьма актуальны. В последние годы особое внимание в качестве модифицирующих реагентов промышленно производимых полимер-олигомерных систем привлекают реакционноспособные полифункциональные имидосодержащие соединения (ИС), позволяющие целенаправленно регулировать их структуру и свойства, расширяя ассортимент новых перспективных полимерных материалов, в том числе и эластомерных.

Синтез имидосодержащих модификаторов (бис-малеинимидов) проводили двухстадийным способом. Первую стадию процесса – получение бис-амидокислот – (БАК) осуществляли при 15-20 °С прибавлением к раствору тщательно очищенного многократной перекристаллизацией из изопропилового спирта или сублимированного в вакууме соответствующего ароматического диамина (N,N'-дифенилметан-, N,N'-дифенилоксид-, N,N'-м-фенилендиамин) в осушенном над гидридом кальция и свежеперегнанном в вакууме полярном апротонном растворителе – диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде или в их смесях стехиометрического количества малеинового ангидрида (марка ч.д.а). Реакцию проводили при непрерывном перемешивании в течение 2,0-3,0 часов. Вторую стадию – химическую циклодегидратацию синтезированных БАК – осуществляли нагреванием при 70 – 90 °С соответствующей бис-амидокислоты с имидизирующей смесью, состоящей из уксусного ангидрида и ацетата натрия в соотношении 2,5 : 0,5 моль на моль бис-амидокислоты или в присутствии каталитических количеств нового синтезированного соединения - эфира борной кислоты (бензимида-

зол-2-ил-тио)-о-фениленбората, использование которого в процессе циклодегидратации БАК, позволило увеличить выход целевого продукта БМИ с 60% до 75-80% при сокращении времени имидизации с 2,0-х часов до 60 минут. По окончании процесса бис-малеинимиды (БМИ) выделяли и перекристаллизовывали из смеси этилового и н-пропилового спиртов при их объемном соотношении 1 : 1. Температуры плавления синтезированных БМИ соответствовали литературным данным.

Определение строения полученных имидосодержащих модификаторов проводили с использованием метода инфракрасной спектроскопии (ИКС). Для получения ИК спектров образцов синтезированных модификаторов их запрессовывали в таблетки с бромидом калия. Исследования осуществляли с использованием ИК Фурье спектрометра Nicolet 7101 (США) в диапазоне $4000 - 300 \text{ см}^{-1}$, разрешение 1 см^{-1} .

В качестве объектов исследования использовали как ненаполненные эластомерные композиции, так и промышленные смеси, предназначенные для обрешивания текстильного корда, на основе синтетического изопренового (СКИ-3) и натурального (НК) каучуков с различным содержанием имидосодержащего модификатора. Приготовление ненаполненных смесей осуществляли на лабораторных вальцах в соответствии с ГОСТ 14925-79 .

В состав наполненных рецептур входил не только эластомер и вулканизирующая группа, но и наполнители, пластификаторы, противостарители и достаточно большое количество ингредиентов специального назначения. Введение наполнителя влияет на уровень пластоэластических и физико-механических свойств вулканизатов.

Исследование изменений свойств наполненных эластомерных композиций при введении полученных модификаторов проводили с использованием промышленной резиновой смеси, предназначенной для обкладки кордного брекера, на основе натурального каучука (НК). Важно подчеркнуть, что резины должны быть высоко выносливы к многократным деформациям и обладать низкими гистерезисными потерями, сохраняя физико-механические свойства при высоких температурах, обладать достаточной прочностью связи с текстильным кордом, иметь высокую адгезию между слоями, должны обладать хорошей теплопроводностью, для отвода тепла, которое выделяется, например, в каркасе и в основании протектора, а также достаточной адгезией с другими деталями изделия и обеспечивать высокий адгезионный контакт между дублируемыми элементами в процессе изготовления полуфабрикатов, например, при сборке покрышек и в процессе эксплуатации шин. Для формирования адгезионного контакта требу-

ется высокая пластичность и клейкость смесей, продолжительное пребывание смесей в вязко-текучем состоянии в начальный период вулканизации. Обкладочные резиновые смеси должны хорошо обрабатываться на каландрах, обладать достаточной клейкостью, когезионной прочностью. Предъявляемым требованиям в полной мере удовлетворяют резины на основе СКИ-3 и НК, содержащие и модифицирующую имидосодержащую добавку.

Для вулканизации неопределенного НК применяется сера в количестве 1,5–5,0 масс.ч. в зависимости от состава вулканизирующей группы и типа шинной детали. Увеличение содержания серы в резинах приводит к повышению концентрации межфазных связей каучук – сера – корд, а следовательно и к повышению прочности связи резины с кордом. В качестве ускорителя вулканизации применяется сульфенамидный ускоритель, обладающий индукционным периодом, благодаря которому резиновая смесь в начальный период вулканизации остается в вязкотекучем состоянии, исключая подвулканизацию и обеспечивая проникновение смеси в структуру кордных нитей. Для повышения прочности связи резины с текстильным кордом традиционно используют модификатор РУ, МФБМ и др.

Определение прочности связи резина – корд проводили по Н-методу, заключающемуся в выдергивании на разрывной машине нити полиэфирного текстильного корда марки 18ПДУ-П из резинового образца. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 14863-69.

Анализ полученных данных показал, что введение синтезированных имидосодержащих соединений в резиновые смеси приводит к увеличению прочности связи резина-корд не только при нормальных условиях, но и при повышенных температурах, а также после старения образцов в паровоздушной среде. Это обусловлено, по-видимому, формированием в структуре полимерной матрицы более плотной пространственной сетки в присутствии реакционно-способных имидосодержащих модифицирующих реагентов, предопределяя улучшение качества и возможность пролонгирования срока службы резинотекстильных и резинокордных изделий, в том числе и при воздействии температурно-силовых полей.