

Р. М. Долинская, доцент; Е. И. Щербина, профессор;
Т. Д. Свидерская, мл. науч. сотрудник

МОДИФИКАЦИЯ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

In result of work it is established, that updating of a surface base silici-carbon connections allows to change their properties. The lead carried out researches have shown, that introduction modified silicate base results in improvement of all complex of physicomechanical properties as compositions filled with technical carbon, and compositions filled with white soot. The lead researches have allowed to develop a compounding and a manufacturing techniques rubbers compositions with use of silicate modifiers – bases. Modifying action silicate base, probably, is caused by interaction of functional groups bases with active groups of rubber.

Введение. В настоящее время в производстве эластомерных материалов имеется тенденция модификации каучуков с целью расширения области применения полимеров, придавая им новые свойства [1].

Использование активных соединений в качестве ингредиентов эластомерных композиций позволяет эффективно регулировать характеристику эластомерных композиций, что ведет к повышению качества разнообразных резиновых изделий.

Химическая модификация каучуков целесообразна и с точки зрения энергосбережения, так как позволяет обойтись без энергетических производств новых каучуков, дает возможность снизить каучукосодержание резиновых смесей путем увеличения дозировок наполнителей как органического, так и неорганического происхождения, позволяет в ряде случаев осуществить замену дорогих и энергоемких ингредиентов резиновых смесей на дешевые и доступные соединения, существенно интенсифицирует технологические процессы производства шин и резинотехнических изделий [2].

Создание новых высокоэффективных модифицирующих систем для резин, разработка рациональных методов их применения возможны только на основе детального изучения механизма действия низкомолекулярных полифункциональных модификаторов, исследования взаимосвязи между их структурой, свойствами, реакционной способностью и в конечном итоге между их модифицирующей активностью и свойствами резин.

Основная часть. Объектами исследования выбраны бутадиен-нитрильные каучуки различных марок СКН-18, СКН-26 и СКН-40.

В качестве модификаторов были выбраны силикатные соединения.

Силикатные соединения представляют собой наполнители, поверхность которых обработана кремнийорганическими соединениями.

Кремнийорганические соединения (силоксаны) – соединения общей формулы $R_3Si-O-Si-R_3$ – это жидкости, растворимые в органических растворителях.

Молекулярная масса 1000.

Выбор кремнийорганических соединений в качестве модификатора обусловлен тем, что эти соединения, кроме химического взаимодействия с молекулами эластомера, оказывают влияние на структурную организацию эластомерной матрицы.

Кремнийорганические соединения (силоксаны) характеризуются присутствием активных групп у атома кремния, что позволяет этим соединениям прививаться к каучукам. При этом образуются прочные связи между макромолекулами каучука, а также между каучуком и наполнителем.

Нами были исследованы удельная поверхность, размер частиц, плотность и рН водной суспензии модифицированных силикатных наполнителей. Модифицированные силикатные наполнители имеют удельную поверхность 11–16 м²/г, размер частиц наполнителя 90 нм, рН водной суспензии 8–10, плотность 2120 кг/м³.

Опытные образцы эластомерных композиций изготавливали на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков, вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре $(143 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Для оценки свойств резин определяли вулканизационные параметры на реометре «Монсанто» по ГОСТ 12535-84.

Физико-механические показатели образцов определялись по методикам ГОСТ: условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, относительное остаточное удлинение после разрыва в соответствии с ГОСТ 270-75; сопротивление раздиру по ГОСТ 262-93; твердость по Шору А согласно ГОСТ 263-75.

Для проверки точности экспериментальных данных была проведена оценка случайных и систематических ошибок измерений.

При расчете были использованы методы современной математической статистики. При этом полученные результаты рассматривались как случайная выборка из некоторой гипотетической генеральной совокупности.

Величина доверительного интервала рассчитывалась при заданной вероятности ($\alpha = 0,95$), которая определялась в зависимости от размера выборки.

О значимости систематической ошибки судили в зависимости от того, попадает ли истинное значение определяемой величины в установленный доверительный интервал.

При измерении физико-механических характеристик использовали среднеарифметическое значение из 5–7 испытаний. Относительная ошибка определения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве не превышала 5%, что соответствует выбранному доверительному интервалу (коэффициент вариации до 9%).

В работе исследовалось влияние небольших количеств модификаторов на реологические свойства резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

В табл. 1 приведены свойства эластомеров, содержащих модификатор.

При использовании линейных кремнийорганических модификаторов оптимум свойств вулканизатов достигается при введении 2–5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Вероятно, усиление ориентации в данном случае выше, чем уменьшение межмолекулярного взаимодействия между цепями, физико-механические показатели резин возрастают, а затем снижаются прочностные характеристики.

Однако установлено, что для достижения одного и того же эффекта необходимо использовать обычного наполнителя больше, чем модифицированного.

Низкая оптимальная дозировка модифицированного силикатного наполнителя и улучшение физико-механических свойств эластомерных композиций позволяют предположить, что в данном случае имеет место структурная модификация эластомеров.

Исследование совместимости кремнийорганического модификатора с бутадиен-нитрильным каучуком с помощью параметра термодинамического взаимодействия Флори Хаггинса (табл. 2) показало, что при малых дозировках модификатора в системе наблюдается повышение микрогетерогенности эластомера, что ведет к росту усталостной выносливости. Возможно, при указанных дозировках модификатора развивается процесс кристаллизации эластомера.

Полученные результаты позволили предположить, что эффективность действия силикатного модификатора будет зависеть от порядка ввода его в эластомерную матрицу.

Действительно, данные из табл. 3 свидетельствуют о том, что вводить кремнийорганический модификатор в оптимальной дозировке в начале цикла смешения (на каучук) более эффективно. При этом, вероятно, влияние силикатного наполнителя на микрогетерогенность матрицы значительно более полное. Однако введение кремнийорганического модификатора во вторую стадию (в конце цикла смешения) приводит к тому, что происходит адсорбционное взаимодействие с ингредиентами эластомерных композиций.

Таким образом, в эластомерных композициях силикатный наполнитель выполняет роль структурного модификатора.

Неракционноспособные кремнийорганические соединения позволяют воздействовать как на физико-механические, так и на технологические свойства эластомерных композиций.

Применение реакционноспособных кремнийорганических соединений, в которых присутствуют активные группы у атома кремния, позволяет им прививаться к каучуку. При этом образуются прочные связи между макромолекулами и между эластомером и наполнителем.

Таблица 1

Свойства вулканизатов СКН-26, содержащих кремнийорганический модификатор

Показатель	Содержание модификатора, мас. ч.				
	0	2	3	5	7
Условная прочность при растяжении, МПа	24,0	22,8	22,4	23,2	21,1
Относительное удлинение при разрыве, %	530	530	535	560	580
Твердость, ед. Шор А	63	62	61	59	59

Таблица 2

Зависимость параметра термодинамического взаимодействия

Содержание кремнийорганического модификатора, мас. ч.	Параметр термодинамического взаимодействия Флори Хаггинса	Энтальпийная составляющая параметра Флори Хаггинса	Энтропийная составляющая параметра Флори Хаггинса
0	2,0	-5,8	6,5
0,2	1,0	-4,0	4,0
0,5	-0,5	-2,0	1,5
1,0	-1,0	-0,5	-1,0
2,0	-1,8	1,0	-2,0
9,0	-1,0	1,0	-1,8
10,0	0,2	1,0	-1,0

**Физико-механические показатели стандартных эластомерных композиций,
содержащих кремнийорганические модификаторы с различным режимом смешения**

Показатель	Ввод модификатора в начале цикла смешения, мас. ч.					
	0	0,2	0,1	0	0	0
	Ввод модификатора в конце цикла смешения, мас. ч.					
	0	0	0,1	0,2	0,5	1,0
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	9,6	9,7	9,7	9,5	9,6	9,5
Условная прочность при растяжении, МПа	21,2	21,7	20,8	21,0	21,4	20,9
Условная прочность при растяжении после старения на воздухе при температуре 100°C в течение 48 ч, МПа	10,5	12,8	11,5	10,8	12,2	12,0
Относительное удлинение при разрыве, %	575	580	580	570	575	580
Относительное удлинение при разрыве после старения на воздухе при температуре 100°C на протяжении 48 ч, %	160	200	185	165	195	200
Сопrotивление многократному растяжению при удлинении 150%, тыс. циклов	6,5	12,8	8,9	6,7	11,8	11,2

В случае использования кремнийорганических соединений с активными функциональными группами обнаружено повышение стойкости вулканизатов к термоокислительной деструкции (табл. 4).

Эффективность модифицирующего действия кремнийорганических соединений с активными функциональными группами, вероятно, связана со взаимодействием его активно-функциональных групп с активными группами каучука и наполнителя как на стадии приготовления компо-

зиции, так и при эксплуатации изделий, особенно при повышенных температурах.

Возможно, с повышением температуры происходит возрастание упорядоченности в системе каучук – модификатор из-за микрорасслоения.

Этим можно объяснить увеличение физико-механических показателей композиций (табл. 5), особенно при их динамическом нагружении: упорядоченные области могут выступать центрами, способствующими перераспределению возникающих в эластомерной системе напряжений.

Таблица 4

**Физико-механические показатели вулканизатов бутадиен-нитрильного каучука,
модифицированных кремнийорганическими соединениями
и наполненных техническим углеродом П 234 (числитель)
и белой сажей БС-120 (знаменатель)**

Показатель	Содержание модификатора, мас. ч.				
	0	1	2	4	15
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	<u>10,8</u> 2,8	<u>14,1</u> 3,0	<u>14,5</u> 3,9	<u>13,9</u> 3,5	<u>10,9</u> 2,1
Условная прочность при растяжении, МПа	<u>24,0</u> 17,5	<u>27,6</u> 18,0	<u>28,0</u> 18,4	<u>27,3</u> 17,8	<u>22,5</u> 16,0
Относительное удлинение при разрыве, %	<u>530</u> 775	<u>535</u> 792	<u>545</u> 805	<u>532</u> 782	<u>490</u> 730
Твердость, ед. Шор А	<u>63</u> 58	<u>63</u> 56	<u>62</u> 58	<u>62</u> 56	<u>61</u> 55
Эластичность, %	<u>32</u> 36	<u>33</u> 41	<u>34</u> 42	<u>34</u> 44	<u>36</u> 46
Сопrotивление раздиру, кН/м	<u>63,8</u> 29,2	<u>82,1</u> 32,9	<u>89,5</u> 36,5	<u>86,1</u> 34,2	<u>80,0</u> 31,3
Сопrotивление многократному растяжению при удлинении 150%, тыс. циклов	<u>27,5</u> 10,2	<u>30,8</u> 11,4	<u>34,0</u> 12,3	<u>39,5</u> 13,0	<u>38,3</u> 13,5

**Физико-механические показатели модифицированных композиций
на основе бутадиен-нитрильного каучука**

Показатель	Содержание модификатора, мас. ч.			
	0	2	4	15
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	10,8	14,5	13,9	10,9
Условная прочность при растяжении, МПа:				
– при комнатной температуре	24,0	28,0	27,3	22,5
– после старения при 160°C в течение 72 ч	7,7	11,7	10,5	7,9
Относительное удлинение после разрыва, %:				
– при комнатной температуре	530	545	532	490
– после старения при 160°C на протяжении 72 ч	55	130	105	65
Сопротивление многократному растяжению при удлинении 150%, тыс. циклов	27,5	34,0	39,5	38,3

Заключение. Таким образом, было установлено, что модификация поверхности наполнителя кремнийорганическими соединениями позволяет изменить их свойства. Проведенные исследования показали, что введение силикатных наполнителей в эластомерную композицию приводит к улучшению всего комплекса физико-механических свойств как композиций, наполненных техническим углеродом, так и композиций, наполненных белой сажей. Модифицирующее действие силикатного напол-

нителя, возможно, обусловлено взаимодействием функциональных групп наполнителей с активными группами каучука.

Литература

1. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнев. – М.: Химия, 1981. – 374 с.
2. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Ю. Керча [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1989. – 230 с.