

УДК 678.033.2

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АМИДОКИСЛОТНЫМ РЕАГЕНТОМ

Э.Т. Крутько, д-р техн. наук, А.В. Касперович, канд. техн. наук, А.И. Глоба, канд. хим. наук, А.В. Шевчик

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск, 220050, Республика Беларусь; e-mail: ela_krutko@mail.ru)

Поступила в редакцию 04.03.2020

После доработки 24.03.2020

Принята к публикации 30.03.2020

DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-7-11-16

Приведены результаты экспериментальных исследований по улучшению эксплуатационных свойств эластомерных композиций на основе изопренового каучука путем их химической модификации синтезированным модификатором — бис-амидокислотой (БАК), являющейся промежуточным продуктом при получении 4,4'-дифенилметанбисмалеинимида. Установлено, что введение БАК в резиновые смеси приводит к увеличению прочности связи в системе резина—металлокорд не только при нормальных условиях, но и при повышенных температурах, а также после старения образцов в паровоздушной среде, что обусловлено, по-видимому, формированием в структуре полимерной матрицы более плотной пространственной сетки в присутствии реакционноспособного модифицирующего реагента.

Ключевые слова: каучук, бис-амидокислота, гистерезисные потери, прочность связи, вязкость, вулканизация

Каучуки благодаря специфичности своих свойств находят широкое применение в самых различных материалах. Значение их для экономики трудно переоценить. Наиболее крупным потребителем каучуков является резиновая промышленность. В резинах это основной компонент, определяющий их свойства. Кроме резиновой промышленности каучуки 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 исследование возможности улучшения эксплуатационных свойств эластомерных композиций путем химической модификации, осуществляемой введением в состав реакционноспособных реагентов, весьма перспективно [1—3].

Целью данной работы являлось исследование свойств эластомерных композиций на ос-

нове изопренового каучука, химически модифицированных бис-амидокислотой.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы ненаполненные эластомерные композиции и промышленные смеси, предназначенные для обрешивания металлокорда, на основе изопренового каучука с различным содержанием модификатора БАК.

Амидокислота БАК получена взаимодействием ароматического диамина (N,N'-диаминодифенилметана) с малеиновым ангидридом в среде диметилформамида при 20—25 °С.

Главными проблемами рецептуростроения эластомерных композиций для шин являются: снижение гистерезисных потерь; повышение прочности связи в резинокордных системах [4].

Предъявляемым требованиям в полной мере удовлетворяют резины на основе изо-

пренового каучука (натуральный или синтетический СКИ-3).

Для определения влияния полученного модификатора на свойства эластомерных композиций и исключения влияния наполнителя исследования проводили на ненаполненной резиновой смеси на основе изопренового каучука (ИК), рецептура которой представлена ниже.

Компонент	Содержание компонента, мас. ч.
ИК.....	100,0
Стеариновая кислота.....	2,0
Оксид цинка.....	5,0
Сульфенамид Ц.....	0,8
Сера.....	3,0

Приготовление ненаполненных смесей осуществляли на лабораторных вальцах RC-WW 150/330 (фирма Rubicon) в соответствии с ГОСТ 14925—79.

В состав же наполненных рецептур входит не только эластомер и вулканизирующая группа, но и наполнители, пластификаторы, противостарители и достаточно большое количество ингредиентов специального назначения. Введение наполнителя влияет на уровень физико-механических свойств вулканизатов [2].

Исследования изменений свойств наполненных эластомерных композиций при введении синтезированного модификатора БАК проводили с использованием промышленной резиновой смеси, предназначенной для обкладки металлокордного брекера. Рецептура наполненной смеси представлена ниже.

Компонент	Содержание компонента, мас. ч.
ИК.....	100,0
Технический углерод.....	50,0
Сера.....	5,0
Сантокур DCBS.....	0,8
Сантогард PVI.....	0,4
Стеарат кобальта.....	0,6

Показатели упруго-прочностных свойств вулканизатов (условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве) определяли по ГОСТ 270—75 с использованием разрывной машины Tensometer T220 DC (фирма Alpha Technologies), твердость по Шору А — на приборе DIGI-TEST (фирма Vareiss).

Стойкость образцов к термическому старению в воздушной среде оценивали по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (72 ± 1) ч и (120 ± 1) ч для наполненных резин; в течение (72 ± 1) ч и (168 ± 1) ч для ненаполненных.

Определение плотности поперечного сшивания по методу равновесного набухания осуществляли в следующей последовательности. Для исследования готовили прямоугольные образцы вулканизатов размером $20 \times 10 \times 2$ мм, вырезанные из центральной части резиновой пластины. Образцы взвешивали на аналитических весах, затем погружали в растворитель. Выбор растворителя проводили по результатам оценки его совместимости с полимером по параметру растворимости Гильдебранда (δ). Для изопренового каучука параметр растворимости равен $16,8$ (МДж/м³)^{0,5}. В связи с тем, что для совместимости полимера и растворителя разница в значениях их параметров растворимости не должна превышать 4 (МДж/м³)^{0,5}, нами в качестве растворителя был выбран толуол с $\delta = 18,2$ (МДж/м³)^{0,5}. Через 1; 3; 6 ч и нескольких суток от начала опыта образцы вынимали из толуола, высушивали на фильтровальной бумаге и взвешивали в закрытом бюксе, а затем снова помещали для набухания. После достижения равновесного состояния образец помещали в сушильный шкаф на 24 ч при $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ для удаления растворителя и взвешивали. За результат принимали среднее значение для двух параллельных опытов [5].

Объемную долю каучука V_r в набухшем ненаполненном вулканизате рассчитывали из соотношения

$$V_r = \frac{\left(\frac{P_{\text{нач}} \cdot F}{\rho_k} \right)}{\left[\frac{P_{\text{нач}} \cdot F}{\rho_k} + \frac{(P_{\text{наб}} - P_{\text{выс}})}{\rho_p} \right]}, \text{ м}^3/\text{моль},$$

где $P_{\text{нач}}$ — начальная масса образца, кг; F — массовая доля каучука в вулканизате; $P_{\text{наб}}$ — масса набухшего образца, кг; $P_{\text{выс}}$ — масса высушенного после набухания образца, кг;

ρ_k , ρ_p — плотности каучука и растворителя (толуола) соответственно, кг/м³.

Среднюю молекулярную массу M_c отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, определяли по уравнению Флори—Ренера:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_r + \chi \cdot V_r^2 + \ln(1 - V_r)}{\rho_k \cdot V_0 \cdot (V_r^{1/3} - 0,5 \cdot V_r)},$$

где V_0 — молярный объем растворителя, м³/моль; χ — константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие полимер—растворитель. Величину χ для каждого образца вычисляли по формуле Крауса, предлагающей линейную зависимость между χ и V_r :

$$\chi = 0,37 + 0,52 \cdot V_r$$

Плотность поперечного сшивания ν определяли по выражению

$$\nu = \frac{\rho_k}{M_c}, \text{ моль/м}^3.$$

ИК-спектроскопические исследования всех образцов вулканизатов, содержащих модифицирующий компонент БАК, проводили на спектрометре с Фурье-преобразователем NEXUS E.A.P. (фирма Thermo Nicolet). Полученные спектры были обработаны с помощью программы OMNIC.

Определение прочности связи в системе резина—металлокорд проводили по Н-методу (ГОСТ 14863—69), заключающемуся в выдергивании на разрывной машине нити корда из резинового образца, имеющего форму буквы «Н». Образцы изготавливали в специальной пресс-форме. Для проведения испытаний при повышенных температурах образцы выдерживали при 100 °С в течении 40 мин в термошкафу, после чего их подвергали испытаниям на разрывной машине. Стойкость резинокордной системы к солевому старению определяли кипячением резинокордных образцов в 5%-ном растворе NaCl в течение 6 ч.

Паровоздушное старение образцов проводили в эксикаторе с водой при 90 °С в течение 120 ч.

Проведение испытаний резин, методы обработки результатов измерений и оценка погрешности результатов измерений проводились по ГОСТ 269—66.

Исследования резиновых смесей включали определение вязкости на вискозиметре Муни (табл. 1).

Как видно из табл. 1, при введении модификатора БАК в резиновую смесь вязкость по Муни увеличивается. Возможно, это обусловлено высокой полярностью модифицирующей добавки [6, 7].

Специфику переработки каучуков и резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства, проявляющиеся в развитии высокоэластичных деформаций [8]. Поэтому для определения особенностей процесса переработки резиновых смесей недостаточно определение вязкости по Муни. Требуется определение релаксационных показателей. Их определение проводили на вискозиметре MV2000, который в течение минуты после остановки ротора фиксировал зависимость вращающего момента от времени.

В табл. 2 представлены результаты определения коэффициента релаксации резиновых смесей, содержащих имидосодержащий модификатор. Результаты исследований показывают, что коэффициент релаксации резиновых смесей на основе изопреновых каучуков при введении БАК снижается по сравнению с немодифицированными смесями, что, в свою очередь, облегчает перерабатываемость резиновых смесей [9].

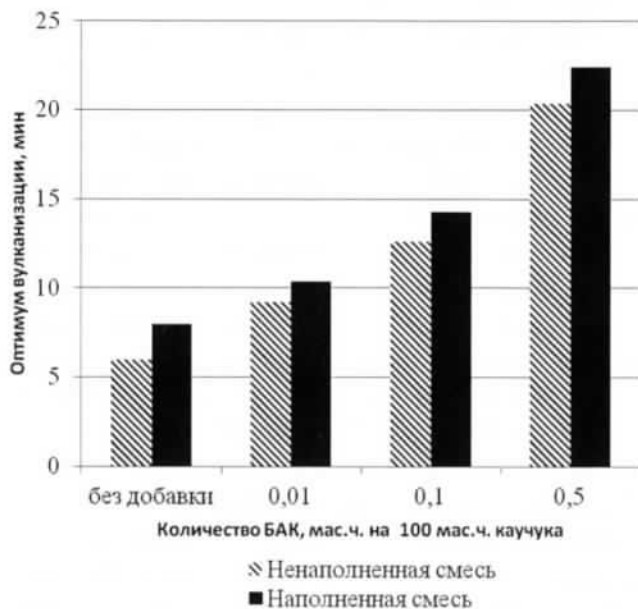
Сущность процесса вулканизации заключается в химической сшивке макромолекул каучуков поперечными связями различной природы. Природа связи между макромолекулами зависит от веществ, формирующих ее. Поэтому при введении в композицию

1. Вязкость по Муни резиновых смесей

Тип резиновой смеси	Вязкость по Муни, усл. ед.			
	Без добавки	При добавлении БАК, мас. ч., на 100 мас. ч. каучука		
		0,01	0,1	0,5
Ненаполненная	18,1	18,3	19,6	21,3
Наполненная	17,4	17,8	18,9	20,1

2. Коэффициент релаксации резиновых смесей

Тип резиновой смеси	Коэффициент релаксации резиновых смесей, %			
	Без добавки	При добавлении БАК, мас. ч., на 100 мас. ч. каучука		
		0,01	0,1	0,5
Ненаполненная	79,0	76,2	72,4	68,1
Наполненная	74,4	72,1	69,9	65,3



Время достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций

модифицирующего реагента БАК, фрагментирующего полимерную систему, необходимо учитывать его влияние на процесс вулканизации [10].

Результаты исследований ненаполненных и наполненных композиций на основе изопренового каучука, содержащих синтезированный модификатор БАК, приведены на рисунке.

Как видно из рисунка, время достижения оптимальной степени вулканизации увеличивается по мере возрастания концентрации модификатора в эластомерных композициях.

Механические свойства резин обусловлены их высокой эластичностью и релаксационными свойствами. Для оценки влияния вводимого модификатора на упруго-прочностные свойства образцов вулканизатов определяли их условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве (табл. 3).

Анализ данных табл. 3 свидетельствует о том, что введение модификатора БАК в ко-

3. Упруго-прочностные показатели вулканизатов

Количество модификатора БАК, мас. ч., на 100 мас. ч. каучука	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
<i>Ненаполненная смесь</i>		
Без добавки	23,5	820
0,01	23,6	820
0,1	24,2	825
0,5	25,4	840
<i>Наполненная смесь</i>		
Без добавки	19,6	580
0,01	19,6	580
0,1	20,5	585
0,5	21,8	595

личествах менее 0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука незначительно влияет на упруго-прочностные свойства резиновых смесей.

Данные по изменению упруго-прочностных свойств резин после теплового старения приведены в табл. 4. Как видно из табл. 4, лучшие показатели по изменению механических свойств резин после теплового старения получены при максимальном содержании БАК, равном 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Это связано с содержанием амидогрупп в модификаторе, обуславливающих ингибирующий эффект БАК на реакции окисления макромолекул эластомера.

Структура пространственной сетки в системе эластомера оказывает существенное влияние на прочность и эластичность вулканизатов, а также определяет стойкость резин к термическому и термоокислительному воздействию. Одной из основных характеристик образующейся пространственной сетки является плотность поперечного сшивания, связанная с образованием поперечных связей различной энергии [11]. Результаты исследования влияния вводимого модификатора адгезии БАК на характеристики вулканизационной сетки эластомерных композиций представлены в табл. 5.

4. Изменение упруго-прочностных свойств вулканизатов после теплового старения

Количество модификатора БАК, мас. ч., на 100 мас. ч. каучука	Изменение условной прочности при растяжении, %, после теплового старения в течение, ч		Изменение относительного удлинения при разрыве, %, после теплового старения в течение, ч	
	72	120	72	120
<i>Ненаполненная смесь</i>				
Без добавки	-21,2	-38,4	-7,6	-16,1
0,01	-21,1	-38,2	-7,2	-15,9
0,1	-20,4	-36,3	-6,7	-14,8
0,5	-19,6	-35,7	-6,3	-13,2
<i>Наполненная смесь</i>				
Без добавки	-36,7	-53,1	-18,3	-25,8
0,01	-35,9	-53,0	-18,2	-25,6
0,1	-34,2	-52,4	-17,4	-24,8
0,5	-33,5	-51,7	-16,5	-22,3

5. Характеристика вулканизационной сетки ненаполненных эластомерных композиций

Количество модификатора БАК, мас. ч., на 100 мас. ч. каучука	Характеристика вулканизационной сетки					
	до старения		после старения в течение, ч			
	M_c , г/моль	$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³	72		120	
	M_c , г/моль	$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³	M_c , г/моль	$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³	M_c , г/моль	$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³
<i>Ненаполненная смесь</i>						
Без добавки	17428	5,34	14862	6,18	14622	6,23
0,01	16826	5,40	14746	6,04	15426	6,17
0,1	16874	5,54	14853	5,98	15304	6,12
0,5	16957	5,69	15136	5,86	15248	6,14
<i>Наполненная смесь</i>						
Без добавки	18843	5,65	16384	5,63	19211	5,27
0,01	17628	5,13	18264	3,98	20675	3,23
0,1	17867	5,24	18653	3,56	21003	3,09
0,5	17951	5,38	18736	3,47	22771	2,84

Примечание. ν — плотность поперечного сшивания.

6. Результаты исследования прочности связи системы резина—металлокорд*

Количество модификатора БАК, мас. ч., на 100 мас. ч. каучука	Ненаполненная смесь				Наполненная смесь			
	при н. у.	Прочность, МПа		Степень покрытия резиной текстильного корда, %	при н. у.	Прочность, МПа		Степень покрытия резиной текстильного корда, %
		после термообработки при 120 °С в течение 30 мин	после паровоздушного старения при 90 °С в течение 120 ч			после термообработки при 120 °С в течение 30 мин	после паровоздушного старения при 90 °С в течение 120 ч	
Без добавки	163	142	83	95	167	149	84	95
0,01	174	163	92	95	171	160	89	95
0,1	180	169	96	95	179	164	93	95
0,5	192	179	107	95	184	176	98	95

* ГОСТ 14863—69 (Н-метод).

Анализ данных табл. 5 показал, что введение модификатора БАК в состав резиновых смесей приводит к увеличению плотности поперечного сшивания макромолекул эластомера, что свидетельствует об участии модификатора в процессе образования сетчатой структуры вулканизата.

Полученные данные о прочности связи на границе раздела системы резина—металлокорд представлены в табл. 6.

Выводы

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что введение синтезированной

бис-амидокислоты (БАК) в резиновые смеси приводит к увеличению прочности связи в системе резина—металлокорд не только при нормальных условиях, но и при повышенных температурах, а также после старения образцов в паровоздушной среде, что обусловлено, по-видимому, формированием в структуре полимерной матрицы более плотной пространственной сетки в присутствии реакционно-способного модифицирующего реагента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шутилин Ю.Ф. Физикохимия полимеров. Воронеж: Воронеж. Гос. ун-т, 2012. 838 с.
2. Кербер М.Л. и др. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы: Учеб. пособие для вузов: 2-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2019. 316 с.
3. Progress in Adhesion and Adhesives / Ed. by K. L. Mittal. Scrivener Publishing, 2018. V. 3. 431 p.
4. Алехин А.К., Люсова Л.Р., Наумова Ю.А., Котова С.В., Монахова Т.В. Повышение адгезионных свойств клеев на основе смеси бутадиен-нитрильного и хлоркаучуков с хелатами металлов // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 6. С. 2—8.
5. Наумова Ю.А., Люсова Л.Р., Струмицкая Д.А., Карпова С.Г., Попов А.А., Глухов А.И. О роли создателя в формировании релаксационных переходов в смесях бутадиен-нитрильный каучук/хлорированный полиизопрен, применяемых в эластомерных адгезионных композициях // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 9. С. 2—9.
6. Каюшников С.Н., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Вишневецкий К.В. Свойства модельных резиновых смесей с различными активаторами вулканизации // Труды БГТУ. 2014. № 4. С. 35—39.
7. Технология резины: рецептуростроение и испытания: пер. с англ. / Под ред. В.А. Шершенева. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
8. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
9. Прокопчук Н.Р., Каюшников С.Н., Вишневецкий К.В. Технологически активные добавки в составе эластомерных композиций (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 3. С. 6—23.
10. Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Вишневецкий К.В., Каюшников С.Н. Применение композиционного активатора в шинных резинах // Тезисы докл. XX Междунар. науч.-практ. конф. «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». М.: НИИШП, 2015. С. 108—109.
11. Каюшников С.Н., Прокопчук Н.Р., Вишневецкий К.В. Особенности свойств шинных резин с композиционным активатором вулканизации // Тезисы докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Поликомтриб-2015». Гомель: ИММС НАНБ, 2015. С. 51.

ВНИМАНИЕ!

В связи с участвовавшими случаями распространения контрафактной продукции и невыполнения договорных обязательств со стороны некоторых подписных агентств убедительная просьба оформлять подписку только в рекомендуемых агентствах (список агентств приведен ниже). Также напоминаем, что все журналы, выпускаемые ООО «Наука и технологии», снабжены голограммой на первой стороне обложки. При отсутствии голограммы просьба незамедлительно сообщать об этом в издательство по тел. (495)223-09-10 или e-mail: market@nait.ru.

Рекомендуемые подписные агентства:

ООО «УРАЛ-ПРЕСС», ООО «АГЕНТСТВО «КНИГА-СЕРВИС», ООО «ИНФОРМ-НАУКА».