

МОДИФИКАЦИЯ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА НОВЫМ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ ОЛИГОМЕРОМ

К.В. Вишнеvский, А.В. Касперович, Э.Т. Крутько

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь; ela_krutko@mail.ru

Многочисленные исследования в области получения резин, пластических масс, лаков, клеев, герметиков, многих других полимерных материалов свидетельствуют о возможности улучшения их эксплуатационных свойств путем малых добавок в полимер-олигомерные системы реакционноспособных низкомолекулярных, олигомерных и полимерных соединений. В этой связи представляло интерес изучить возможность использования в качестве модификатора бутадиенстирольного каучука (марка СК(М)С-30 АРКМ-15) полифункционального олигомерного соединения — бициклического производного олигоаминофенилена (ОАФ). Синтез ОАФ осуществляли высокотемпературной конденсацией пара-фенилендиамина с последующим ацилированием аминогруппы ангидридом бицикло (2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (АБОК), который синтезировали по реакции Дильса-Альдера путем взаимодействия циклопентадиена с малеиновым ангидридом.

Синтезированный полифункциональный олигомер, содержащий в молекуле amino-, амидо- карбоксильные группы и бициклический фрагмент с двойной связью, обладает парамагнитными свойствами (концентрация неспаренных спинов составляет $4\text{--}8 \times 10^{18}$ спин/г). В процессе циклодегидратации амидокислотные фрагменты олигомерных олигоаминофениленов легко превращаются в имидные, которые устойчивы при нагревании на воздухе до 350 °С.

Исследования физико-механических показателей резин до и после старения проводили в соответствии с ГОСТ 270-85 (режим вулканизации: температура 143 °С, время вулканизации 20 мин). Содержание полифункционального олигомера в эластомерной композиции бутадиенстирольного каучука составляло 1,5 мас.%, в качестве образца сравнения использовались резины, содержащие используемый в настоящее время в резинотехнической промышленности стабилизатор в том же количестве.

Исследование прочностных показателей и твердости резин, модифицированных синтезированным продуктом, показало, что значения физико-механических показателей всех резин находились на одном уровне. Тепловое старение проводили в воздушном термостате при следующих режимах: 70 °С — 120 часов; 100 °С — 72 часа. При такой рецептуре коэффициент старения образцов по условной прочности при растяжении составил — 0,82, а коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве — 0,70, что превышает по эффективности применяемый в промышленности стабили-

затор, у которого эти показатели, соответственно, составляют 0,80 и 0,59.

Таким образом, сравнение физико-механических свойств полученных образцов вулканизатов с новыми полифункциональными олигомерными добавками и в присутствии применяемого в настоящее время стабилизатора, (прочность при разрыве, относительное удлинение, твердость) до и после термостарения показало, что циклоалифатические производные олигоаминофенилена более эффективны.

Механизм упрочняющего действия полифункционального олигомерного производного олигоаминофенилена с бициклогептеновыми фрагментами, содержащими двойную связь в цикле, карбоксильные и аминогруппы, введенного в состав бутадиенстирольного каучука, заключается в том, что нанодисперсные частицы модифицирующего олигомера, введенного в состав резин, выполняют функцию антиоксиданта нецепного механизма действия благодаря перераспределению электронной плотности между атомами цепей макромолекул бутадиенстирольного каучука, обуславливая уменьшение вероятности разрушения α CH_2 -связи макромолекул, в наибольшей мере подверженной разрушению под действием кислорода воздуха.

Таким образом, разработанные смеси бутадиенстирольного каучука и реакционно-способного полифункционального олигомера (олигоаминофенилена с бициклическими фрагментами, содержащими двойную связь в цикле, способную к сополимеризации с непредельными фрагментами макромолекулярных цепей бутадиенстирольного каучука) обеспечивают достижение комплексного фрагментирующего эффекта, проявляющегося в:

- повышении параметров деформационно-прочностных характеристик эластомерных композиций;
- увеличении их стойкости к термоокислительному старению;

Кроме того, под воздействием повышенных температур в процессе переработки эластомерных композиций при формовании резинотехнических изделий возможно протекание ретродиенового синтеза бициклогептенового фрагмента олигоаминофенилена с выделением высокорекционноспособного циклопентадиена, что может приводить к формированию дополнительных межцепных сшивок в системе эластомер-олигомерный полифункциональный модификатор, упрочняя материал формируемых изделий.