

Э. Т. Крутько, профессор; Е. И. Щербина, профессор; Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник;
Н. Р. Прокопчук, профессор, член-кор. НАН Беларуси; С. А. Гугович, мл. науч. сотрудник

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ НА ПРОЦЕСС ВУЛКАНИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

A study has been carried out utilization epoxy resins for modified rubber.

Развитие многих отраслей современной техники предъявляет все более высокие требования к термическим, прочностным, химическим свойствам полимерных материалов, в том числе и эластомерных, которые незаменимы в практическом использовании. Регулирование эксплуатационных свойств эластомеров возможно различными путями: как варьированием химического строения каучуков, так и путем изменения рецептур, а также с помощью химического модифицирования эластомерных композиций различными реакционноспособными полифункциональными соединениями.

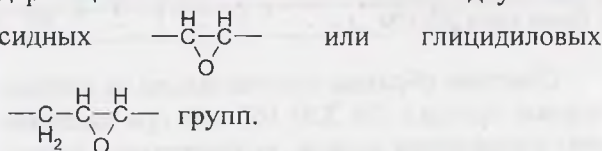
Под модификацией высокомолекулярных соединений понимают направленное изменение их физических, механических или химических свойств в результате полимераналогичных превращений, макромолекулярных реакций, введения в полимеры функциональных групп путем химической обработки низкомолекулярными соединениями, а также традиционный метод модификации каучуков — химическую обработку товарного каучука. Наиболее доступным и экономически целесообразным способом является модификация каучуков на стадии переработки.

По мнению большинства исследователей, образование химических и молекулярных связей в наполненной эластомерной матрице при взаимодействии модифицированного каучука с наполнителем, субстратом или участие в образовании дополнительных вулканизационных связей является главной закономерностью модификации, обуславливающей улучшение физико-механических и адгезионных свойств резин [1].

В этой связи представляет интерес проведение работы по получению эластомерных композиций путем использования в качестве модифицирующих добавок олигомеров на основе эпоксидной смолы.

Эпоксидирование каучуков привлекает внимание исследователей как сравнительно простой метод введения полярной группы в полимерную матрицу. Хотя эпоксидирование полидиенов в настоящее время является достаточно хорошо изученной реакцией, специфическая структура хлоропренового каучука накладывает на процесс модификации ряд особенностей и требует детального изучения.

Эпоксидные смолы — это олигомеры, содержащие в своем составе не менее двух эпоксидных



Для эпоксидных смол характерны все реакции эпоксидных соединений [2]: с аминами, кислотами и их ангидридами, фенолформальдегидными смолами, полисульфидами, изоцианатами и др.

Высокая реакционная способность эпоксидных смол использована нами при создании резин на основе хлоропреновых каучуков.

Для исследований была взята эпоксидная смола марки ЭД-20, характеристика которой приведена в табл. 1, и стандартные эластомерные композиции на основе хлоропренового каучука марки байпрен-611 (табл. 2, 3).

Таблица 1

Характеристика эпоксидной смолы ЭД-20

Показатель	Значение
Структурная формула	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4- \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\left[\text{O}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{OH})-\text{C}(\text{H}_2)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n \text{O}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{O})-\text{CH}_2$
Молекулярная масса	470
Эпоксидное число, %	20
Температура плавления, °С	Вязкая жидкость

Таблица 2
Рецептуры ненаполненных образцов

Наименование ингредиентов	Образцы				
	1	2	3	4	5
Каучук – байпреп-611	100	100	100	100	100
Оксид цинка	5	5	5	5	5
Оксид магния	4	4	4	4	4
Стеариновая кислота	2	2	2	2	2
Эпоксидная смола ЭД-20	–	0,5	1	1,5	2,0

Таблица 3
Рецептуры наполненных образцов

Наименование ингредиентов	Образцы		
	6	7	8
Каучук – байпреп-611	100	100	100
Оксид цинка	5	5	5
Оксид магния	4	4	4
Стеариновая кислота	2	2	2
Эпоксидная смола ЭД-20	1	1	1
Технический углерод П-324	50	–	–
Технический углерод К-354	–	50	–
Белая сажа БС-100	–	–	50

Опытные образцы изготавливали на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков, вулканизацию проводили в гидравлических прессах при температуре $143 \pm 2^\circ\text{C}$. Образцы № 6', 7', 8' изготовлены по рецептурам образцов № 6, 7, 8 соответственно, только способ введения эпоксидной смолы в композицию был разным. В образцах № 6, 7, 8 эпоксидную смолу вводили в каучук, а в образцах № 6', 7', 8' – на наполнителе.

В табл. 4 и 5 приведены основные физико-механические свойства образцов.

Зависимость изменения свойств резин от количества содержания эпоксидной смолы в их составе (образцы № 2–5) свидетельствует о том, что повышение содержания эпоксид-

ных групп вызывает увеличение физико-механических показателей опытных резин. Вероятно, с одной стороны, происходит совулканизация путем взаимодействия подвижного хлора с эпоксигруппами, а с другой стороны – реакция полимеризации внутри самой смолы.

Так как в эластомерных композициях всегда присутствует наполнитель, содержание которого в смеси иногда даже превышает содержание полимера, представляет интерес изучить модифицирующее действие эпоксидной смолы в наполненных композициях.

Более существенное действие на эффективность эпоксидных смол оказывают тип наполнителя в смеси. Результаты, приведенные в табл. 5 (образцы № 6'–8'), показывают, что наибольшая степень повышения прочности резин достигается при наполнении эластомерных композиций печным техническим углеродом. Технический углерод марки К-354, содержащий на поверхности карбоксильные группы, вызывает дезактивацию эпоксидной смолы. Аналогичные данные получены в эластомерных композициях, наполненных белой сажой, которая может вызывать дезактивацию эпоксидной смолы вследствие ее взаимодействия с силанольными группами. При этом предварительная обработка поверхности наполнителя эпоксидной смолой (образцы № 6'–8') не влияет на физико-механические показатели.

Таким образом, показана целесообразность применения эпоксидной смолы в эластомерных композициях, наполненных техническим углеродом или белой сажой. Наиболее высокие показатели могут быть получены при наполнении модифицированных смесей техническим углеродом с нейтральной поверхностью (например, технический углерод марки П-324).

Таблица 4
Физико-механические свойства резин на основе байпреп-611, модифицированных эпоксидной смолой ЭД-20, введенной в каучук

Показатели	Образцы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Напряжение при 300% удлинении, МПа	11,7	11,9	12,1	12,4	12,9	13,4	18,7	12,8
Условная прочность при растяжении, МПа	24,0	26,8	29,6	33,9	41,6	33,2	40,7	25,6
Относительное удлинение после разрыва, %	830	820	810	800	790	180	180	750
Сопротивление раздиру, кН/м	–	–	–	–	–	70	86	31
Твердость по Шору А, усл. ед.	30	31	32	33	34	64	63	60
Эластичность, %	46	48	49	49	49	60	58	53
Сопротивление многократному растяжению при 200% удлинении, тыс. циклов	–	–	–	–	–	45	46	42

Таблица 5

**Физико-механические свойства резин
на основе байпрен-611,
модифицированных эпоксидной смолой
ЭД-20, введенной на наполнителе**

Показатели	Образцы		
	6'	7'	8'
Напряжение при 300% удлинении, МПа	14,7	19,2	12,9
Условная прочность при растяжении, МПа	33,0	40,0	25,3
Относительное удлинение после разрыва, %	185	180	730
Сопротивление раздиру, кН/м	72	85	30
Твердость по Шору А, усл. ед.	64	64	50
Эластичность, %	60	56	50
Сопротивление многократному растяжению при 200% удлинении, тыс. циклов	51	52	27

На основании полученных результатов можно разработать принципы рецептуростроения, соблюдение которых обеспечит максимальную эффективность эпоксидных смол. Например, эффективнее использовать в составе эластомерных композиций вместо наполнителей, содержащих на поверхности активные функциональные группы, нейтральные; кислые типы технического углерода лучше заменить на печные, кремнеземы с гидрофильной поверхностью – на гидрофобные.

Литература

1. Тугорский И. А., Потапов Е. Э., Шварц А. Г. Химическая модификация эластомеров. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
2. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы: Пер. с англ. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 963 с.