

Э. Т. Крутько, профессор; Е. И. Щербина, профессор;
Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник; С. А. Гугович, мл. науч. сотрудник

НОВЫЙ МОДИФИКАТОР ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

The article dwells upon the new modifier of resins. Process of vulcanization isoprene rubber by means of meta-phenylenbismaleinimide and meta-phenylenbismaleinamidoacid has been studied. Thermo-mechanical properties of obtained isoprene rubbers is determinated.

Известно использование производных малеимида в качестве сшивающих агентов в процессе высокотемпературной вулканизации различных каучуков. В работах [1–3] экспериментально установлено, что с повышением температуры вулканизации при одинаковой продолжительности прогрева смеси эффективность структурирования каучуков бисмалеинимидами возрастает. При совместном введении с серой и ускорителями эти соединения образуют термостойкие поперечные связи, обуславливающие снижение реверсии сшивания в процессе вулканизации при повышенных температурах (180°C и выше) [4].

В связи с этим представляло интерес изучить особенности процесса вулканизации синтетического каучука изопренового (СКИ-3) серой совместно с *m*-фениленбисмалеинимидом (МФБМИ) и *N,N'*-*m*-фениленбисамидокислотой (МФБМК), которые являются полифункциональными модифицирующими компонентами при обычной температуре вулканизации (153°C), а также установить влияние этих соединений на технические характеристики резин.

Изучение влияния МФБМИ и МФБМК на вулканизационные свойства резин было проведено на реометре фирмы «Монсанто» в одних и тех же условиях. Результаты, представленные на рис. 1, совпадают с данными, полученными ранее по методу ДСК [2].

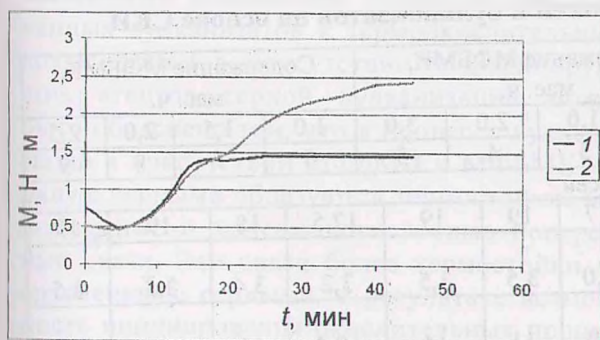


Рис. 1. Кинетика вулканизации серой (1) и серой с МФБМИ и МФБМК (2) ненаполненных смесей на основе СКИ-3 при 153°C (M – момент сопротивления деформированию)

Состав вулканизирующей группы (мас. ч.): сера – 2,1; МФБМИ или МФБМК – 1,5; сульфенамид азометинового ряда – 0,8.

Обработка вулканизатов (полученных при 153°C в течение 30 мин) тиоламинами, приводящая к деструкции поли- и дисульфидных поперечных связей, показала, что при вулканизации СКИ-3 серой, содержащей как МФБМИ, так и МФБМК, повышается общая концентрация поперечных связей, причем в случае введения МФБМК она несколько выше, чем для МФБМИ. При этом концентрация поли- и дисульфидных связей изменяется незначительно (рис. 2). Следует отметить, что при этом фиксируются новые связи, отсутствующие в серных вулканизатах без МФБМИ и МФБМК, которые не разрушаются тиоламинами. Вероятно, их можно отнести к малеимидным и малеамидокислотным связям, образующимся при участии молекул МФБМИ и МФБМК. Можно предположить, что вероятность формирования других связей, также не разрушающихся тиоламинами (моносульфидных и углерод-углеродных), практически исключается в связи с тем, что при введении молекул МФБМИ и МФБМК общая концентрация ди- и полисульфидных связей существенно не изменяется, а исходный *cis*-1,4-изопреновый каучук не склонен к сшиванию.

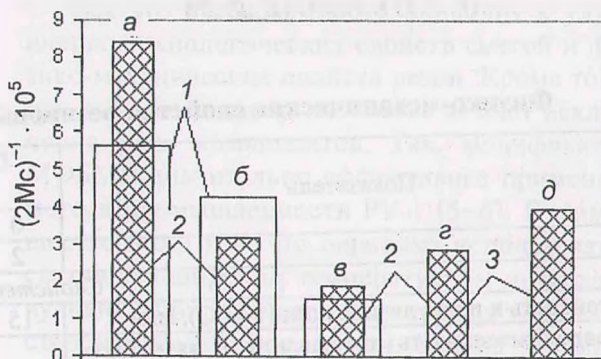


Рис. 2. Концентрация связей $1/(2Mc)$ общая (а), полисульфидных (б), дисульфидных (в), малеимидных связей при модификации МФБМИ (г) и МФБМК (д) в ненаполненных вулканизатах СКИ-3, содержащих серу (1), серу с МФБМИ (2) и серу с МФБМК (3) (состав вулканизирующей группы тот же, что и для рис. 1)

По этой причине можно полагать, что при температуре вулканизации 153°C в эластомерной матрице наряду с серными поперечными связями образуется значительное количество малеимидных и малеимидокислотных связей.

При исследовании наполненных композиций на основе СКИ-3 характер изменения кинетических кривых вулканизации при введении МФБМИ и МФБМК (рис. 3) остается тем же: на ранней стадии процесс сшивания олигомерных молекул каучука замедляется, а общий эффект структурирования системы вблизи оптимума вулканизации возрастает. При этом в оптимальных для серных смесей (в отсутствие МФБМИ и МФБМК) условиях как при высокотемпературной (183°C, 3 мин), так и при обычной (153°C, 16 мин) вулканизации достигается примерно одинаковое увеличение степени вулканизации системы, оцениваемое по значению момента сопротивления деформированию при применении МФБМИ и МФБМК, причем в последнем случае оно несколько выше.

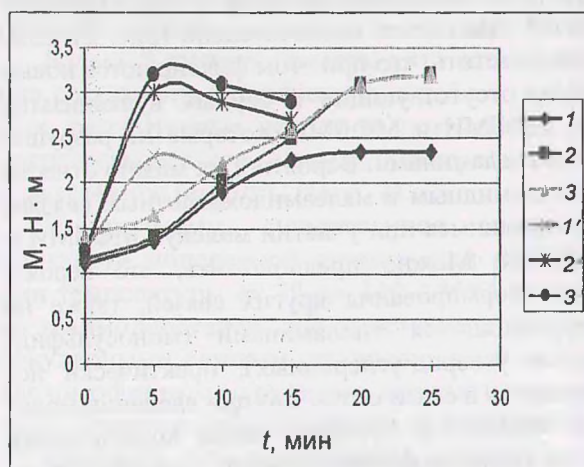


Рис. 3. Кинетика вулканизации серой (1, 1'), серой с МФБМИ (2, 2'), серой с МФБМК (3, 3') наполненных смесей на основе СКИ-3 при 153°C (1, 2, 3) и 183°C (1', 2', 3')

ΔM — разность между максимальным и минимальным значениями крутящего момента, пропорциональная максимальной степени вулканизации; 90% ΔM — оптимум вулканизации; M_c — момент сопротивления деформированию.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что введение в резиновые смеси МФБМИ и МФБМК вместе с серой и сульфенамидным ускорителем позволяет проводить структурирование в системе более эффективно, чем без МФБМК и МФБМИ.

Использование для структурирования каучука СКИ-3 совместно с серой (0–3 мас. ч.) МФБМИ и МФБМК при 153 и 183°C существенно влияет и на технические свойства резин. Состав вулканизирующей группы: сера (1,8 мас. ч.), сульфенамид Ц (0,6 мас. ч.), альтакс (0,2 мас. ч.), МФБМИ и МФБМК (0–3 мас. ч.).

Из таблицы видно, что при наличии МФБМИ и МФБМК в резиновой смеси, включающей серу и ускоритель, повышается стойкость композиций к подвулканизации, что позволяет сократить, а в ряде случаев исключить из рецептуры резин специально вводимые ингибиторы подвулканизации, например N-нитрозо-дифениламин. МФБМИ и МФБМК увеличивают продолжительность пребывания смеси в вязкотекучем состоянии (τ_2) при температуре вулканизации.

С повышением концентрации МФБМИ до 2–3 мас. ч., а МФБМК до 1–2 мас. ч. наблюдается оптимум времени подвулканизации и физико-механических свойств смесей и вулканизатов из СКИ-3.

Улучшение реологических свойств разработанных смесей обеспечивает возможность лучшего затекания резиновой смеси.

Таблица
Физико-механические свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе СКИ

Показатель	Содержание МФБМИ, мас. ч.				Содержание МФБМК, мас. ч.			
	0	1,0	2,0	3,0	1,0	1,5	2,0	2,5
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Свойства смесей</i>								
Стойкость к подвулканизации (130°C), мин	15	17	19	19	17,5	18	19	19
Продолжительность пребывания в вязкотекучем состоянии (153°C), мин	2,8	3,0	3,5	3,5	3,2	3,4	3,5	3,5
Время достижения оптимума вулканизации (153°C), мин	9	10	11	14	10,5	11	14,5	14,5
Крутящий момент, пропорциональный максимальной степени вулканизации (153°C), Н·м	2,3	2,4	2,8	3,1	2,6	2,8	3,1	3,1
<i>Свойства вулканизатов *</i>								
Напряжение при удлинении 300%, МПа	9,0	9,6	10,8	11,8	10,1	11,9	12	12
Прочность при растяжении, Мпа	26	26,2	26,9	27	26,4	26,5	26,9	27

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Относительное удлинение при разрыве, %	615	595	568	561	590	568	560	560
Относительный гистерезис К/Е при 20°C	0,31	0,30	0,29	0,28	0,30	0,29	0,29	0,29
при 100°C	0,24	0,23	0,22	0,22	0,24	0,22	0,21	0,21
Коэффициент термического старения при 100°C в течение 74 ч по прочности при растяжении	0,22	0,26	0,31	0,33	0,25	0,28	0,31	0,31
Усталостная выносливость, тыс. циклов	800	1020	1200	1300	1030	1150	1320	1320

* Продолжительность вулканизации 9 мин при 153°C.

Максимальная степень вулканизации смесей, а также время достижения оптимума вулканизации при введении МФБМИ и особенно МФБМК в смеси возрастают. Следует отметить, что в оптимальных для серных смесей условиях вулканизации (153°C, 9 мин) модуль резин с 1–3 мас. ч. МФБМИ и 1,5–2,5 мас. ч. МФБМК выше, чем у образцов олигомерных композиций без добавок полифункциональных компонентов.

Напряжение при удлинении 300% вулканизатов с МФБМИ и МФБМК повышается с увеличением их концентрации в вулканизирующих смесях до определенного предела. При этом прочность при растяжении существенно не изменяется, а относительное удлинение при разрыве при введении МФБМК снижается, причем в большей степени.

Из смесей, содержащих активные модифицирующие компоненты МФБМИ и МФБМК, при увеличении их количества формируются более стойкие к термоокислительному воздействию в ненапряженном (при старении) и напряженном (ползучесть под нагрузкой) состоянии резины. Те же закономерности сохраняются и в условиях многократного знакопеременного изгиба при 100°C.

Время до разрушения материала в этих условиях с увеличением возрастает содержания МФБМИ и МФБМК возрастает.

Явление повышения стойкости исследованных вулканизатов к термоокислительным воздействиям в присутствии модифицирующих агентов серной вулканизации может быть объяснено тем, что в процессе вулканизации в присутствии МФБМИ и МФБМК наряду с серными образуются термостойкие малеимидные и малеамидокислотные поперечные связи. Эти связи более термостойки по сравнению с серными, в результате возможность инициирования окислительных процессов при распаде поперечных связей снижается. К тому же не исключено, что МФБМИ и МФБМК могут являться ингибиторами окислительных процессов.

Например, проведенные ИК-спектроскопические исследования показали, что период до начала появления карбонильных и гидроксильных групп в окисляемых образцах, не содержащих добавок МФБМИ и МФБМК, менее продолжителен, чем в их присутствии (100°C).

Обнаруженное повышение стойкости резин к термоокислительным воздействиям в присутствии стабилизирующих добавок (модифицирующих реагентов) позволяет в ряде случаев отказаться от введения в состав резин стабилизаторов.

Регулирование состава смесей вулканизатов при сшивании каучука СКИ-3 серой с добавками имидосодержащих компонентов МФБМИ и МФБМК позволит в перспективе обеспечить возможность дальнейшего увеличения прочности резины.

Таким образом, МФБМИ и МФБМК являются агентами полифункционального действия: взаимодействуя с низкомолекулярными добавками, МФБМИ и МФБМК замедляют процессы подвулканизации и на ранних стадиях вулканизации, образуя малеимидосвязи и малеамидные поперечные связи между молекулами эластомера в оптимуме при обычной (153°C) температуре вулканизации.

Все это в совокупности приводит к улучшению технологических свойств смесей и физико-механических свойств резин. Кроме того, при этом упрощается их состав за счет исключения ряда компонентов. Так, модификатор МФБМИ значительно эффективнее применяемого в промышленности РУ-1 [5–6]. Преимущество его в том, что он может использоваться в более широком температурном интервале вулканизации, значительно улучшая упругогистерезисные свойства резин. Замена МФБМИ на МФБМК приведет к еще большей эффективности процесса получения резин, поскольку содержит дополнительно реакционноспособные карбоксильные и амидные группы, к тому же МФБМК значительно дешевле МФБМИ, так как является его промежуточным продуктом при синтезе [1].

Литература

Таким образом, в составе резиновых смесей имидосодержащие соединения являются ингредиентами полифункционального действия, влияют на структурно-химические превращения эластомерной матрицы, ускоряют процесс серной вулканизации, улучшают распределение наполнителей.

Введение 0,2–1,5 мас. ч. имидосодержащих соединений в состав резиновых смесей на основе каучуков общего назначения приводит к повышению прочностных, усталостных характеристик вулканизатов, их тепло-, озono-, износостойкости и теплового старения.

В тоже время эффективность имидосодержащих соединений в значительной степени определяется типом каучука, вулканизирующего агента и наполнителя, входящих в состав резин [7].

Поэтому при составлении рецептур резин, содержащих имидосодержащие соединения, необходимо учитывать возможность их деактивации ингредиентами и необходимость корректировки концентраций вулканизирующей группы с целью достижения удовлетворительных технологических свойств модифицированных резиновых смесей.

Производственные испытания резиновых смесей, содержащих имидоолигомерные соединения, подтвердили целесообразность их использования для улучшения технологических свойств и снижения себестоимости резиновых изделий.

Данная работа выполнена при поддержке и содействии Республиканского фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь грант (X-05-153) от 15.03.2005 г.

1. А. П. Солнцев, И. И. Майстров, Э. Т. Крутько и др. Синтез N,N'-бис-имидов ненасыщенных циклоалифатических дикарбоновых кислот // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. – 1974. – № 1. – С. 98–100.

2. Крутько Э. Т., Щербина Е. И., Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Применение имидосодержащих добавок – отходов производства при вулканизации хлоропеновых каучуков // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: Материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Минск, БГТУ. – 2004. – С. 437–439.

3. Глоба А. И. Особенности твердофазной дегидроциклизации ароматических полиамидокислот // Новые материалы и технологии их обработки: V Республиканская студенческая науч.-техн. конф. – Минск, БНТУ. – 2004. – С. 137–138.

4. Towney P. O. e. a. Modifier of resins // J. Appl. Pol. Sci. – 1964. – V. 8. – № 5. – P. 2281–2298.

5. Алексеева И. К. и др. Пути модификации эластомеров с целью повышения качества резиновых изделий и эффективности производства // Производство резинотехнических изделий: Тез. докл. Всесоюзной науч.-техн. конф. – Ярославль. – 1979. – С. 32.

6. Крутько Э. Т., Долинская Р. М., Щербина Е. И. Модификация каучуков имидосодержащими эпоксидными соединениями // Химические реактивы, реagenты и процессы малотоннажной химии: Материалы XVIII Междунар. науч.-техн. конф. – Минск. – 2005. – С. 66.

7. Тугорский И. А., Потапов Е. Э., Шварц А. Г. Химическая модификация эластомеров. – М.: Химия, 1993. – 304 с.