

Е. П. Усс, канд. техн. наук, доц.,
Н. Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Б, проф.,
Ж. С. Шашок, д-р техн. наук, проф.,
О. А. Кротова, канд. техн. наук, доц.,
А. В. Лешкевич, канд. техн. наук, ст. преп.,
А. Ю. Ключев, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ЛЕСОХИМИЧЕСКИХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ ВУЛКАНИЗАТОВ

Канифоль сосновая и ее производные – широко применяемые повысители клейкости в резиновых смесях на основе различных каучуков. Данные добавки позволяют не только улучшать адгезионные характеристики смесей, но и регулировать их пластоэластические показатели [1, 2]. В данной работе изучено влияние новых заменителей канифоли на основе лесо- и нефтехимического сырья в присутствии наномодификаторов на структуру пространственной сетки эластомерных материалов.

Целью данной работы являлось исследование совместного применения канифолетерпеностирольномалеинового аддукта (КТСМА) и наноразмерного модификатора на структурные показатели сетки поперечных связей резин.

Объектами исследования являлись модельные наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полизопренового и полибутадиенового каучуков, предназначенные для изготовления деталей шины. Для оценки влияния новой лесохимической добавки совместно с наноразмерным модификатором на структуру исследуемых эластомерных композиций использовалась резиновая смесь без применения промышленных пластифицирующих и адгезионных добавок.

В модельные резиновые смеси вводили синтезированный в лабораторных условиях канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт, полученный путем обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидридом при температуре $190 \pm 5^\circ\text{C}$ с последующей отгонкой остатков непрореагировавших компонентов (скипидара, стирола и малеинового ангидрида). Смесь терпентина и стирола применялась в соотношении 95:5% мас., а малеиновый ангидрид – в количестве 46% от массы реакционной смеси. КТСМА представляет собой многокомпонентную систему, структурные формулы компонентов которой приведены на рисунке.

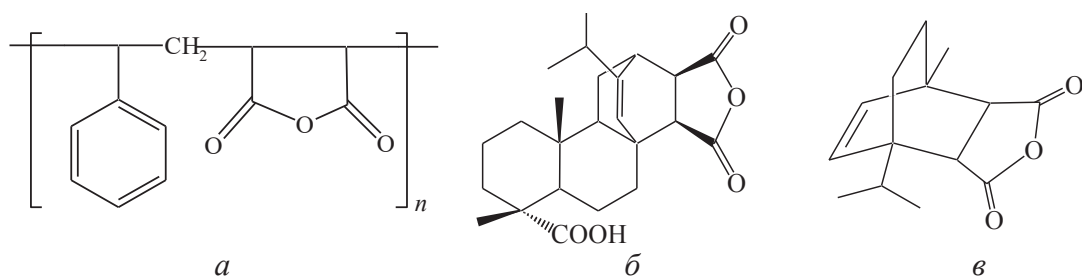


Рисунок – Структурные формулы предполагаемых компонентов КТСМА:
a – стиромаль; *б* – малеопимаровая кислота;
в – аддукт α -терпинена и малеинового ангидрида

В качестве образца сравнения использовалась эластомерная композиция, содержащая канифоль сосновую. Дозировка опытного аддукта и канифоли в исследуемых смесях составляла 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Характеристики КТСМА [3] и канифоли приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика исследуемых канифолесодержащих добавок

Наименование добавки	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
КТСМА	276	84
Канифоль сосновая	168	68

В качестве наномодификатора применяли ультрадисперсный синтетический алмаз марки УДА СП производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск) в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100,00 мас. ч. каучука. Характеристика УДА СП приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика наномодификатора

Наименование показателя	УДА СП
Метод получения	Химическая очистка АШ-В
Внешний вид	Серый порошок
Размер и форма	Полидисперсные порошки: 30;40;90;100;700;900 нм со сферическими частицами
Размер единичного кристалла, нм	4–6
Удельная поверхность, м ² /г	295
Объем пор, см ³ /г	0,84
Удельная адсорбция потенциалопределяющих ионов, мг-экв/г	$0,495 \cdot 10^{-3}$
Функциональные поверхностные группы	COOH, COOR, CH _x , C–N, C=N, COO, OH, CO

Для определения структурных показателей сетки поперечных

связей исследуемых резин использовали метод равновесного набухания в толуоле. Расчет параметров пространственной сетки вулканизатов (таблица 3) проводили по уравнению Флори – Ренера [4].

Таблица 3 – Показатели пространственной структуры резин

Добавка	Дозировка нанодобавки, мас. ч.	M_c , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³
<i>До теплового старения</i>				
Без канифольных добавок	0,1	6614	8,3	1,67
	0,2	6854	8,0	1,62
Канифоль	0	6262	8,8	1,77
	0,1	6097	9,0	1,82
	0,2	6211	8,8	1,78
КТСМА 95 : 5	–	6337	8,6	1,75
	0,1	6898	8,0	1,61
	0,2	7188	7,6	1,54
<i>После теплового старения</i>				
Без канифольных добавок	0,1	5362	10,41	2,05
	0,2	5588	9,96	1,99
Канифоль	–	5691	9,71	1,94
	0,1	6209	9,02	1,80
	0,2	5962	9,19	1,83
КТСМА 95 : 5	–	5715	9,60	1,91
	0,1	5896	9,30	1,87
	0,2	6082	9,01	1,82

Примечание. M_c – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль; n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см⁻³; ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³.

Результаты анализа структуры резин до теплового воздействия показали, что равнозначная замена канифоли на опытный аддукт фактически не приводит к изменению плотности сшивания вулканизатов. Причем резины, содержащие нанодобавку марки УДА СП, характеризуются несколько менее плотной структурой по сравнению с образцом с канифолью. Установлено, что изменение плотности сшивания резин с канифолью и наномодификатором не превышало 3%. Введение наноразмерной добавки в резиновую смесь с КТСМА приводит к некоторому уменьшению густоты вулканизационной сетки, причем в большей степени при введении УДА СП в дозировке 0,2 мас. ч. (на 12–13%) по сравнению с резиной с аддуктом или канифолью. Такой характер изменения показателей сетки поперечных связей резин до теплового старения может быть связан с адсорбцией компонентов

вулканизирующей системы на поверхности частиц [5] ультрадисперсного алмаза, что и приводит к формированию более редкой структуры.

Анализ результатов исследований структуры резин после теплового воздействия выявил наиболее густую сетку в резинах, содержащих наномодификатор УДА СП (значения плотности сшивки в зависимости от его дозировки находятся в диапазоне $1,99\text{--}2,05 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), что свидетельствует о преобладании процессов структурирования при термическом воздействии. При равнозначной замене канифоли на опытный аддукт не выявлено существенного изменения плотности сшивания резин: изменение показателей составляет не более 2%. Установлено снижение густоты сетки после теплового старения для резин с канифолью и УДА СП до 7,2%, а для резин с опытным аддуктом и этой же нанодобавкой – до 4,7% по сравнению с образцами, содержащими канифоль или КТСМА. При этом содержание ультрадисперсного алмаза практически не оказывает влияния на структуру вулканизаторов после теплового старения.

Данная работа выполнялась по заданию Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограммы «Создание новых наукоемких отечественных материалов различного функционального назначения на основе лесохимического и растительного сырья»

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности. В 2 ч. – Казань: КГТУ, 2010. – Ч. 1. – 506 с.
2. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
3. Получение, изучение состава и свойств канифолетерпености-рольномалеиновых смол / А. Ю. Ключев [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2020. – № 2 (235). – С. 5–12.
4. Flory P. J., Rehner J. J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling // The Journal of Chemical Physics. – 1943. – Vol. 11. – P. 521–526.
5. Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. – Минск: БГТУ, 2014. – 232 с.