

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ НА СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ С ПОЛИИЗОПРЕНОМ

Н.И.Курбанова, Н.М.Сеидов

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана, Сумгайыт

Исследовано влияние модифицирующего агента (трихлоруксусной кислоты) на прочностные и термические свойства вулканизатов на основе бинарных смесей полярных каучуков (бутадиен-нитрильного и бромизобутилен-изопренового) с полиизопреном.

Современные тенденции в создании и применении полимерных материалов состоят не в синтезе новых соединений, а в поисках рациональных путей использования крупнотоннажных промышленных полимеров. Это достигается или их физико-химической модификацией или комбинированием различных материалов с целью создания композиций, в которых оптимально сочетаются желаемые свойства компонентов [1-4].

Среди разнообразных полимерных материалов эластомеры занимают одно из важных мест. Интенсификация экономики, необходимость создания новых прогрессивных технологий и техники обуславливают необходимость разработки и создания

эластомерных композиций с улучшенным комплексом свойств. Условия смешения и переработки смесей эластомеров, введение различных модифицирующих добавок имеют существенное значение для формирования их структуры и свойств [5-8].

Ранее было показано влияние наполнителя на прочностные, термические и упруго-релаксационные свойства вулканизатов бинарных смесей полярных каучуков с полиизопреном [9].

Представленная работа посвящена изучению влияния модификатора на свойства вулканизатов бинарных смесей бутадиен-нитрильного (СКН) и бромизобутилен-изопренового (БИИК) каучуков с полиизопреном (СКИ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: СКИ марки Cariflex IR 309 фирмы "Shell"; СКН марки NB 192 HF, содержащий 27% акрилонитрила, фирмы "BSL Olefinverbund GmbH Schkorau"; БИИК типа Polysar 2030, содержащий 2% брома, фирмы "Bayer", технический углерод (Т.У.) типа N330, модифицирующий агент – трихлоруксусная кислота (ТХУК), т.пл. 58°C.

Смешение исходных компонентов проводили в лабораторных условиях в смесителе Brabender Plasticorder (объем 60 см³, начальная температура – 50°C, степень наполнения – 0.75) в течение 6 мин. для систем без наполнителя и в течение 7, 10, 15 мин. для наполненных композиций. Подобрана рецептура и режим смешения (Тн = 50°C, Тк = 60-65°C, n = 60 об·мин⁻¹). Вулканизирующая система для смесей (мас.ч.) СКН/СКИ: сера – 1.5, стеариновая кислота

– 2.0, оксид цинка – 5.0, альтакс – 0.8; БИИК/СКИ: сера – 2.0, стеариновая кислота – 2.0, оксид цинка – 5.0, тиурам – 1.3, альтакс – 0.65. Соотношение компонентов в композициях (мас.ч.): СКН (БИИК):СКИ:Т.У.:ТХУК = 50:50:50:5.

Время введения компонентов в смеситель (сек.): СКН (БИИК) – 0, ТХУК – 60, СКИ – 120, Т.У. – 180 (по частям в три приема), сера+стеариновая кислота+оксид цинка+ускорители – 240.

Определены условия вулканизации для каждой композиции на Goettfert Elastograph (Т = 145°C). Вулканизацию смесей осуществляли в формах толщиной 1 мм при 145°C в Coulin compression moulding machine.

Физико-механические испытания при квазистатическом нагружении проводили на разрывной машине "Zwick 1425" при

комнатной температуре при скорости деформации $200 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Термостабильность вулканизатов на основе смесей эластомеров изучали на дериватографе марки Q-1500D фирмы MOM, Венгрия. Испытания проведены в атмосфере

воздуха в динамическом режиме при нагреве образца $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ от 20 до 500°C , навески 100 мг, чувствительности каналов ДТА-250мкВ, ТГ-100, ДТГ-1 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены исследования физико-механических и технологических свойств наполненных и ненаполненных, а также модифицированных вулканизатов на основе смесей эластомеров. Проведенные исследования показали, что введение модификатора в состав ненаполненных бинарных смесей эластомеров СКН/СКИ и БИИК/СКИ не способствует получению вулканизатов с улучшенными свойствами. Введение модификатора в состав напол-

ненных композиций приводит к улучшению свойств вулканизатов при смешении композиций в течение 7 мин. как для системы СКН/СКИ/Т.У., так и для БИИК/СКИ/Т.У. Дальнейшее увеличение времени смешения (10, 15 мин.) мало влияет на свойства вулканизатов. Состав и свойства композиций бинарных смесей эластомеров (среднее из 5 измерений) приведены в таблице 1.

Табл. 1. Состав и свойства композиций на основе бинарных смесей каучуков

Композиция	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Напряжение при удлинении, МПа			Время вулканизации при 145°C , мин
			100%	200%	300%	
СКН/СКИ	5.1	778.8	0.6	0.8	1.1	40.7
СКН/СКИ/ТХУК	2.5	306.1	0.8	1.2	1.8	30.5
СКН/СКИ/Т.У.	8.2	338.1	2.8	4.9	7.4	27.0
СКН/СКИ/ТХУК/Т.У.	9.6	186.8	5.0	0	0	26.0
БИИК/СКИ	2.3	223.7	1.0	1.9	0	14.5
БИИК/СКИ/ТХУК	2.6	172	1.7	3.1	0	27.5
БИИК/СКИ/Т.У.	10.2	178	6.3	0	0	8.0
БИИК/СКИ/ТХУК/Т.У.	12.1	218.4	6.5	11.3	0	20

Как видно из данных табл. 1, введение ТХУК в состав наполненной композиции СКН/СКИ приводит к увеличению прочности (σ_p) в 1.17 раз, однако уменьшает относительное удлинение при разрыве (ϵ) в 1.7 раза, напряжение при 100%-ном удлинении M_{100} возрастает с 2.8 до 5.0 МПа, а M_{200} и M_{300} уменьшаются: M_{200} – с 4.9 МПа до 0, а M_{300} – с 7.4 также до 0.

Введение ТХУК в состав наполненной композиции БИИК/СКИ приводит к увеличению σ_p в 1.17 раз, ϵ – в 1.22 раза, величина M_{100} почти не изменяется, M_{200}

возрастает до 11.3 МПа, а M_{300} во всех случаях равно нулю.

Известно, что в процессе релаксации вулканизатов карбоксилатных каучуков, полученных в присутствии оксидов металлов, напряжение уменьшается до нуля. При этом степень сшивания не изменяется, т.е. падение напряжения связано не с распадом вулканизационных структур, а с их перегруппировкой по обменному механизму, т.е. происходит микрогетерогенное распределение поперечных связей [10]. Вероятно, перегруппировка связей облегчается сосед-

ством ионов металла, находящихся на поверхности частиц вулканизирующего оксида.

Термостабильность полученных вулканизатов оценивалась по энергии активации (E_a) распада термоокислительной деструкции, рассчитанной по методике [11] в температурном интервале $280 \div 340^\circ\text{C}$, а

также по величине потери массы.

Полученные в результате дериватографических исследований данные для вулканизатов наполненных и ненаполненных, а также модифицированных бинарных смесей эластомеров приведены в таблице 2.

Табл. 2. Термостабильность композиций на основе бинарных смесей каучуков

Состав композиций	E_a , кДж·моль ⁻¹	Период полураспада, $\tau_{1/2}$, мин	Потеря массы, %				
			Температура, °C				
			200	250	300	350	400
СКН/СКИ	142.87	60.3	5.0	6.0	8.0	25.0	–
СКН/СКИ/ТХУК	181.6	66.8	0.5	2.5	4.0	17.0	45.0
СКН/СКИ/Т.У.	186.27	76.8	0	1.0	5.8	18.0	47.0
СКН/СКИ/ТХУК/Т.У.	204.2	78.7	0	2.0	4.0	15.0	35.0
БИИК/СКИ	137.5	60.8	0.7	2.7	10.0	50.0	–
БИИК/СКИ/ТХУК	216.5	60.9	0.5	3.5	11.0	50.0	–
БИИК/СКИ/Т.У.	179.1	68.1	0	0	4.0	33.0	–
БИИК/СКИ/ТХУК/Т.У.	233.8	71.6	0	1.5	4.5	11.0	32.0

Как видно из данных табл. 2, бинарные смеси каучуков имеют достаточно высокую термостабильность, потери массы наблюдаются при температуре $\geq 200^\circ\text{C}$. Введение Т.У. или ТХУК в смесь СКН/СКИ способствует увеличению E_a , а потери массы происходят при температуре $\geq 300^\circ\text{C}$ и достигают 17-18% при $t = 350^\circ\text{C}$. Совместное введение в смесь Т.У. и ТХУК способствует увеличению E_a до 204.2 кДж·моль⁻¹, а потери массы не очень велики и достигают 4% при 300°C , а при 400°C – 35%, в то время как исходная смесь резко деструктурирует. Период полураспада ($\tau_{1/2}$) для исходной бинарной смеси равен 60.3 мин., а для наполненной модифицированной смеси в 1.3 раза выше.

Введение Т.У. в смесь БИИК/СКИ способствует увеличению E_a с 137.5 до 179.1 кДж·моль⁻¹, а потери массы наблюдаются при $t > 300^\circ\text{C}$ и достигают 33% при $t = 350^\circ\text{C}$. Введение ТХУК в смесь БИИК/СКИ способствует увеличению величины E_a до 216.5 кДж·моль⁻¹, однако период полураспада и потеря массы находятся на уровне значений этих показателей для

исходной смеси. Совместное введение в смесь Т.У. и ТХУК приводит к увеличению E_a до 233 кДж·моль⁻¹ и уменьшению величины потери массы, которая достигает 4.5% при 300°C , 11% при 350°C и 32% при 400°C .

Исследования показали, что совместное введение Т.У. и ТХУК в состав бинарных смесей полярных каучуков с полиизопреном способствует увеличению E_a и уменьшению величины потери массы, что характеризует увеличение термостабильности композиций и, следовательно, увеличивает температурные пределы использования полученных композиционных материалов.

Формирование вулканизационной структуры отдельных видов эластомеров, а также, в частности, карбоксильных каучуков при металлоксидной вулканизации, которые представляют собой однофазные системы, в достаточной мере изучены. Установлено, что карбоксильные группы каучука, реагируя с оксидами, превращаются в соли, которые, вследствие плохой растворимости в эластомере, образуют микрооб-

ласти или остаются связанными с частицами оксидов в полимере в результате сорбционных или ионных взаимодействий. Таким образом, в процессе вулканизации создавалась совокупность чередующихся в пространстве более прочных и более слабых "микрообъемов" вулканизатов, приводящая к облегчению релаксации напряжений в процессе деформации или при ее формировании.

Несмотря на наличие многочисленных работ, посвященных вулканизатам с ионными связями, число работ по структуре вулканизационной сетки этих резин крайне ограничено [11, 12]. Влияние состава двухфазных смесей эластомеров на свойства полученных композиций исследовалось многими авторами [1-3]. Однако закономерности формирования вулканизационной структуры и прочностных характеристик для бинарных смесей полимеров изучены мало.

Ранее нами были проведены исследования структуры и свойств бинарных смесей эластомеров [13, 14]. В результате проведенных исследований показано, что бинарные смеси полимеров являются двухфазной системой, в связи с чем их свойства резко отличаются от свойств индивидуальных эластомеров. Исследование свойств вулканизатов модифицированных бинарных смесей эластомеров показало, что в формировании вулканизационной структуры исследуемых композиций принимают участие функциональные группы модифицированных каучуков. Введение в состав бинарной смеси эластомеров модифицирующего агента (ТХУК) способствует тому, что в процессе вулканизации в системе создается комбинация прочных и слабых (солевых) лабильных вулканизационных связей. Первые обеспечивают сохранение целостности пространственной сетки вулка-

низата при больших деформациях, тогда как слабые и легко перегруппировывающиеся связи способствуют релаксации локальных перенапряжений [10].

Высокую прочность и термостабильность вулканизатов модифицированных бинарных смесей каучуков можно связать с ионным характером (солевые связи) возникающих вулканизационных связей, т.к. сшивание по карбоксильным группам с образованием ковалентных связей приводит к получению вулканизатов с низкими физико-механическими свойствами. Это возможно, если солевые связи сохраняют контакт с поверхностью нерастворившихся в каучуке частиц оксида, т.е. если происходит гетерогенная реакция, а поперечные связи избирательно концентрируются у поверхности оксида.

Рассматривая вулканизацию как гомогенный процесс, а распределение поперечных связей статистически, трудно допустить возможность ассоциации поперечных связей. Однако ее легко представить, приняв, что формирование вулканизационной структуры происходит, как и при металлоксидной вулканизации карбоксилатных каучуков, в результате гетерогенной реакции. Иными словами, ассоциация поперечных связей возможна при условии, что поперечные связи образуются вследствие реакции каучука с вулканизирующим агентом на поверхности частиц последнего [11].

Полученные результаты исследований свидетельствуют о протекании вулканизации для модифицированных бинарных смесей полярных каучуков с полиизопреном как гетерогенной реакции. Получение композиций с улучшенным комплексом свойств позволяет расширить сферы использования полученных материалов при изготовлении резин различного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 5-38.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия. 1980. 304 с.
3. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. / Под ред. Ю.К.Годовского. М.: Химия. 1979. 440 с.

4. Евстратов В.А., Лыкин А.С., Шварц А.Г., Кавун С.М. // Высокомолек. соед. 1979. А. Т. XXI. № 11. С. 2415-2423.
5. Botros S.H., Moustafa A.F., Ibrahim S.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V.99. N4. P. 1559-1567.
6. Lipinska P., Zaborski M. // Prztn. Chem. 2006. V. 85. N 8-9. P. 938-941.
7. Мамедов Ш.М. // Каучук и резина. 2005. № 6. С. 14-16.
8. Ganter M., Gronski W., Reichert P. et al. // GAK: Gummi, Fasern, Kunstst. 2003. b. 56. N 7. S. 444-454.
9. Курбанова Н.И. // ЖПХ. 2005. Т.78. № 8. С. 1379-1383.
10. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. М.: Химия. 1972. 392 с.
11. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф.Куренкова М.: Химия. 1990. 299 с.
12. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия. 1978. 288 с.
13. Борисова Т.А., Зимин Э.В., Рейх В.Н., Скрипова Л.С. // Высокомолек. соед. 1973. Б. Т. 15. № 7. С. 487-491.
14. Курбанова Н.И. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 6. С. 1041-1043.

**POLYAR KAUCUKLARININ POLIİZOPRENLƏ
BİNAR QARIŞIQLARIN ƏSASINDA ALINAN VULKANİZATLARIN
XASSƏLƏRİNƏ MODİFİKASIYANIN TƏSİRİ**

N.İ.Qurbanova, N.M.Seyidov

Polyar kauçuklarının (butadiyen-nitril və bromizobutilenizopren) poliizoprenlə binar qarışıqların əsasında alınan vulkanizatlarının möhkəmlik və termiki xassələrinə modifikasiyaedici agentin – trixlorsirkə turşusunun təsiri tədqiq olunmuşdur.

**THE INFLUENCE OF MODIFICATION ON PROPERTIES OF VULCANIZATES OF
BINARY MIXTURES OF POLAR RUBBERS WITH POLYISOPRENE**

N.I.Kurbanova, N.M.Seidov

The influence of modifying agent (trichloroacetic acid) on strength and thermic properties of vulcanizates on the basis of binary mixtures of polar rubbers (butadiene-nitrile and bromisobutylene-isoprene) with polyisoprene has been analysed.