

УДК 678.762.3

Мустафаева Рена Эльдар кызы, доцент, к.х.н.
(*Азерб.Г.У.Н.П. г. Баку*)
Mustafayeva Rena Eldar, leading research fellow
(Azerb.U.O.I., Baku)
(e-mail: rena-babaeva0@rambler.ru)

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОСТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ**

**OBTAINING INCREASEDLY STRONG COMPOSITE MATERIALS WITH A
POLYMERIC MATRIX**

Аннотация. Разработаны композиции на основе бутадиен-стирольного каучука, модифицированного функциональными олигомерами и на их основе резиновые смеси, характеризующиеся улучшенными показателями механической и адгезионной прочности, термической стабильности и химической стойкости вулканизатов. В результате проведенного исследования разработаны рекомендации по улучшению свойств адгезионных композиций, конкурентоспособных по отношению к существующим аналогам, технологии получения и использования высокопрочностных на основе бутадиен-стирольного каучука.

Abstract. Compositions based on styrene butadiene rubber modified with the functional oligomers rubber mixture are obtained based on them, characterized by improved mechanical performance and adhesive strength, thermal stability and chemical resistance of the vulcanized. Because of study developed recommendations to improve the properties of adhesive compositions, which are competitive relatively to the existing analogues for recipe structure, and technology for use increased strong compositions based on styrene butadiene rubber.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный каучук, изопреновый каучук, олигоэпихлоргидрин, механохимическая модификация, химическая модификация.

Key words: butadiene-styrene rubber, izopren rubber, oligoepichlorohydrin, mechano-chemical modification, chemical modification.

Необходимость создания композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе промышленных крупнотоннажных полимеров, в том числе эластомеров, а также необходимость экономии полимерных материалов и рационального использования природного органического сырья-нефти, привели к поискам практически эффективных путей модификации полимеров в условиях традиционной переработки. При совместной переработке полимеров, например, эластомеров общего и специального назначения, добавлением в эти смеси полимеров и олигомеров, содержащих функциональные группы

можно улучшить основные эксплуатационные свойства используемых на практике композиционных материалов, на основе смесей полимеров. [1-3]

Как известно бутадиен-стирольного каучук (БСК) является самым многотоннажным каучуком из синтетических эластомеров, обладает доступными мономерами. Однако недостатком этого эластомера является низкая адгезионная и когезионная прочность к различным каучукам в их смесях, что и ограничивает его применение в современной технологии производства адгезионных составов. Для устранения этих недостатков необходимо проведение модификации БСК функциональными олигомерами и полимерами.

В настоящее время в производстве шин, РТИ, протекторных, каркасных, вентильных резин применяют смеси каучуков, для улучшения совместимости этих каучуков появилась необходимость в разработке высокопрочных композиций на основе БСК модификацией его функциональными олигомерами и полимерами. С улучшением совместимости резиновая смесь становится однородной, вследствие чего улучшаются его физико-механические механические и эксплуатационные свойства. Закономерность поведения реакционноспособных олигомеров детально изучена в эластомер-олигомерных смесях в основном с применением олигоэфиракрилатов. Интерес к этим соединениям определяется тем, что в резиновых смесях они являются пластификаторами и облегчают переработку резиновых смесей, а при вулканизации взаимодействуя с эластомером, придают резиновым смесям ряд ценных свойств - повышенные показатели модуля, твердости, усталостной выносливости, маслостойкости и т.д.

Особенное значение приобретают совместимость компонентов и фазовое равновесие в полимер-олигомерных смесях.

Химическая модификация бутадиен-стирольного каучука (БСК) осуществлена эпихлоргидрином (ЭХГ), совмещением процесса олигомеризации и взаимодействия эластомера с олигомером в растворе. При химической модификации БСК, после экстракции, для удаления минерального масла из состава каучука, использовалась: $TiCl_4$ -катализатор и $C_6H_5CH_2Cl$ -сокатализатор для олигомеризации ЭХГ.

Сополимеризацией бутадиен-стирольного каучука с эпихлоргидрином получены модифицированные производные этого каучука. Содержание в макромолекуле БСКХ функциональной группы значительно улучшает совместимость БСК с другими синтетическими каучуками. Кинетика процесса олигомеризации изучалась гравитационным методом с использованием калибровочной кривой «конверсия-коэффициент рефракции». Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2.

Обработка кинетических кривых осуществлена аналитически с использованием уравнения:

$$V = \frac{[M] \cdot x}{t} \quad (1)$$

где: M – концентрация мономера, моль/л; x – конверсия (%); t - время, сек

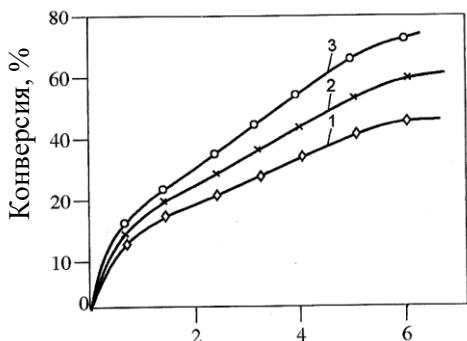


Рис.1. Зависимость конверсии ЭХГ в реакции олигомеризации от времени ($TiCl:C_6H_5CH_2Cl=2\%$), T^0C : кривая 1 – 50; кривая 2 – 60; кривая 3 – 70

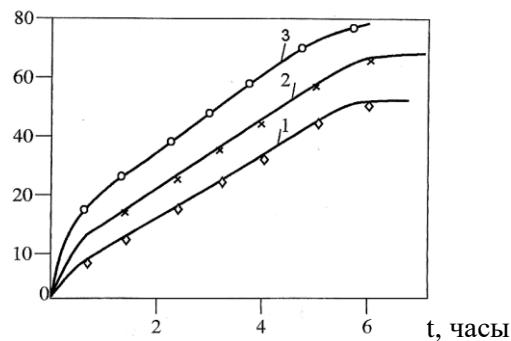


Рис.2. Зависимость конверсии ЭХГ в реакции олигомеризации от соотношения $TiCl:C_6H_5CH_2Cl$: кривая 1 – 1:2; кривая 2 – 1:1; кривая 3 – 2:1 ($T^0C=70$)

Как и следовало ожидать, скорость олигомеризации растет с увеличением температуры и концентрации катализатора, причем при увеличении концентрации катализатора более 2%, скорость растет незначительно.

Сравнение спектра ЯМР олигомера ЭХГ (рис.3) со спектром исходного ЭХГ (рис.4) показало отсутствие двух сильных мультиплетов в области δ 2,8-2,3 м.д., что указывает на раскрытии эпоксидного кольца. Теоретически известны два варианта построения макромолекулы олигоэпихлоргидрина: по типу Г–Х (А) и по типу Г–Г (Б). Для обеих структур характерен сигнал дублета δ 3,65 м.д., принадлежащий метиленовым протонам фрагмента $-CH_2-Cl$. Отличие типов А и Б состоит в проявлении сильных сигналов метиленовых протонов в фрагменте $-O-CH_2$ δ $3,4 \pm 0,2 = 3,55$ или в фрагменте цепи $>CH-CH_2-CH_2-CH<$ ($\delta 1,7 \pm 0,2 = 1,53$). Последний сигнал слаб, что говорит о малом содержании типа Б. Таким образом олигоэпихлоргидрин построен в основном по типу Г–Х. Сигнал δ 3,2 м.д. принадлежит, видимо, концевому Cl.

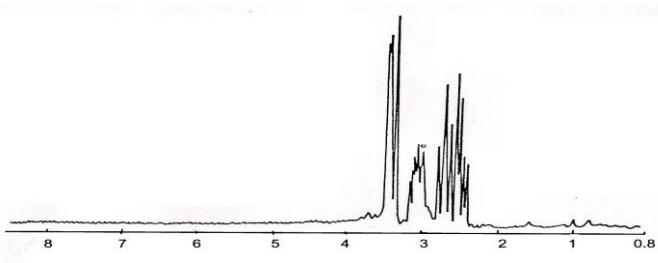


Рис.3 ЯМР спектр олигоэпихлоргидрина

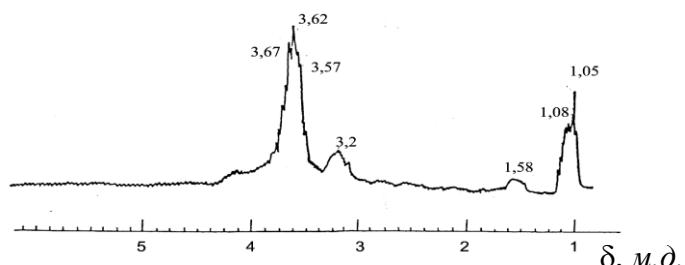


Рис.4. ЯМР спектр эпихлоргидрина

Сополимеризацией бутадиен-стирольного каучука с эпихлоргидрином получены модифицированные производные этого каучука. Содержание в макромолекуле БСКХ функциональной группы значительно улучшает совместимость БСК с другими синтетическими каучуками.

Содержание в макромолекуле модифицированного БСК такой активной группы, как хлор, в основной цепи и на конце макромолекулы, придает огнестойкость, улучшает ряд свойств исходного бутадиен-стирольного каучука, что, безусловно, должно сказаться на расширении традиционных областей его применения. С целью изучения возможных областей применения, модифицированного БСК были приготовлены резиновые смеси на основе БСКХ и осуществлена их вулканизация. Установлено, что у вулканизатов на основе химически модифицированного БСК увеличивается степень структурирования, улучшается сопротивление раздиру, бензо- и маслостойкость, адгезионная прочность.

Методом планирования многофакторного эксперимента получена математическая модель процесса химической модификации бутадиен-стирольного каучука олигоэпихлоргидрином.

На реакцию взаимодействия бутадиен-стирольного каучука с олигоэпихлоргидрином и на выход модифицированного каучука влияют следующие факторы:

Z_1 – время реакции, час; Z_2 – температура реакции, $^{\circ}\text{C}$; Z_3 – содержание ЭХГ в растворе, моль;

Концентрация раствора БСК в бензоле постоянно (5%-ный раствор бензоле). Выявлены оптимальные значения показателей технологического процесса. Значения оптимального показателя выхода установлено $Y_{\text{оп}}=6,751\text{гр.}$

Максимальному выходу соответствует оптимальные значения показателей, которые приведены ниже: $x_1=6,0$ час., $x_2=65^{\circ}\text{C}$, $x_3=0,07066$ моль

Следовательно, методом многофакторного планирования процесса модификации бутадиен-стирольного каучука олигомером эпихлоргидрина установлено, что наилучший выход модифицированного каучука достигается при проведении реакции в течение 6 часов, температуре 65°C и в реакционной массе 0.07066 моль эпихлоргидрина.

Проведенные в условиях оптимального режима опыты подтверждают достоверность полученных результатов.

Вязкость расплава полимеров является очень чувствительной характеристикой их структуры. Модификация полимера приводит к значительным изменениям комплекса реологических свойств, имеющих большое значение для их переработки в изделия. С этой точки зрения представляет интерес изучение реологических свойств, модифицированных образцов БСК. Реологические свойства расплавов БСК, модифицированного олигоэпихлоргидрином, определялись методом капиллярной вискозиметрии на приборе ИИРТ-2.

Величину напряжения сдвига τ рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{Pr}{2\lambda} \quad (2)$$

где: P —удельное давление в цилиндре вискозиметра, Па; ℓ и r длина и радиус капилляра, мм.

Величину скорости сдвига рассчитывали по формуле:

$$\dot{\gamma} = \frac{(3+n)Q}{Pr^3} \quad (3)$$

где: Q —объемная скорость расплава через капилляр, $\text{см}^3/\text{с}$;

r —радиус капилляра, мм;

n —показатель аномального течения расплава полимера, равный.

$$n = d(\lg \bar{\dot{\gamma}}) / d(\lg \tau) \quad (4)$$

определенный как тангенс угла наклона экспериментальной кривой течения $\lg \bar{\dot{\gamma}} - \lg \tau$, где $\bar{\dot{\gamma}}$ среднее значение скорости сдвига в капилляре.

Истинную кривую течения определяли корректировкой усредненной кривой течения. Корректировку проводят путем поднятия экспериментальных точек на величину

$\lg(n+3)$, поскольку $\lg \bar{\dot{\gamma}}_{\text{эк}} = \lg \bar{\dot{\gamma}} + \lg(n+3)$.

Полученные кривые течения исходного БСК и БСКМ представлены на рис.6.

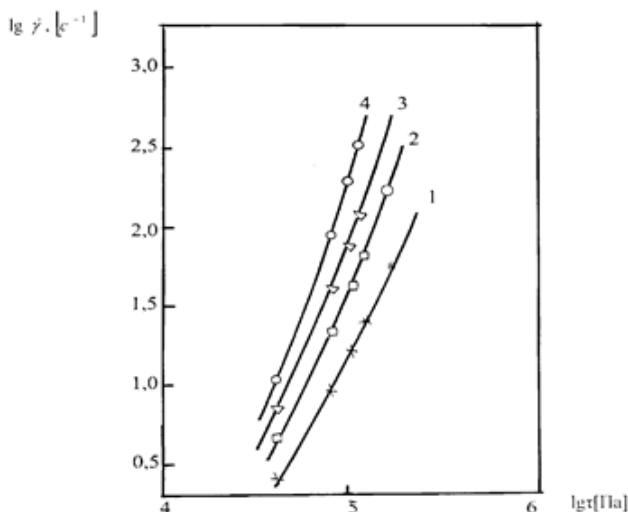


Рис.6.Кривые течения БСК (1) и БСКМ (содержание ОЭХГ (масс.ч.)): 2-5; 3-10; 4- 15

Как видно из полученных данных, характер течения рассматриваемых систем ненейтоновский, при этом величина показателя аномалии вязкости « n », изменяется с изменением режима эксперимента (табл.1).

Таблица 1
 Значение аномального течения, модифицированного БСК

№	Исследуемые продукты	$n = d(\lg \bar{\gamma}) / d(\lg \tau)$, Па			
		$\tau = 0,4555 \cdot 10^5$	$T = 0,935 \cdot 10^5$	$T = 1,14 \cdot 10^5$	$\tau = 1,99 \cdot 10^5$
1.	БСК исходный	1,6	2,0	2,6	4,0
2.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 95:5	1,6	2,2	2,8	5,4
3.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 90:10	2,8	3,2	3,4	3,6
4.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 85:15	2,4	3,0	3,3	4,4

Значение эффективной вязкости расплава композиций рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\dot{\gamma}} = \tau / \bar{j} \quad (5)$$

Полученные зависимости $\lg \eta_{\dot{\gamma}} - \tau$ представлены на рис.7.

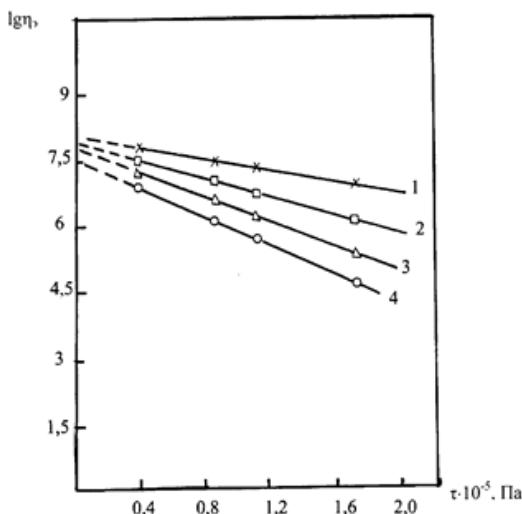


Рис.7.Кривые зависимости эффективной вязкости расплава БСК и БСКМ от величины напряжения сдвига: БСК (1) и БСКМ (содержание ОЭХГ (масс.ч.)): 2-5; 3-10; 4 -15

Как видно из рис. 7 все экспериментальные данные расположились на прямые линии, поэтому экстраполяцией зависимости $\lg \eta_{\dot{\gamma}} - \tau$ к значению $\tau \rightarrow 0$ определяли значение наибольшей неньютоновской вязкости $\eta_{n.b.}$. Определенные таким способом $\eta_{n.b.}$ приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значение наибольшей неньютоновской вязкости смеси БСК/ОЭХГ

№	Композиционные системы	$\eta_{н.в.}$	$lg\eta_{н.в.}, \text{ Па}\cdot\text{с}$
1.	БСК исходный	8,2	0,914
2.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 95:5	8,0	0,903
3.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 90:10	7,9	0,898
4.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 85:15	7,6	0,880

Из таблицы 2 следует, что с увеличением содержания олигоэпихлоргидрина значение $\eta_{н.в.}$ не аддитивно уменьшается.

Проведена модификация БСК функциональными олигомерами в условиях традиционной переработки эластомеров. Показано, что полученные резины на основе модифицированного бутадиен-стирольного каучука обладают улучшенными показателями деформационно-прочностных, адгезионных свойств, термической стабильности и химической стойкости. Используемые олигомерные добавки приводят к улучшению адгезии между полимерными фазами, препятствуют процессу их разделения и способствуют совмещению полимеров в межфазной зоне. Введение олигоэпихлоргидрина в бутадиен-стирольный каучук, приводит к получению неоднородных композиций, плотность которых ниже величины плотности, определенной по аддитивной, что также свидетельствует о взаимодействии каучука с олигоэпихлоргидрином в процессе их совмещения. Таким образом, показано, что введение олигоэпихлоргидрина в количестве от 5 до 15% (масс.) в БСК приводит к уменьшению величины эффективной вязкости расплава БСК, что может оказывать существенное влияние на процесс его переработки. Улучшение физико-механических характеристик композиций на основе смесей различных полимеров наблюдается при использовании модифицирующих олигомерных, полимерных добавок промежуточного химического строения между полимерами смеси и усилением взаимодействия полимеров смеси за счет функциональных групп в процессах переработки и вулканизации композиций

Список литературы

1. Онищенко З.В. Модификация эластомеров соединениями с эпоксидными, гидроксильными и аминогруппами. Тем.обзор. М.ЦНИИтэнефтехим, 1984.-72с.
2. Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986.-216с.
3. Мустафаева Р.Э. Получение и исследование резиновой смеси на основе изопренового и модифицированного бутадиен-стирольного каучуков. Каучук и резина. Москва 2015 №3, с.18-20