

А.А.Донцов

А.А.Канаузова

Т.В.Литвинова

Каучук- олигомерные композиции

в производстве
резиновых
изделий



Международный технический
симпозиум ВТИ

МОСКВА-ХИМИЯ-1986

6 П7.54

Д 67

УДК 678.4 : 678.7

Рецензент: доктор химических наук, профессор П. В. Козлов.

УДК 678.4 : 678.7

Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. — М., Химия, 1986. — 216 с.

Впервые обобщен большой фактический материал по применению каучук-олигомерных композиций в производстве резиновых изделий. Приведены основные характеристики различных олигомерных добавок, рассмотрен механизм их действия, описаны свойства вулканизатов с этими добавками. Даны практические рекомендации для научно обоснованного подхода к выбору олигомерных добавок при рецептурных разработках резин.

Для инженерно-технических и научных работников резиновой и шинной промышленности, промышленности синтетического каучука, а также для специалистов других отраслей, занимающихся получением, переработкой и применением эластомеров.

Табл. 71. Илл. 74. Библиогр. список: 243 назв.

Д $\frac{2803090200-044}{050(01)-86}$ 44.86

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
Введение	5
ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КАУЧУК-ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ	8
1.1. Взаимодействие эластомеров с нерекционноспособными олигомерами	8
1.2. Взаимодействие эластомеров с реакционноспособными олигомерами	35
ГЛАВА 2. КОМПОЗИЦИИ С ОЛИГОМЕРНЫМИ ПРОДУКТАМИ ПЕРЕРАБОТКИ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	53
2.1. Нефтяные масла	53
2.2. Парафины и воска	59
2.3. Асфальтено-смолистые вещества	64
2.4. Канифоль, инден-кумароновые смолы и другие олигомеры	71
2.5. Жирные кислоты и синтетические поверхностно-активные вещества	80
2.6. Хлоропарафины	87
ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИИ С ОЛИГОМЕРНЫМИ НАСЫЩЕННЫМИ ПОЛИЭФИРАМИ	91
3.1. Пластификаторы общего назначения	91
3.2. Специальные пластификаторы	100
3.3. Насыщенные сложные олигоэфиры	107
3.4. Насыщенные простые полиэфиры	115
ГЛАВА 4. КОМПОЗИЦИИ С ОЛИГОМЕРНЫМИ НЕНАСЫЩЕННЫМИ ПОЛИЭФИРАМИ	120
4.1. Олигомерные производные акриловой и метакриловой кислот	120
4.2. Олигоmaleинаты и олигофумараты	136
4.3. Влияние наполнителей на поведение композиций	137
ГЛАВА 5. КОМПОЗИЦИИ С ОЛИГОДИЕНАМИ И ОЛИГООЛЕФИНАМИ	147
5.1. Особенности поведения композиций с олигодиенами	147
5.2. Олигодиены с концевыми функциональными группами	159
5.3. Олигодиены без концевых функциональных групп	169
5.4. Олигоолефины	177
ГЛАВА 6. КОМПОЗИЦИИ С ОЛИГОЭФИРЭПОКСИДАМИ И ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ	180
6.1. Олигоэфирэпоксиды	180
6.2. Особенности поведения композиций с фенолоформальдегидными олигомерами	188
6.3. Термореактивные фенолоформальдегидные олигомеры	191
6.4. Вулканизующие фенолоформальдегидные олигомеры	201
ГЛАВА 7. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ОЛИГОМЕРАМИ	205
7.1. Олигомерные продукты переработки веществ природного происхождения	206
7.2. Синтетические олигомеры	206
Библиографический список	209

ПРЕДИСЛОВИЕ

Свойства резиновых изделий на основе одного и того же каучука можно варьировать в широких пределах введением в резиновые смеси различных агентов вулканизации, наполнителей, пластификаторов, антиоксидантов и многих других «некаучуковых» добавок. В качестве таких добавок в эластомерных композициях используются олигомеры разнообразного химического строения и происхождения, от восков и нефтяных масел до эпоксидных и фенолоформальдегидных смол.

В последние годы значительно возрос поток научной информации о разработке и применении олигомеров в составе каучук-олигомерных композиций в производстве резиновых изделий, которая, как и накопленный практический опыт применения каучук-олигомерных композиций, требует обобщения и систематизации. Попытки такого обобщения до сих пор не предпринимались. Поэтому основной задачей данной книги является систематизация обширного экспериментального материала, всестороннее обсуждение закономерностей формирования и поведения в различных условиях каучук-олигомерных композиций, описание основных типов и областей применения олигомеров в производстве резиновых изделий. Это особенно важно в настоящее время, когда перед работниками, занятыми в сфере резинового производства, остро стоят задачи интенсификации производства и изменения свойств резин в заданном направлении.

Этим определяется и построение монографии. В первой главе рассматриваются строение и свойства каучук-олигомерных композиций, содержащих неакционноспособные и реакционноспособные олигомеры. Последующие главы посвящены описанию основных типов и областей применения олигомеров в производстве резиновых изделий. Эти сведения излагаются на основании общих положений с учетом связи структуры со свойствами каучук-олигомерных композиций. Обсуждается поведение олигомеров в резиновых смесях, их воздействие на переработку и вулканизацию, на свойства получаемых резин. Указываются наиболее перспективные группы резиновых изделий на основе конкретных каучук-олигомерных композиций. В заключительной главе приведены краткие сведения о мерах безопасности при работе с олигомерами.

Все это, несомненно, заинтересует специалистов, занимающихся разработкой резиновых смесей и изделий из них, а также потребителей резиновых изделий.

В работе над книгой авторы опирались на ценные дискуссии и помощь коллег по работе, сотрудников и аспирантов, которым выражают искреннюю благодарность.

Авторы признательны Л. С. Гейдыш, А. Г. Проичевой и Г. И. Князевой, Т. С. Ходош и Е. А. Запорожской за помощь при подборе фактического материала и оформлении рукописи.

С особой признательностью авторы отмечают ценные замечания доктора химических наук, профессора П. В. Козлова, сделанные им при обсуждении рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

В связи со стабилизацией ассортимента каучуков и основных ингредиентов резиновых смесей для создания резин с новыми свойствами или повышенного качества весьма перспективным является использование в резиновых смесях новых химических добавок и в первую очередь олигомерных добавок полифункционального действия [1]. При смешении каучуков с олигомерами образуются каучук-олигомерные композиции, применение которых позволяет в сильной степени изменить свойства как резиновых смесей, так и получаемых из них резин. Введение олигомерных добавок в резиновые смеси облегчает их переработку (эффект пластификации), изменяет клейкость, когезионную прочность, параметры вулканизации и многие другие характеристики. В зависимости от химического строения и количества олигомерных добавок существенно изменяются и свойства резин, получаемых из каучук-олигомерных композиций (эластичность, морозостойкость и теплостойкость, прочность, динамические и усталостные характеристики, твердость и сопротивление истиранию и т. д.). В связи с этим в резиновых смесях применяются или испытываются самые разнообразные олигомерные продукты природного и синтетического происхождения.

Возможность использования олигомерных добавок связана с их химическим строением, агрегатным состоянием и влиянием на структуру эластомерных композиций.

Согласно определению, к олигомерам относят члены гомологических рядов, содержащих соединенные друг с другом повторяющиеся звенья (группы атомов), занимающие по размеру молекул промежуточное положение между мономерами и полимерами. Пределы, ограничивающие размер цепи олигомеров, можно определить анализируя гомологические ряды органических соединений [2]. Рассматривая в этих рядах изменение парциальных значений (Δf) физических параметров (плотности, температуры плавления или кипения, летучести и т. д.) от числа звеньев (n) молекулы, можно выделить три области, в которых зависимости Δf от n различны. При небольших n эта зависимость линейна ($\Delta f/\Delta n = \text{const}$), при больших n прирост Δf очень мал, при сильном изменении n ($\Delta f/\Delta n \rightarrow 0$) и, наконец, в промежуточной области Δf и n связывает нелинейная зависимость, сопровождающаяся постепенным уменьшением отношения $\Delta f/\Delta n$ с увеличением n . Эта промежуточная область и включает олигомерные соединения, к которым относятся вещества с молекулярной массой в пределах обычно 100–10 000 и числом звеньев от 2–8 до 1000. Конечно, в зависимости от химического строения повторяющихся звеньев и даже для одного гомологического ряда в зависимости от того, какой именно физический параметр выбран в качестве регистрируемого критерия, каким методом проводится его измерение и т. д., граничные значения длин молекул, относимых к олигомерам, могут изменяться. Однако в любом случае олигомеры занимают промежуточное положение между низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями. С промежуточным положением в гомологических рядах связаны и свойства олигомеров. Подобно низкомолекулярным веществам олигомеры могут характеризоваться индивидуальными физическими

константами и одновременно проявлять специфические для полимеров свойства. В соответствии с этим в число олигомерных соединений входят не только синтетические продукты олигомеризации, получаемые превращением мономера или смеси мономеров в олигомер (олигодиены, олигоалкиленгликоли, олигоэпоксиды, олигоэфир, фенолоформальдегидные олигомеры и т.д.), но и многие природные вещества, а также продукты их переработки. В число этих олигомеров входят самые разнообразные вещества от биологически активных соединений до парафинов, нефтяных масел и восков. Легко обнаруживается олигомерная природа многочисленных алициклических, ароматических, гетероцепных и других соединений.

Олигомеры, применяющиеся в каучук-олигомерных композициях, можно разделить на реакционноспособные и нереакционноспособные. К первым относят олигомеры, в состав которых входят функциональные группы, способные к дальнейшим химическим превращениям, а ко вторым — олигомеры, химически стабильные при изготовлении, переработке и эксплуатации содержащих их композиций. Оба вида олигомеров по строению основной цепи подразделяют на карбоцепные, гетероцепные и элементоцепные. Реакционноспособные олигомеры характеризуют также по типу функциональных групп (виниловые, акриловые, гидроксильные, карбоксильные, эпоксидные и т.д.) и их расположению в молекуле (в основной цепи, в боковых ответвлениях, на концах цепи или статистически расположенные по цепи и т.д.). Часто реакционноспособные олигомеры разделяют и по способу дальнейшего превращения в полимер на полимеризационные (олигодиены, олигоэфиракрилаты, олигоэфирэпоксиды, уретанообразующие олигомеры и др.) и поликонденсационные (олигосилоксандиолы, фенолоформальдегидные, карбамидные и др.).

Отнесение олигомера к той или иной группе зависит от состава каучук-олигомерной композиции и от того, в какие характерные химические реакции вступают функциональные группы. Например, олигоалкиленгликоли являются нереакционноспособными олигомерами в композициях с диеновыми каучуками, но реакционноспособными олигомерами при отверждении их диизоцианатами.

В резиновой технологии применяются как нереакционноспособные, так и реакционноспособные олигомеры. В настоящее время резиновая промышленность переживает период проверки эффективности в каучук-олигомерных композициях различных олигомеров, разрабатываемых специально для резиновой промышленности и для применения в других областях полимерной технологии. Большой интерес к применению разнообразных олигомеров вызван тем, что, во-первых, по влиянию на технологические свойства и процессы переработки эластомерных композиций эффективность олигомеров различного строения, но близких по молекулярной массе и совместимости с каучуком, примерно одинакова, а, во-вторых, тем, что влияние олигомеров разного строения на свойства резины неодинаково, в связи с чем необходимо выбирать наиболее эффективные добавки с учетом конкретных условий эксплуатации резины. Так, в связи с необходимостью уменьшить экстракцию ингредиентов из резины топливом разработаны олигомерные антиоксиданты,

пластификаторы и другие ингредиенты. Кроме того, многие олигомеры являются добавками полифункционального действия. Например, олигоэфиракрилаты являются пластификаторами при переработке и усиливающими наполнителями в вулканизированной композиции; парафины (олигоэтилены) облегчают переработку смесей и защищают резины от озонного растрескивания; жирные кислоты (олигоэтиленкарбоновые кислоты), олигоалкиленгликоли не только понижают вязкость резиновых смесей, но и воздействуют на сшивание каучука, повышая эффективность использования вулканизирующих систем.

Еще одним достоинством олигомерных добавок является их доступность. Таким образом, возможность использования олигомера в каждой конкретной композиции зависит от совокупности химических и коллоидно-химических характеристик композиции и способов ее переработки. Для нереакционноспособных в данной композиции олигомеров наиболее важными являются факторы совместимости каучука и олигомера, характер диффузии олигомера и степень ассоциации его молекул в эластической матрице, вызывающие изменение различных физических свойств композиции, а также степень воздействия на химические реакции в эластомерной композиции при ее вулканизации или в условиях эксплуатации. Для реакционноспособных олигомеров влияние на вязкоупругие свойства исходных (невулканизированных) композиций является относительно менее критическим фактором. Более важным представляется совокупность факторов, определяющих взаимодействие олигомера с каучуком при вулканизации и дальнейшее изменение образующихся продуктов в условиях эксплуатации резины. Поэтому наиболее эффективное применение олигомеров в композициях с каучуками должно основываться на знании закономерностей изменений под их влиянием структуры композиции, а для выбора конкретного олигомера необходимо проведение специальных экспериментов. Ниже сформулированы представления о структуре каучук-олигомерных композиций, ее изменении при использовании олигомеров различного строения, систематизированы сведения о каучук-олигомерных композициях, указаны пути направленного регулирования их свойств.

Строение и свойства каучук-олигомерных композиций

Как уже указывалось, олигомеры, применяющиеся в каучук-олигомерных композициях, делятся на две большие группы. К первой группе относятся вещества, практически не претерпевающие химических превращений в условиях переработки и эксплуатации (нереакционноспособные олигомеры), а ко второй — вещества, вступающие в разнообразные химические реакции при переработке резиновых смесей (реакционноспособные олигомеры). Первая группа включает пластификаторы, нефтяные масла, смолы и другие соединения, которые влияют непосредственно на физическую структуру композиций, изменяя релаксационное поведение эластомера, а также косвенно, за счет различных коллоидно-химических, физических факторов, влияют на химические реакции реакционноспособных добавок с каучуком. Во вторую группу входят олигоэфиракрилаты, олигоэфирэпоксиды, олигодienes, фенолоформальдегидные олигомеры и другие соединения, которые, вступая в химические реакции с каучуком, обуславливают образование специфических структур, связывающих каучук и олигомер в одно целое.

Закономерности поведения каучук-олигомерных композиций, содержащих олигомеры этих двух типов, рассматриваются ниже. В качестве нереакционноспособных использованы олигомеры, главной функцией которых является пластификация эластомерных композиций. В качестве реакционноспособных использованы олигоэфиракрилаты, поведение которых проанализировано с различных точек зрения в работах прежде всего советских исследователей. Выбранные объекты близки по химической природе, являясь сложными олигомерами, что облегчает сопоставление результатов их изучения между собой. Выявление более или менее общих особенностей поведения этих композиций позволит прежде всего установить для них связь структура — свойства в высокоэластическом состоянии и определить пути практического использования этих данных при изучении свойств других каучук-олигомерных композиций.

1.1. Взаимодействие эластомеров с нереакционноспособными олигомерами

Нереакционноспособные олигомеры обычно являются ингредиентами полифункционального действия: наряду с явно выраженным воздействием на какую-нибудь одну характеристику композиции они влияют на ряд других, включая параметры процессов переработки и свойства изготовленных из них изделий. Однако общим для всех нереакционноспособных олигомеров является воздействие на вязкоупругие свойства эластомеров, т.е. пластифицирующее действие. Изучение эффектов пла-

стификации в эластомерах позволяет составить представление о структуре композиции и ее связи со свойствами полученных резин. Эти сведения, сопоставляемые с особенностями химического строения олигомеров, дают возможность хотя бы качественно оценить влияние олигомеров на изменение других характеристик композиции. Поскольку закономерности пластификации эластомерных композиций не изменяются при переходе от олигомеров к веществам, близким к ним по типу функциональных групп и молекулярной массе, но не являющихся олигомерами по химическому строению, в этом разделе суммируются сведения о пластификации эластомеров соединениями различной природы, объединяемыми по функциональному признаку — воздействию на вязкоупругие свойства композиций (резиновых смесей и вулканизатов).

Общие закономерности взаимодействия пластификаторов с полимерами, разработанные в основном для композиций на основе пластиков и волокон [2–6], в целом применимы и для эластомеров. В соответствии с ними при пластификации эластомеров уменьшается вязкость резиновых смесей, что облегчает их переработку, уменьшается прочность и возрастает эластичность вулканизированных эластомерных композиций (резин), понижается их температура стеклования и т.д. Степень изменения этих свойств зависит от количества и химического строения пластификатора, а эффективность пластификатора связана с его совместимостью с эластомером. Обнаружены случаи немоного изменения свойств резин в присутствии небольших количеств пластификатора [7, с. 213; 8, с. 138], внешне напоминающие явление антипластификации для пластиков. Имеются сведения и о межструктурной пластификации в эластомерных композициях [3, с. 180].

Вместе с тем из общих закономерностей пластификации следует, что для эластомеров, к которым относятся гибкоцепные полимеры с низким межмолекулярным взаимодействием, эффект пластификации не может быть высоким [3, с. 77]. Действительно, для линейных (несшитых в трехмерную сетку) каучуков под действием пластификаторов наблюдается в основном понижение вязкости композиций при переработке, тогда как эластичность при пониженных температурах (но в области выше T_g) возрастает мало.

Понижение вязкости при пластификации как жесткоцепных (пластики), так и гибкоцепных (эластомеры) полимеров в вязкотекучем состоянии при высокой подвижности цепи связано с облегчением перемещения целых макромолекул друг относительно друга. Если для пластиков высокая вязкость расплава связана с жесткостью цепей и сильным межмолекулярным взаимодействием, то для гибкоцепных эластомеров характерна повышенная молекулярная масса $[(1 \div 5) \cdot 10^5$ по сравнению с $(1 \div 4) \cdot 10^4$ для пластиков].

При понижении температуры до перехода в температурный интервал эксплуатации материала в композициях жесткоцепных полимеров изменения их структуры, связанные с присутствием пластификатора, фиксируются вследствие перехода полимера из вязкотекучего в стеклообразное (или кристаллическое) состояние и выявляются при измерении физико-механических, теплофизических, электрических и прочих характеристик материала. В несшитых эластомерных композициях, которые

эксплуатируются при температурах, превышающих T_g , перехода из вязкотекучего состояния не происходит. Поэтому при небольших деформациях, при которых перемещения макромолекул затруднены, повышение эластичности линейных эластомеров при пластификации невелико и мало сказывается на свойствах композиции.

Для эластомерных композиций характерен переход из вязкотекучего в высокоэластическое состояние в результате сшивания линейных гибкоцепных макромолекул в единую трехмерную сетку. В этом случае наблюдается значительное влияние пластификатора на разнообразные характеристики получаемого материала, связанное с повышением его эластичности. Сильно влияют на эластичность сшитых эластомерных композиций и параметры образующейся трехмерной сетки, поэтому изучение эффективности пластификаторов (нереакционноспособных олигомеров) в них невозможно без одновременного рассмотрения условий формирования и строения соответствующей вулканизационной структуры. Кроме того, эффективность действия пластификаторов зависит от всех других компонентов эластомерных композиций, оказывающих влияние на ее эластические свойства (усиливающие наполнители, различные модификаторы и т.д.).

Дополнительные сложности в изучении поведения пластификаторов в эластомерах связаны с их влиянием на процессы формирования вулканизационной структуры. При этом основным эффектом является разбавление композиции, в результате которого возрастает доля внутримолекулярных реакций присоединения агента вулканизации и соответственно несколько уменьшается доля межмолекулярных реакций сшивания [9, 10]. Кроме того, необходимо учитывать возможность непосредственного взаимодействия агентов вулканизации с олигомерами и уменьшение вследствие этого густоты формирующейся сетки. Для нерекционноспособных олигомеров и пластификаторов эти реакции не имеют существенного значения. Для ускорительно-серных систем они протекают с заметной скоростью лишь при 180–200°C [8, с. 188; 11], а ощутимый непродуктивный расход пероксида дикумила при 150–160°C наблюдается [12] в композициях со сложноэфирными пластификаторами лишь при большом содержании пластификатора (свыше 20 масс. ч.). Однако для других типов олигомеров, например олигодиенов, подобные реакции существенны и сильно осложняют вулканизацию (см. гл. 5).

Если олигомер обладает поверхностно-активными свойствами (олигоэтиленгликоли, олигогликольдиацинаты и др.), то в его присутствии скорость ускорительно-серной вулканизации и густота образующейся трехмерной сетки может возрасти [8, с. 242; 13, 14]. При этом произойдет дополнительное повышение эластичности материала вследствие увеличения степени сшивания эластомера.

Таким образом, поведение пластификаторов в эластомерах связано с действием совокупности факторов, влияющих на подвижность молекул в трехмерной сетке в высокоэластическом состоянии. Эффективность действия пластификаторов зависит как от типа каучука, природы и концентрации пластификатора, так и от густоты и топологии сетки, присутствия других компонентов композиции, условий испытания и других факторов, влияющих на эластичность системы.

С целью изучения влияния различных факторов на поведение пластификаторов в эластомерных композициях была исследована пластификация резиновых смесей и вулканизатов на основе малополярного (СКМС-30 АРК) и полярного (СКН-26М) каучуков пластификаторами разной природы и вулканизирующими системами, обеспечивающими формирование вулканизационных сеток различного типа. В качестве пластификаторов были применены сложноэфирные соединения — дибutilфталат (ДБФ), дибutilсебацат (ДБС) и эфир ЛЗ-7, а также хлорпарафин ХП-333, нефтяное масло стабилпласт-62. Композиции на основе этих каучуков вулканизовали пероксидом дикумила и тиурамом Д в комбинации с оксидом цинка. Кроме того, в качестве ускорительно-серной системы использовали для СКМС-30 АРК комбинацию серы, сульфенамида Ц и оксида цинка, а для СКН-26 — серы, меркаптобензотиазола (МБТ) и оксида цинка. Количество вулканизирующей системы подбирали так, чтобы пластифицированные вулканизаты на основе одного и того же каучука как можно меньше различались по густоте сетки.

Поведение систем на основе обоих каучуков при вулканизации и свойства вулканизатов при повышенных температурах (например, модуль сдвига композиции при температуре вулканизации, определяемый реометрически) зависят от концентрации пластификатора и типа химических реакций, протекающих при вулканизации, но изменяются одинаково для композиций с различными пластификаторами. При вулканизации растворимым в эластомерах пероксидом дикумила индукционный период и скорость вулканизации мало меняются с увеличением концентрации пластификатора. В композициях с вулканизирующими системами, содержащими нерастворимый оксид цинка (тиурамная и ускорительно-серная), при небольшом содержании пластификатора (до 3–5 масс. ч.) индукционный период вулканизации увеличивается, а скорость вулканизации уменьшается, очевидно, вследствие адсорбции пластификатора на оксиде цинка и торможения развивающихся на его поверхности химических реакций компонентов вулканизирующей системы [8, с. 213]. При дальнейшем увеличении концентрации пластификатора указанные параметры вулканизации изменяются сравнительно мало. При увеличении концентрации пластификатора густота сетки композиции, вулканизированной в оптимуме, постепенно уменьшается примерно одинаково для пластификаторов различного химического строения, но несколько различна для пероксидных резин, с одной стороны, и ускорительно-серных и тиурамных — с другой (рис. 1.1). Очевидно, в случае растворимого агента вулканизации побочные реакции с пластификатором протекают более заметно, чем при серной или тиурамной вулканизации, связанных с протеканием гетерогенных реакций, а уменьшение густоты сетки определяется главным образом разбавлением системы и увеличением внутримолекулярного присоединения серы [10, 12]. Другие особенности свойств этих различающихся по структуре сеток, измеряемых при повышенных температурах, не выявляются достаточно отчетливо.

Они обнаруживаются при определении механических характеристик пластифицированных резин при комнатной температуре. Свойства ре-

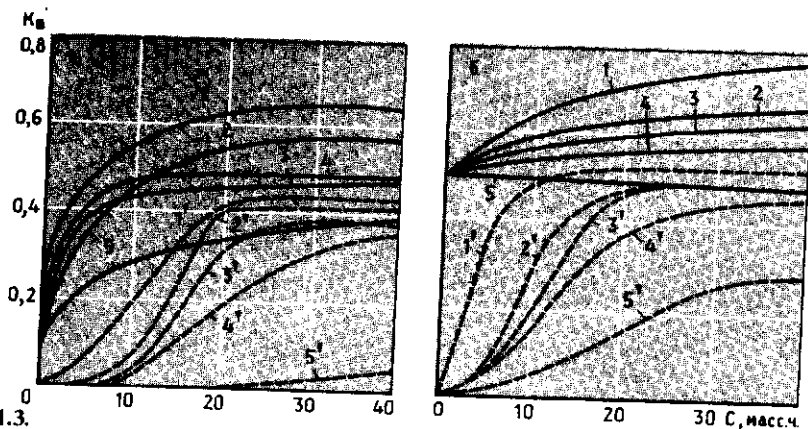


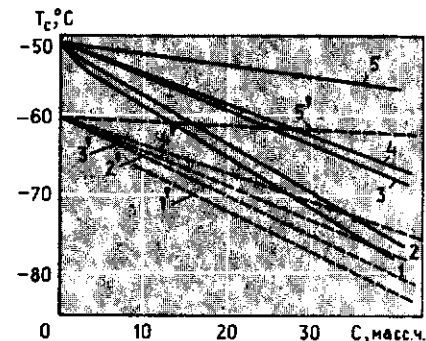
Рис. 1.3. Зависимость коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению при -45°C (1, 2, 3, 4, 5) и при -55°C (1', 2', 3', 4', 5') сульфенамидно-серных (а) и пероксидных резин (б) на основе СКМС-30 АРК от содержания пластификаторов: 1, 1' - ДБС; 2, 2' - эфир ЛЗ-7; 3, 3' - ХП-333; 4, 4' - ДБФ; 5, 5' - стабипласт-62.

опытами показано, что этот эффект не может быть объяснен некоторым изменением степени сшивания в пластифицированных резинах.

Вместе с тем для тех же вулканизатов БСК температура стеклования (определенная dilatометрическим методом) линейно уменьшается при увеличении концентраций пластификатора практически во всей изученной области концентраций (рис. 1.4). Конечно, при этих испытаниях также проявляется большая эластичность пероксидных вулканизатов (T_g для них ниже, чем для остальных) и разный темп понижения T_g в зависимости от типа пластификатора. Наибольшая ΔT_g характерна для ДБС, а по уменьшению значения ΔT_g пластификаторы располагаются в тот же ряд, что и по влиянию на коэффициент морозостойкости (см. рис. 1.3 и 1.4). Однако линейный характер уменьшения T_g от концентрации пластификатора реализуется для всех исследованных систем.

Если на основании полученных данных построить зависимости $K_v - T_g$ (рис. 1.5), то на них отчетливо выделяются два участка: вначале при понижении T_g на $4-6^{\circ}\text{C}$ эластичность резин (при температуре выше T_g) резко возрастает, а затем при дальнейшем понижении T_g еще на $15-20^{\circ}\text{C}$ меняется мало или не меняется вообще. И это несмотря на то, что наблюдаемые значения K_v заметно меньше предельных (далеки от 1). Важно, что в композициях с трехмерной сеткой данного типа возле одной кривой располагаются экспериментальные точки для разных изученных пластификаторов (эффективных и не очень эффективных по влиянию на эластические свойства вулканизатов при пониженных температурах). При этом если для K_v , определенных при -55°C , наблюдается некоторое различие в зависимостях $K_v - T_g$ для различных типов сетки, то для K_v , определенных при -45°C и особенно при -35°C , на одну кривую укладываются экспериментальные точки для всех исследуемых вулканизатов, различающихся типом сетки, природой и количе-

Рис. 1.4. Зависимость температуры стеклования сульфенамидно-серных (1, 2, 3, 4, 5) и пероксидных резин (1', 2', 3', 4', 5') на основе СКМС-30 АРК от содержания пластификаторов: 1, 1' - ДБС; 2, 2' - эфир ЛЗ-7; 3, 3' - ХП-333; 4, 4' - ДБФ; 5, 5' - стабипласт-62.



ством пластификатора и даже для контрольных вулканизатов без пластификаторов (рис. 1.6). Следует отметить, что в эту зависимость на «неактивной» части кривой не укладываются данные для резин с ДБС, что обусловлено, по-видимому, некоторым специфическим изменением свойств резин из-за возможности кристаллизации ДБС при большом его содержании в композиции при низких температурах испытания. Процесс, при котором при введении пластификатора эластические свойства композиции улучшаются, можно называть эластификацией, и, соответственно, вводимую добавку — эластификатором. При добавлении избытка пластификатора происходит разбавление системы и ухудшение механических свойств, т.е. эта часть добавляемого пластификатора является собственно пластификатором или разбавителем.

Полученные данные показывают, что хотя подвижность цепей эластомеров (судя по изменению T_g) непрерывно возрастает вплоть до введения больших количеств пластификатора, к улучшению механических свойств вулканизатов приводит лишь некоторое первоначальное повышение их подвижности. Поскольку характер воздействия разных по химическому строению пластификаторов на систему (во всяком случае при заданных густоте сетки и ММР активных цепей) примерно одинаков, то он, очевидно, связан с изменением физической структуры композиции (повышением подвижности цепей). При этом следует иметь в виду, что для одинакового повышения подвижности цепей необходимо меньшее количество эффективного и большее количество менее эффективного пластификатора.

Для объяснения полученной зависимости важно знать, молекулярной или межструктурной является пластификация эластомерных композиций. На молекулярный характер пластификации указывает уже тот факт, что концентрация эластификатора — «активная» для улучшения механических свойств дозировка пластификатора — составляет $10-25$ масс. ч., что сильно превышает предельные дозировки всех известных межструктурных пластификаторов. Диаграммы фазового состояния исследуемых каучуков с пластификаторами (рис. 1.7) свидетельствуют о том, что для обычно применяемых композиций, в которых содержание полимера $\phi_2 = 0.7-1.0$, бутадиен-стирольный каучук термодинамически совмещается вплоть до T_g композиции со всеми исследуемыми пластификаторами, а бутадиен-нитрильный каучук — со всеми пластификаторами,

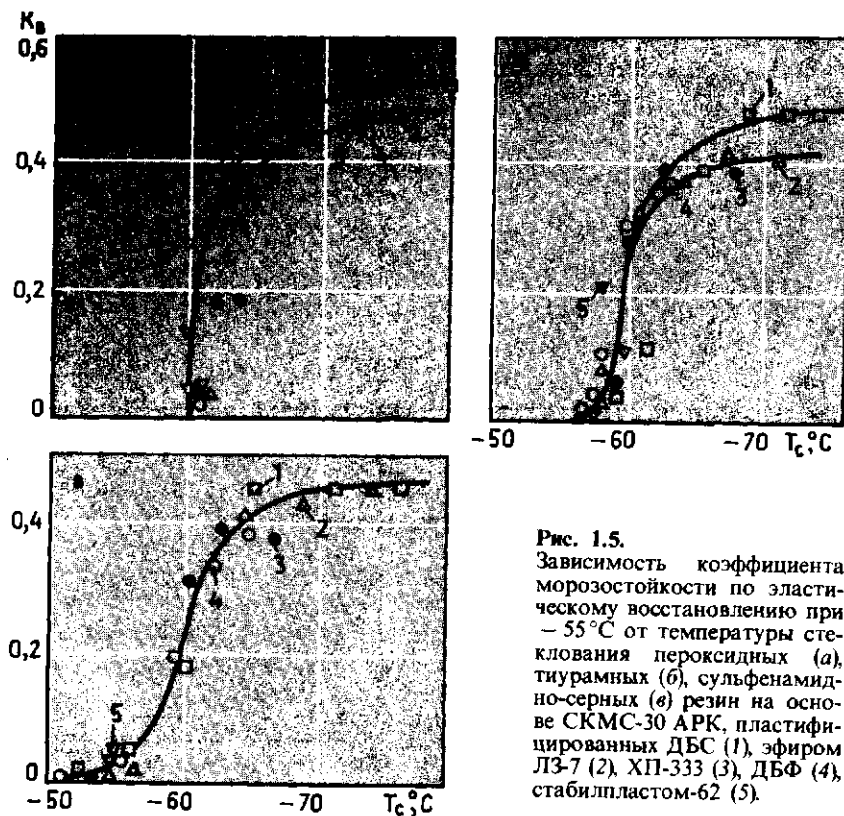
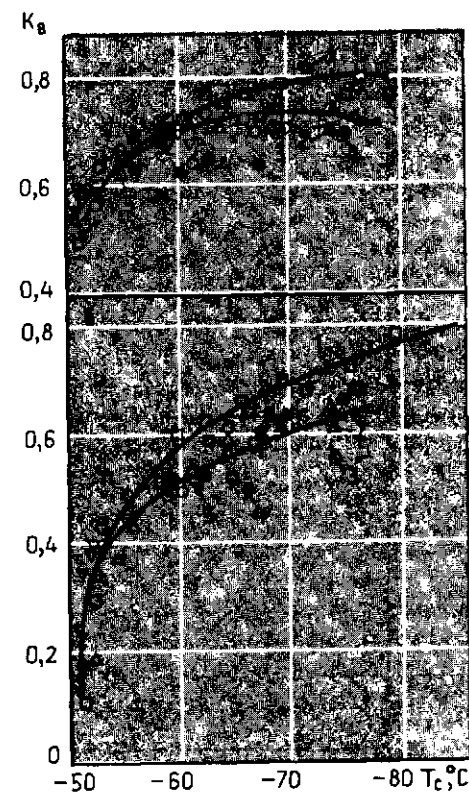


Рис. 1.5. Зависимость коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению при -55°C от температуры стеклования пероксидных (а), тиурамных (б), сульфенамидно-серных (в) резин на основе СКМС-30 АРК, пластифицированных ДБС (1), эфиром ЛЗ-7 (2), ХП-333 (3), ДБФ (4), стабилпластом-62 (5).

Рис. 1.6. Зависимость коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению при -35°C (а) и -45°C (б) от температуры стеклования резин на основе СКМС-30 АРК, пластифицированных ДБС (1), эфиром ЛЗ-7 (2), ДБФ (3), ХП-333 (4), стабилпластом-62 (5).



низка и мало повышается при пластификации, тогда как морозостойкость вулканизатов тех же резиновых смесей заметно возрастает при повышении густоты сетки, хотя T_g вулканизатов при этом изменяется незначительно [21]. Судя по эластичности вулканизатов с разными типами сетки поперечных связей (эластичность по отскоку, коэффициенты морозостойкости, температура стеклования), можно полагать, что большей упругостью и более равновесным характером подвижности цепей (во всяком случае в области небольших и умеренных деформаций) обладают пероксидные вулканизаты, тогда как сульфенамидно-серные и тиурамные вулканизаты имеют менее равновесную подвижность цепей. С этим связано и более заметное влияние пластификатора на механические свойства этих резин. Так, в случае пероксидных вулканизатов K_v достигают предельного значения при небольшой концентрации пластификатора (5–10 масс. ч.) и прирост K_v не очень велик (см. рис. 1.3), а для сульфенамидно-серных вулканизатов увеличение K_v значительно и для увеличения его до предельного значения требуется и заметно большее количество пластификаторов (20–25 масс. ч.).

Если наблюдаемое под действием небольших добавок пластификатора повышение эластичности резины связано с приближением эластомерной системы к равновесной деформируемости и имеет релаксационный характер, то оно может быть достигнуто и другими методами, не связанными с введением пластификатора. Такие приемы для эластомеров разработаны, наверное, еще полнее, чем для пластификов, где их часто используют для доказательства релаксационного характера процессов антипластификации. В частности, повышение коэффициента морозостойкости K_v для непластифицированных вулканизатов БСК наблюдали после того, как образцы выдерживали в растянутом состоянии

кроме неполярного масла стабилпласт-62 [18]. На достаточную совместимость вулканизатов из этих каучуков с пластификаторами указывает высокая степень их набухания в пластификаторах (рис. 1.8), довольно низкие параметры взаимодействия χ и близкие параметры растворимости δ (табл. 1.1) для большинства композиций изучаемых каучуков и пластификаторов [19, с. 422; 20, с. 59].

При молекулярной пластификации жесткоцепных полимеров немотонное изменение механических свойств в стеклообразном состоянии при монотонном изменении T_g известно как явление «антипластификации». Его связывают с приближением системы под влиянием пластификатора к равновесному состоянию при формировании композиции в расплаве, т.е. выше T_g и фиксировании его при охлаждении композиции ниже T_g . В эластомерных композициях повышенная подвижность цепей фиксируется сеткой химических связей выше T_g , поэтому наблюдаемые эффекты связаны с приближением к равновесному состоянию вулканизационной структуры. Следовательно, потенциальная эффективность пластификатора зависит от того, насколько неравновесной является сформировавшаяся вулканизационная структура. Этот вывод подтверждается тем обстоятельством, что морозостойкость резиновых смесей

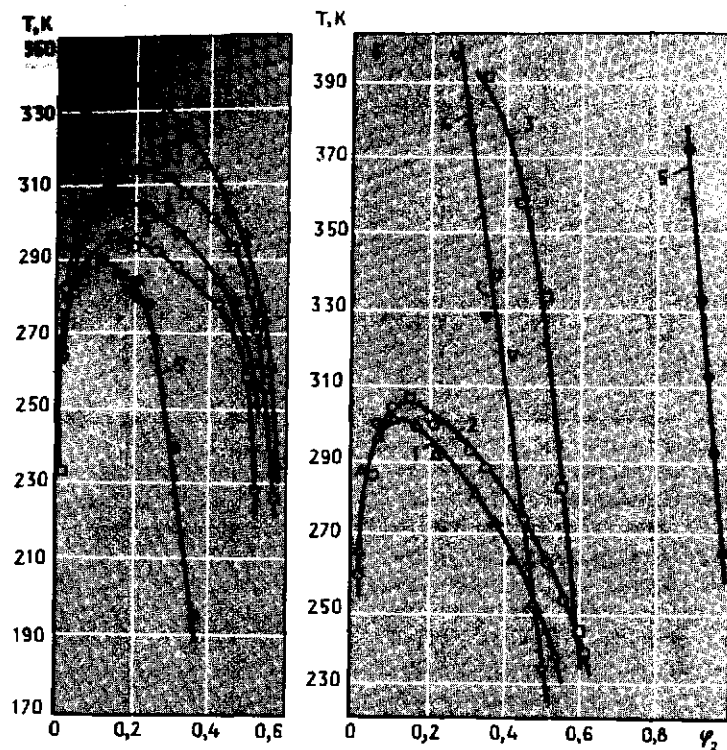


Рис. 1.7.
Фазовые диаграммы SKMC-30 АРК (а) и SKN-26М (б), пластифицированных ДБФ (1), ДБС (2), ДБКФ (3), ХП-333 (4), стабиластом-62 (5).

и давали отдых после охлаждения [22], а для непластифицированных вулканизатов БНК после цикла частичное набухание—отбухание. Повышенную эластичность сохраняли вулканизаты БНК и после экстракции из них пластификатора. Разные методы повышения равновесного характера сетки можно рассматривать взаимозаменяемыми. С этим, по-видимому, связан тот факт, что на одну кривую $K_v - T_c$ (см. рис. 1.6) попадают точки как для пластифицированных композиций, так и для непластифицированных композиций с разным типом сетки (при близкой общей густоте сетки). Если, наоборот, в непластифицированные вулканизаты вводить пластификатор путем набухания, то для сульфенамидно-серных вулканизатов обнаруживается повышенная эффективность пластификации по сравнению с обычным путем добавления пластификатора при изготовлении резиновой смеси (рис. 1.9 и 1.10) [23]. Для пероксидных вулканизатов влияние способа введения пластификатора в композицию (при изготовлении резиновой смеси или набуханием вулканизата) не сказывается на значениях коэффициентов их морозостойкости при пониженных температурах. Сравнение вулканизатов с примерно одинаковыми модулями упругости приводит к выводу, что эффект свя-

зан главным образом с неодинаковым уровнем неравновесности структуры сравниваемых вулканизатов.

К этому выводу приводит и рассмотрение данных, приведенных на рис. 1.11, из которых следует, что хотя после 28 сут старения при 100 °С ДБС полностью улетучивается из резины, пластифицированной набуханием вулканизата, ее морозостойкость при - 50 °С выше, чем у резины, пластифицированной при изготовлении резиновой смеси и содержащей к этому моменту старения 10–11 масс. ч. ДБС. Поскольку модуль эластичности обеих резин при старении меняется одинаково, эти различия в эластичности объясняются более равновесным характером деформации вулканизационной сетки, пластифицированной набуханием. Очевидно, вулканизаты, полученные без пластификатора, характеризуются менее равновесной структурой. Если пластификатор вводится при изготовлении резиновой смеси, то при вулканизации он, уменьшая вязкость вулканизирующейся смеси и воздействуя на скорость сшивания, способствует формированию структуры с меньшими внутренними напряжениями по сравнению с композицией без пластификатора. Однако при введении пластификатора путем набухания в вулканизат эластичность системы не только достигает, но даже превосходит уровень пластифицированного вулканизата. Это свидетельствует о дополнительной возможности повышения подвижности цепей в такой композиции.

Поскольку реальный вулканизат всегда содержит набор активных цепей разной длины и соответственно различной подвижности, можно полагать, что дополнительный эффект пластификатора связан с тем, что он в первую очередь способствует повышению подвижности наименее подвижных цепей. Это означает, что для эффективности пластификатора в эластомерах желательнее преимущественное распределение его вблизи именно этих цепей. Неравномерное распределение в резине пла-

Таблица 1.1

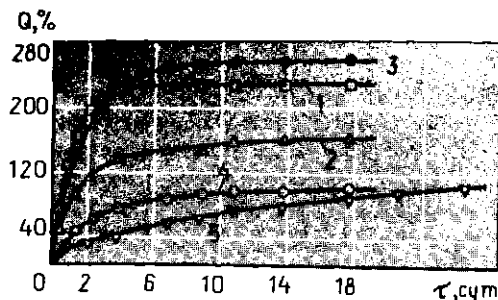
Влияние типа пластификатора на максимальную степень набухания и константу Флори–Хаггинса ненаполненных резин на основе SKMC-30 АРК и SKN-26М

Пластификатор	Вулканизирующая группа		Степень набухания, %		Константа Флори–Хаггинса χ	
	SKMC-30 АРК	SKN-26М	SKMC-30 АРК	SKN-26М	SKMC-30 АРК	SKN-26М
ХП-333			282	80	0,28	0,75
ДБС	Сульфенамид Ц + сера	Каптакс	255	170	0,35	0,40
Эфир ЛЗ-7		(МБТ) +	167	146	0,46	0,52
Стабилпласт-62		+ сера	119	—	0,63	—
ДБФ			107	460	0,67	— 0,38
ХП-333	Тиурам	Тиурам +	266	80	0,33	0,79
ДБС		+ сера	243	170	0,43	0,48
Эфир ЛЗ-7			157	145	0,53	0,51
Стабилпласт-62			130	—	0,62	—
ДБФ			92,5	424	0,65	— 0,23
ХП-333	Пероксид дикумила		230	84	0,33	0,73
ДБС			205	170	0,40	0,47
Эфир ЛЗ-7			130	150	0,52	0,53
Стабилпласт-62			125	—	0,56	—
ДБФ			79	448	0,75	— 0,105

Рис. 1.8.

Кинетические кривые набухания сульфенамидно-серных вулканизатов на основе СКМС-30 АРК в пластификаторах:

1-ДБС; 2-эфир ЛЗ-7; 3-ХП-333; 4-ДБФ; 5-стабилпласт-62.



стификаторов, введенных путем набухания, подтверждается результатами исследования композиций, пластифицированных ДБС. В отличие от других изученных пластификаторов ДБС является кристаллизующимся веществом с температурой кристаллизации -12°C , поэтому при меньших температурах он может кристаллизоваться в образце вулканизата при условии выделения ДБС в виде отдельной фазы. Как следует из рис. 1.9 при содержании в образце свыше 20 масс. ч. ДБС наблюдается уменьшение коэффициента морозостойкости, а при увеличении его содержания до 40 масс. ч. коэффициент морозостойкости практически равен нулю (образец замерзает). Такой же эффект, но при большем содержании ДБС наблюдается в вулканизатах как БСК, так и БНК, в которые пластификатор вводили при изготовлении смесей. В случае установления в композиции равновесия между растворенным и закристаллизованным ДБС, можно было ожидать сохранения K_v (или его небольшого уменьшения) при увеличении «избытка» ДБС в системе, поскольку концентрация растворенного ДБС при этом не изменяется. Резкое уменьшение коэффициента морозостойкости при увеличении концентрации пластификатора свидетельствует о том, что после растворения начального сравнительно небольшого количества ДБС, обеспечивающего эластификацию системы, последующие количества ДБС ассоциируют с уже растворенными молекулами и, когда вследствие повышения концентрации ДБС, ассоциаты увеличатся до размеров частиц дисперсной фазы, весь введенный пластификатор кристаллизуется. В результате резко ухудшается морозостойкость образца. Неравномерное распределение ДБС обуславливается его большей склонностью к ассоциации, чем к молекулярному растворению в полимере. Большая степень набухания участков сетки, содержащих длинные активные цепи, приводит к преимущественному размещению ассоциатов в этих участках и избирательному ускорению релаксации менее «упругих» длинных активных цепей сетки.

Очевидно, эффективными пластификаторами для эластомеров служат вещества, являющиеся не очень хорошими растворителями для них. Действительно, распределение пластификаторов по растворимости в каучуках не совпадает с их распределением по влиянию на эластичность резин, особенно при пониженной температуре испытания. Например, из диаграмм фазового состояния (см. рис. 1.7) в композициях на основе БСК следует, что наименьшую ВКТС (17°C) и наилучшую совместимость имеет стабилпласт-62 – наименее эффективный пластифика-

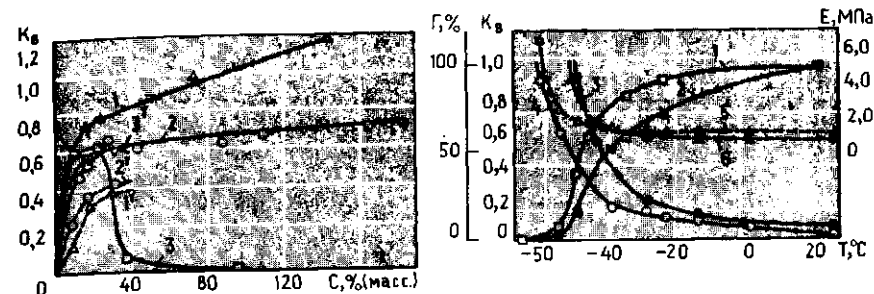


Рис. 1.9.

Зависимость коэффициента морозостойкости вулканизатов при -45°C от содержания пластификаторов ДБФ (1, 1'), ХП-333 (2, 2') и ДБС (3, 3'):

1, 2, 3 – набухание резин в пластификаторах;
1', 2', 3' – введение пластификаторов на вальцах.

Рис. 1.10.

Температурная зависимость коэффициента морозостойкости (1, 2), гистерезисных потерь (3, 4) и модуля упругости (5, 6) резин от способа введения 20 масс. ч. ДБФ:

1, 4, 5 – набухание резины в ДБФ; 2, 3, 6 – введение ДБФ на вальцах.

тор в резинах, тогда как для композиций с хорошими пластификаторами ВКТС для ДБС (23°C) и хлорпарафина ХП-333 (32°C) близки, несмотря на очень разную эффективность их действия, а для хлорпарафина ХП-333 (32°C) и ДБФ (67°C) сильно различаются, хотя эффективность пластификаторов сопоставима. Такая же картина наблюдается для композиций на основе БНК. Для композиции БНК – ДБФ ВКТС = 28°C , а для гораздо более эффективного ДБС ВКТС = 33°C . В то же время для композиций с ДБКФ, еще более эффективным пластификатором, чем ДБС, ВКТС превышает 100°C .

В связи с этим для оценки эффективности пластификаторов в эластомерах важно измерять не предельную степень, а кинетику набухания вулканизатов в пластификаторах. Действительно, скорость набухания вулканизатов БСК в пластификаторах меняется в зависимости от химического строения пластификатора в таком же порядке, как и коэффициент морозостойкости K_v в пластифицированных вулканизатах. Неравномерному распределению пластификатора способствует, как уже отмечалось, и выраженная тенденция к ассоциации в сравнении с тенденцией к молекулярному растворению в полимере.

В то же время, если каучук и пластификатор несовместимы, то влияние пластификатора на подвижность активных цепей сетки невелико из-за фазового разделения компонентов композиции. В этом случае эластичность композиции при пониженных температурах возрастает мало или вообще не возрастает, а эффект пластификации проявляется в основном при переработке композиции до их вулканизации. Для улучшения технологических свойств резиновых смесей такие межструктурные (плохосовместимые с каучуком) пластификаторы являются

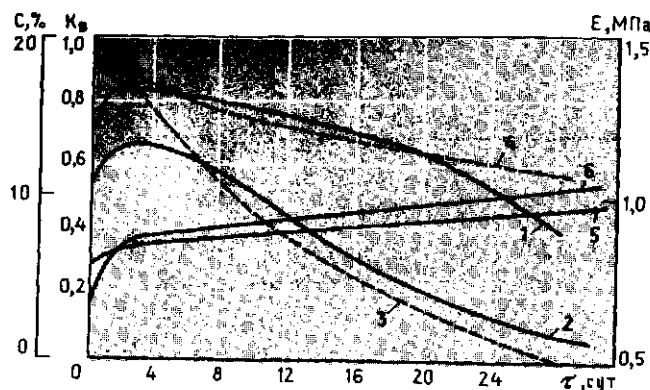


Рис. 1.11.

Зависимость коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению при -50°C резины на основе СКМС-30 АРКМ-15, пластифицированной ДБС, от продолжительности вылежки при 100°C :

1, 2 — коэффициент морозостойкости при пластификации путем набухания и на вальцах; 3, 4 — содержание пластификатора в вулканизате при его введении путем набухания и на вальцах; 5, 6 — модуль упругости вулканизатов при введении пластификатора путем набухания и на вальцах.

даже более эффективными добавками, чем молекулярные пластификаторы. Поскольку при переработке происходит перемещение больших отрезков или целых макромолекул, то молекулярные пластификаторы, способствующие повышению подвижности сравнительно небольших отрезков цепи, соответствующих размеру активных цепей сетки, в этих условиях мало эффективны, а различия в молекулярном строении пластификатора не выявляются.

Можно ожидать, что более эффективными молекулярными пластификаторами для этого окажутся олигомерные добавки большей молекулярной массы, которые будут способствовать релаксации напряжения и перемещению больших отрезков цепи или целых макромолекул. С введением очень небольших добавок молекулярных пластификаторов сравнительно небольшой молекулярной массы связан специфический эффект увеличения вязкости невулканизованной композиции. Он обусловлен, по-видимому, повышением подвижности части отрезков нешитых цепей между узлами флуктуационной сетки зацеплений, сохраняющейся в такой композиции без изменения (см. разд. 1.2). В этом случае следствием ускорения релаксации отрезков цепей окажется, очевидно, более равномерное нагружение всей флуктуационной сетки и повышение сопротивления образца течению (т.е. его вязкости).

Основываясь на установленных закономерностях, можно ожидать, что все факторы, способствующие уменьшению подвижности активных цепей сетки, должны увеличивать эффективность действия пластификаторов. В то же время под действием факторов, способствующих повышению подвижности цепи, эффективность пластификации эластомеров должна уменьшаться. Для кристаллизующихся при пониженных температурах каучуков регулярного строения необходимо учитывать измене-

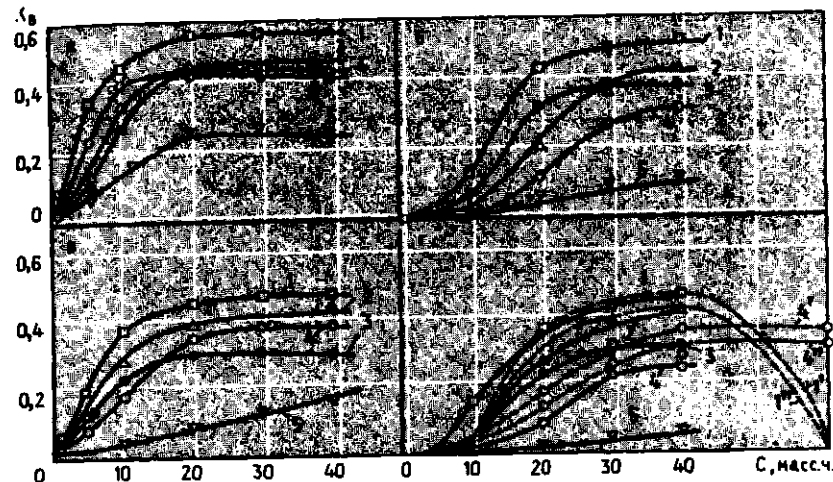


Рис. 1.12.

Зависимость коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению при -55°C пероксидных (а, в) и сульфенамидно-серных (б, г) резин на основе СКМС-30 АРК, наполненных 40 масс. ч. ПГМ-33 (а, б), 75 масс. ч. ПГМ-33 (в, г), 100 масс. ч. ПГМ-33 (з, 1', 4'') и 40 масс. ч. ПМ-75 (в, г) от содержания пластификаторов:

1, 1', 1'' — ДБС; 2 — эфир ЛЗ-7; 3 — ХП-333; 4, 4', 4'' — ДБФ; 5 — стабилпласт-62.

ние скорости и характера кристаллизации эластомера при ускорении релаксации длинных активных цепей сетки при пластификации.

Уменьшение подвижности цепей обычно вызывает введение в эластомерную композицию усиливающих наполнителей [24, гл. 11]. Для эластомерных композиций, наполненных техническим углеродом, в частности вулканизатов СКМС-30АРК с техническим углеродом малой (ПМ-30В и ПГМ-33) и высокой активности (ПМ-75), характерны закономерности пластификации, выявленные при изучении ненаполненных систем. Эффективность действия пластификаторов меняется в зависимости от густоты и типа вулканизационной сетки и содержания пластификатора, а влияние химического строения пластификатора на свойства вулканизата выявляется в заметной степени лишь при испытаниях при пониженных (но выше T_c) температурах (рис. 1.12 и 1.13). Наполненные техническим углеродом резины, как и ненаполненные вулканизаты, являются более эластичными при пониженной температуре, если вулканизовались пероксидами, и менее морозостойки в случае применения сульфенамидно-серной системы. Эффективным при повышении морозостойкости композиции является сравнительно небольшое количество пластификатора (5–20 масс. ч.), причем предельные значения коэффициента морозостойкости для пероксидных вулканизатов достигаются при меньшем количестве пластификатора, чем для сульфенамидно-серных. Дальнейшее увеличение содержания пластификатора не сопровождается увеличением эластичности наполненного сшитого эластомера, не изменяется в наполненных резинах СКМС-30 АРК и расположение пластификаторов в ряд по улучшению морозостойко-

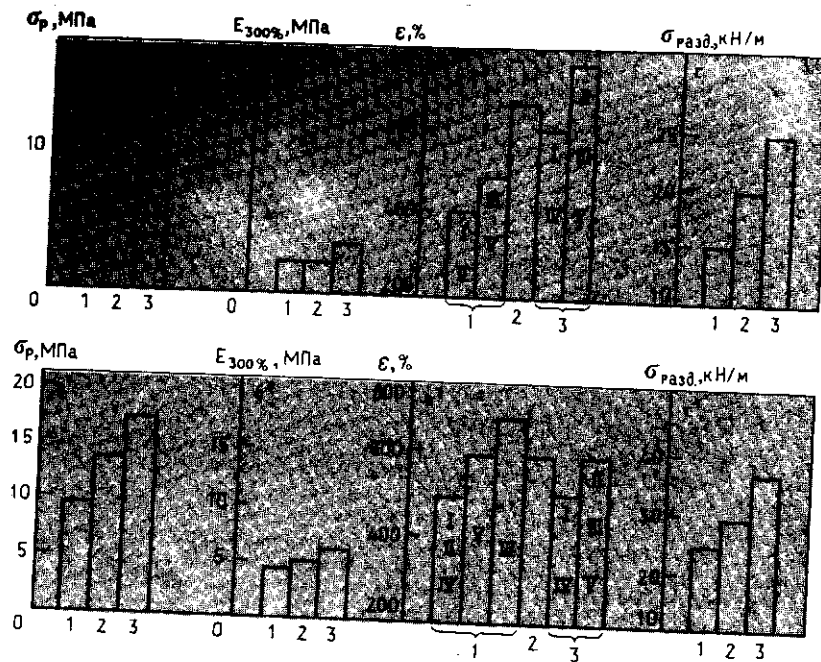


Рис. 1.13.

Диаграммы прочности при растяжении (а, а'), напряжения при удлинении 300% (б, б'), относительного удлинения при разрыве (в, в'), сопротивления раздиру (г, г') резин на основе СКМС-30 АРК, наполненных ПГМ-33 (а, б, в, г), ПМ-75 (а', б', в', г'), полученных вулканизацией с пероксидом дикумила (I), тиурамом Д (2), сульфенамидом и серой (3), содержащих 20 масс. ч. пластификатора:

I - ДБС; II - ДБФ; III - ХП-333; IV - эфир ЛЗ-7; V - стабипласт-62. Содержание наполнителя - 40 масс. ч.

сти. Наиболее эффективным пластификатором является ДБС, в порядке убывания эффективности затем располагаются эфир ЛЗ-7, ХП-333 и ДБФ и, наконец, стабипласт-62, который совсем мало влияет на морозостойкость сульфенамидно-серных резин при -55°C .

Сравнительно небольшое изменение эффективности пластификаторов (сложноэфирных и углеводородных) на эластичность при пониженных температурах содержащих наполнители резин на основе натурального, хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков отмечалась ранее [25]. Увеличение содержания малоактивного технического углерода ПГМ-33 до 75-100 масс. ч. не влияет в заметной степени на коэффициент морозостойкости пластифицированных резин. Для наполненных резин, пластифицированных ДБС, проявляется отмеченное и для ненаполненных резин понижение морозостойкости при избытке пластификатора - характерное проявление неравномерного распределения пластификатора в сетке наполненной эластомерной композиции (см. рис. 1.12).

Вместе с тем в эластомерных композициях с более высокодис-

персным техническим углеродом (ПМ-75) предельный уровень эластичности по $K_{\text{в}}$, достигаемый при пластификации, несколько ниже, чем в композициях с малоактивным техническим углеродом (типа ПГМ-33), а концентрация пластификатора, необходимая для эластификации системы, немного больше (см. рис. 1.12).

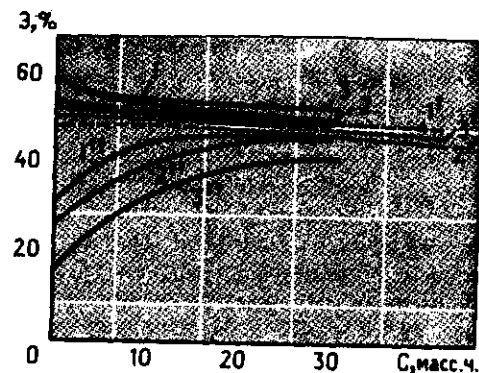
Некоторые дополнительные эффекты влияния пластификации на свойства композиций, наполненных усиливающим техническим углеродом, по сравнению с ненаполненными композициями проявляются и при более высокой температуре испытания - комнатной и повышенной. Например, при введении 1-3 масс. ч. сложноэфирных пластификаторов наблюдается скачкообразное снижение вязкости резиновых смесей СКМС-30 АРК, наполненных техническим углеродом ПМ-75, на первой стадии вулканизации при 150°C . В получаемых вулканизатах при этой концентрации пластификатора наблюдается повышение прочности при растяжении, связанное, очевидно, с уменьшением внутренних напряжений в композиции при формировании сетки. При большей концентрации пластификаторов происходит (см. рис. 1.13) общее для ненаполненных и наполненных композиций эластомеров с пластификаторами уменьшение твердости, модулей, прочности, сопротивления раздиру резин, небольшие изменения эластичности и изменение по кривой с минимумом относительного удлинения при разрыве.

Полученные данные свидетельствуют о том, что наполнение композиции техническим углеродом не вносит принципиальных изменений в процессы формирования вулканизационной структуры, а подвижность образующихся активных цепей (отрезков цепи между поперечными связями) при введении в композиции как малоактивных, так и усиливающих углеродных наполнителей меняется мало. При пониженных температурах это справедливо во всяком случае в интервале деформаций, реализуемых при измерении коэффициентов морозостойкости. Можно полагать, что в высокоэластическом состоянии твердая поверхность наполнителя ограничивает подвижность контактирующего с ним полимера на макромолекулярном и надмолекулярном уровне и мало изменяет сегментальную подвижность цепей. Очевидно, не столь значительным при адсорбции эластомеров является и изменение внутрифазного взаимодействия из-за высокой сегментальной подвижности цепей. Этот вывод не представляется сколько-нибудь парадоксальным, так как на поверхности адсорбируются целиком макромолекулы либо агрегаты макромолекул в результате взаимодействия с поверхностью лишь небольшого числа сегментов, тогда как большая часть сегментов распределяется в объеме эластомера в виде петель различной конформации или свободных концов [26, с. 89]. В условиях характерного для высокоэластического состояния небольшого межмолекулярного взаимодействия между сегментами заметного усиления межмолекулярного взаимодействия в результате продольного сжатия адсорбированных статистических клубков [26] ожидать также не приходится.

Влияние ограничения подвижности макромолекул твердой поверхностью наполнителя проявляется при измерении характеристик системы при больших деформациях, которые связаны с перемещением больших участков макромолекулы. С этим связано увеличение прочности и отно-

Рис. 1.14.

Зависимость эластичности по отскоку резин на основе СКМС-10 (1, 2, 3), СКМС-30 АРК (1', 2', 3'), СКМС-50 (1'', 2'', 3''), полученных вулканизацией пероксидом дикумила (1, 1', 1''), тиурамом Д (2, 2', 2''), сульфенамидом и серой (3, 3', 3'') от содержания пластификатора.



сительного удлинения резин, наполненных как малоактивным, так и особенно высокоактивным техническим углеродом, а также повышенные по сравнению с ненаполненными прочностные характеристики пластифицированных наполненных резин.

Известно, что сегментальная подвижность зависит от химического строения цепи и уменьшается с повышением ее жесткости. Сравнительное изучение свойств пластифицированных композиций на основе БСК, содержащих 10, 30 и 50% стирольных мономерных звеньев (каучуки СКМС-10, СКМС-30 АРК и СКМС-50) показало, что судя по T_g , которые для этих сополимеров равны -70 – -74°C , -52 – -56°C и -30°C [27, с. 164], жесткость их макромолекул изменяется в широких пределах, причем цепи СКМС-10 более, а цепи СКМС-50 менее подвижны, чем у рассмотренного выше СКМС-30 АРК. Для всех этих композиций (изучались резиновые смеси, наполненные техническим углеродом ПГМ-33) характерны описанные выше закономерности пластификации эластомеров, связанные с типом и густотой сетки, количеством и природой пластификатора, причем эффективность действия пластификаторов возрастает при увеличении содержания стирольных звеньев в макромолекулах. Например, если эластичность по отскоку при 20°C резин на основе СКМС-10 при пластификации несколько уменьшается, а для СКМС-30 изменяется мало, то для резин на основе СКМС-50 эластичность при введении небольших количеств пластификатора возрастает, достигая в пределе значений, характерных для резин из каучуков с меньшим содержанием стирола (рис. 1.14).

Концентрация пластификатора, обеспечивающая предельное значение эластичности, зависит от типа сетки и уменьшается при переходе от резин с сульфенамидно-серной к резинам с тиурамной и пероксидной вулканизующей системами. При использовании каучуков с большим содержанием стирольных звеньев при введении пластификатора увеличивается прочность вулканизатов (рис. 1.15).

Различия в пластификации этих эластомеров проявляются особенно отчетливо при измерении коэффициентов их морозостойкости K_v при температурах вблизи, но выше T_g (рис. 1.16). Значение K_v определяли при температурах, рекомендуемых стандартами на резины из них. Для резин на основе всех изучаемых каучуков характерны более высокие

значения K_v для пероксидных и тиурамных резин по сравнению с сульфенамидно-серными, высокая активность начальных небольших концентраций (до 20 масс. ч.) пластификатора, одинаковый ряд эффективности пластификаторов и т.д. Наряду с этим эффективность пластификации зависит от подвижности цепей каучука. Для резин на основе СКМС-10 некоторое увеличение K_v наблюдается только при использовании сульфенамидно-серных систем. Для тиурамных и пероксидных резин K_v при пластификации не возрастает, а при использовании стабилизатора-62 даже уменьшается. В результате взаимодействия с загустевающим при столь низкой температуре нефтяным олигомерным пластификатором происходит, очевидно, уменьшение подвижности полимерных цепей. При сравнении резин на основе СКМС-50 с резинами на основе СКМС-30 АРК видно значительное повышение эффективности пластификаторов при увеличении содержания стирольных звеньев до 50%. Для сульфенамидно-серных вулканизатов из СКМС-50, пластифицированных ДБС, K_v при -25°C возрастает от 0,05 до 0,8, а для пероксидных и тиурамных – от 0,3–0,35 до 0,8.

Полученные данные подтверждают вывод о влиянии пластификаторов в эластомерах прежде всего на ускорение медленных релаксационных процессов в трехмерной сетке. Для бутадиен-стирольных сополимеров уменьшение подвижности цепи связано с межмолекулярным взаимодействием фенильных групп – подвесков к основной цепи в составе стирольных звеньев. Чем больше фенильных подвесков, тем сильнее межмолекулярное взаимодействие и меньше подвижность цепей. В вулканизатах на основе БСК с повышенным содержанием стирольных звеньев это приводит к медленной релаксации сравнительно больших отрезков цепи между поперечными связями и лишь частичной реализации потенциально высокой подвижности основной цепи (заметим в этой связи, что для *цис*-1,4-полибутадиена T_g достигает -117°C). Введение пластификаторов снимает эти ограничения в подвижности, в результате чего реализуется потенциально возможная подвижность полидиеновой цепи и соответственно эластичность вулканизата. При уменьшении содержания стирольных звеньев скорость медленных релаксационных процессов в сетке возрастает и значение пластификаторов для ее увеличения уменьшается. С этим связано очень слабое влияние пластификаторов на эластические свойства СКМС-10. Однако влияние содержания стирольных звеньев на эластичность резин можно отметить и для низкостирольных сополимеров. Так, при переходе от эмульсионного СКМС-10 к растворному ДССК-18 основные свойства резин, включая морозостойкость, не меняются. Вместе с тем эффективность пластификации резин из ДССК-18 (по K_v при -65°C) выше (рис. 1.17), чем резин на основе СКМС-10, очевидно, из-за большего содержания стирольных звеньев в сополимере и, соответственно, больших возможностей повышения подвижности цепей при пластификации.

Известно, что пластификаторы мало эффективны для повышения эластичности *цис*-1,4-полиизопрена, *цис*-1,4-полибутадиена и других эла-

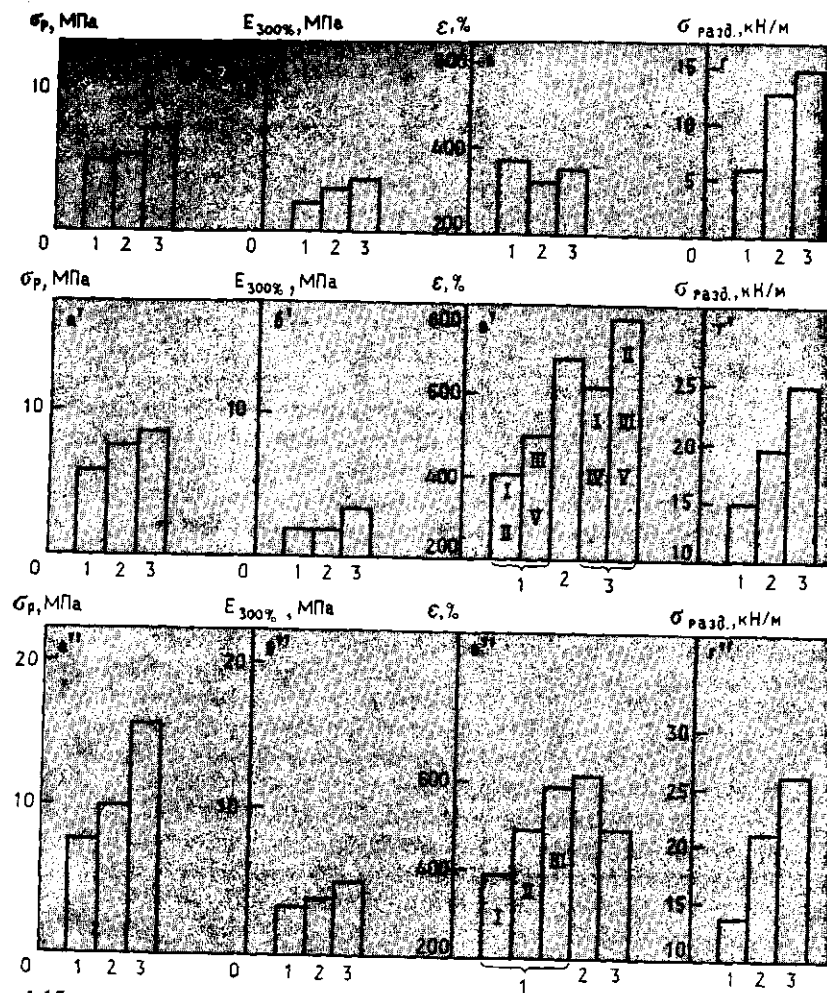


Рис. 1.15.

Диаграммы прочности при растяжении (a, a', a''), напряжения при удлинении 300% (b, b', b''), относительного удлинения при разрыве ($\epsilon, \epsilon', \epsilon''$), сопротивления раздиру ($\sigma_{\text{разд.}}$) резин на основе СКМС-10 (a, b, a', b'), СКМС-30 АРК (a'', b'', a'', b''), СКМС-50 (a'', b'', a'', b''), полученных вулканизацией пероксидом дикумила (1), тиурамом Д (2), сульфенамидом и серой (3), содержащих 20 масс. ч. пластификатора:

I - ДБС; II - ДБФ; III - ХП-333; IV - эфир ЛЗ-7; V - стабилизатор-62.

стомеров с высокой подвижностью цепи*. Они эффективны для повышения эластичности бутадиен-нитрильных каучуков, содержащих в виде подвесков к полидиеновой цепи полярные нитрильные группы, причем

* Проблемы, связанные с повышением эластичности эластомеров, отличающихся повышенной жесткостью основной цепи (фторкаучуки, бутилкаучук, хлорированный и хлорсульфированный полиэтилен и т.п.), исследованы недостаточно.

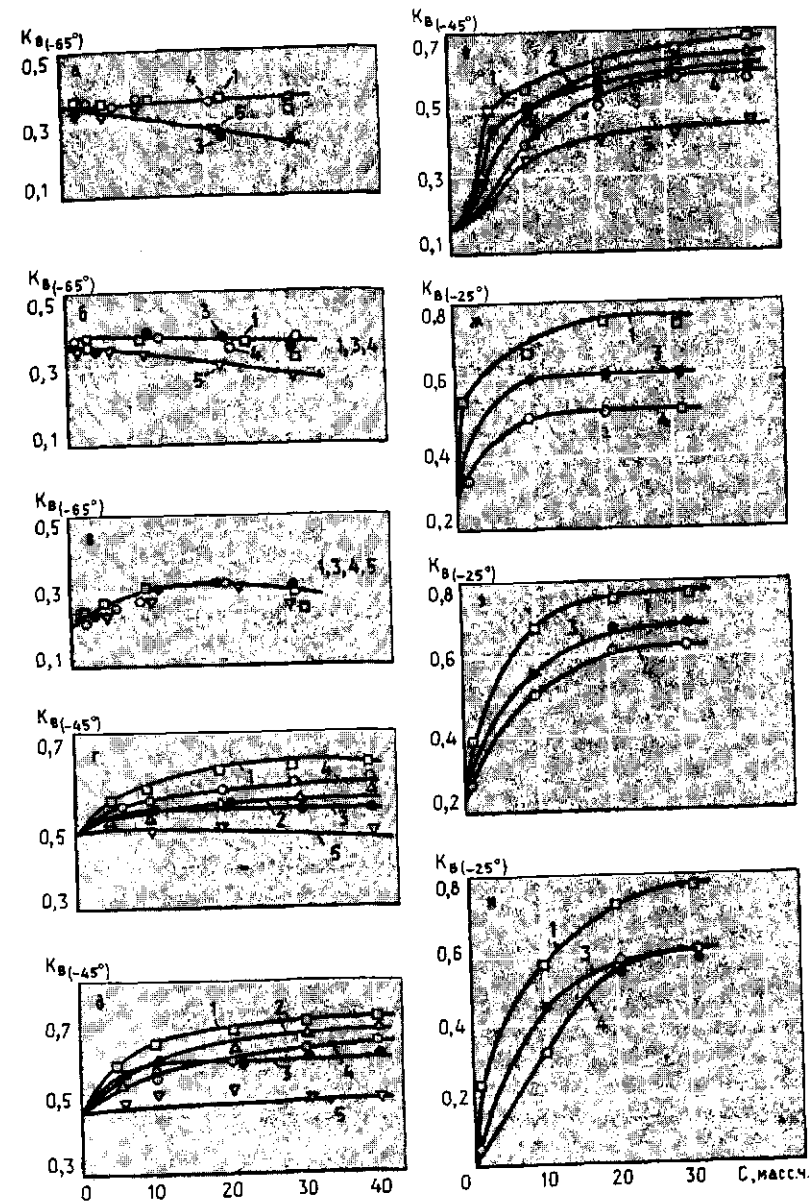


Рис. 1.16.

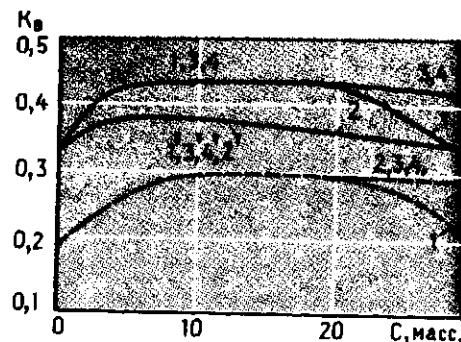
Зависимость коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению пероксидных ($a, g, ж$), тиурамовых ($b, d, з$), сульфенамидно-серных ($\epsilon, e, и$) резин на основе СКМС-10 ($a, b, в$) СКМС-30 АРК (g, d, e), СКМС-50 ($ж, з, и$) от содержания пластификаторов:

1 - ДБС; 2 - эфир ЛЗ-7; 3 - ХП-333; 4 - ДБФ; 5 - стабилизатор-62.

Рис. 1.17.

Зависимость коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению при -65°C сульфенамидно-серных резин на основе ДССК-18 (1, 2, 3, 4) и СКМС-10 (1', 2', 3', 4'), наполненных ПГМ-33, от содержания пластификаторов:

1, 1' - ДБС; 2, 2' - стабилпласт-62; 3, 3' - ХП-333; 4, 4' - ДБФ;



эффективность пластификации возрастает при увеличении содержания акрилонитрильных групп в сополимере. Эффективны пластификаторы для повышения эластичности и других эластомеров, в которых потенциально высокая подвижность основной цепи тормозится повышенным межмолекулярным взаимодействием полярных подвесков.

Факторы, способствующие не уменьшению, а увеличению межмолекулярного взаимодействия цепей, приводят соответственно и к уменьшению как их подвижности, так и эластичности композиции. Это наблюдается при переходе от обычного СКМС-30 АРК к маслonaполненному СКМС-30 АРКМ-15. В качестве мягчителя используется высокоароматическое масло ПН-6, хорошо совмещающееся с участками цепей, содержащими стирольные звенья. Изменение физико-механических свойств резин при переходе от обычных к маслonaполненным вулканизатам в целом соответствует ожидаемому при пластификации.

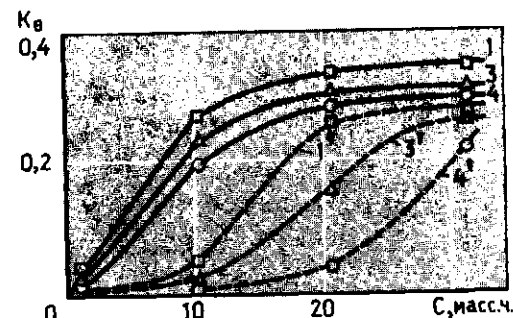
Наблюдаемое ухудшение свойств резин меньше, чем при добавлении такого же количества любого из изученных пластификаторов на стадии изготовления резиновой смеси в обычный СКМС-30 АРК, что можно было ожидать из-за более равномерного распределения в каучуке масла, введенного в процессе его получения и меньшего влияния на процессы формирования вулканизационной сетки. Несмотря на присутствие пластификатора (масла), морозостойкость резин на основе СКМС-30 АРКМ-15 ближе к морозостойкости резин из непластифицированного СКМС-30 АРК и заметно хуже, чем морозостойкость резин из СКМС-30 АРК, пластифицированных самым «плохим» из изученных пластификаторов - стабилпластом-62 (рис. 1.18). В то время как при $T_{\text{жсп}} = -55^{\circ}\text{C}$ образец на основе СКМС-30 АРК, пластифицированный 20 масс. ч. стабилпласта-62, имеет $K_v = 0,25$, для резин из СКМС-30 АРКМ-15 коэффициент K_v равен нулю. При переходе от СКМС-30 АРК к СКМС-30 АРКМ-15 $T_{\text{жр}}$ даже возрастает от -65 до -53°C [28, с. 276]. Все это указывает на то, что высокоароматическое масло при пониженной температуре испытания благоприятствует увеличению межмолекулярного взаимодействия цепей. В таком масле хорошо «растворяются» стирольные звенья. При понижении температуры масло застывает и удерживает стирольные звенья, обуславливая своеобразный эффект антипластификации.

Введение пластификаторов в СКМС-30 АРКМ-15 приводит к обычным для пластификации изменениям прочностных и эластических по-

Рис. 1.18.

Зависимость коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению при -55°C резин на основе СКМС-30 АРКМ-15, полученных вулканизацией с пероксидом дикумила (1, 3, 4) и сульфенамидом и серой (1', 3', 4'):

1, 1' - ДБС; 3, 3' - ХП-333; 4, 4' - ДБФ.



казателей как при 20°C , так и при пониженных температурах испытания. Однако уровень эластичности пластифицированных резин из маслonaполненного каучука оказывается ниже, чем для резин из обычного каучука. Так, при $T_{\text{жсп}} = -55^{\circ}\text{C}$ K_v достигает 0,5–0,6 для СКМС-30 АРК и не превышает 0,28–0,35 для СКМС-30 АРКМ-15. Очевидно, при пластификации резин из маслonaполненного каучука проявляется действие двух противоположных факторов - уменьшение межмолекулярного взаимодействия под влиянием пластификатора частично нейтрализуется усилением межмолекулярного взаимодействия под воздействием постоянно присутствующего высокоароматического масла.

Повышение жесткости цепей при пластификации наблюдается для самых разнообразных систем. Это связано как с рецептурными факторами, так и с молекулярным строением полимера, что, в частности, выявляется при пластификации кристаллизующихся эластомеров, прежде всего полихлоропрена [29, с. 144].

При систематическом изучении кристаллизации пластифицируемых каучуков различного молекулярного строения [30] было установлено, что влияние пластификаторов на ускорение или замедление кристаллизации сохраняется во всем температурном интервале кристаллизации.

График зависимости $\lg \tau_{1/2}^* - T_c$ описывается прямыми линиями для всех изученных каучуков (полихлоропрен, НК, полиуретан СКУ-8, СКД), пластификаторов и температур кристаллизации (рис. 1.19).

Как правило, пластификаторы, существенно снижающие температуру стеклования, практически не замедляют, а даже ускоряют (НК, СКД, СКУ-8) кристаллизацию резин. Пластификаторы, в молекулы которых входят ароматические, нафтоновые и другие объемные структуры и которые мало снижают T_c , являются эффективными замедлителями кристаллизации (рис. 1.20).

Если при пластификации уменьшается межмолекулярное взаимодействие (оцениваемое по снижению T_c) и повышается подвижность активных цепей сетки, то понижается энергия активации переноса полимерных цепей через поверхность раздела расплав - кристалл и соответ-

* Скорость кристаллизации характеризовалась полупериодом кристаллизации $\tau_{1/2}$, т.е. временем, в течение которого кристаллизация проходит наполовину от максимально возможной при данных условиях.

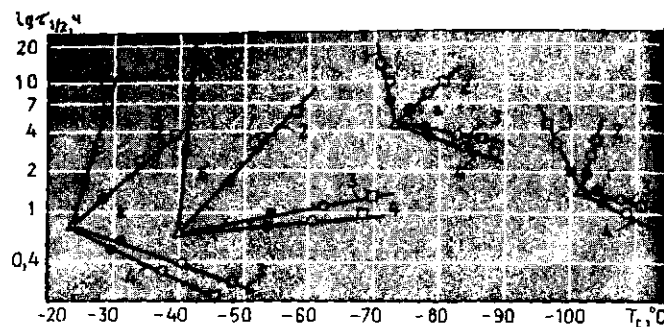


Рис. 1.19.

Зависимость скорости кристаллизации от температуры стеклования резиновых смесей на основе полихлоропрена (а), полиуретана SKU-8 (б), натурального каучука (в) и *цис*-1,4-полибутадиена (з) с различным содержанием пластификаторов:

1 – нафтолен Н; 2 – ДБФ; 3 – ДБС; 4 – ДБКФ.

ственно увеличивается скорость кристаллизации вулканизата. Если в процессе пластификации межмолекулярное взаимодействие уменьшается не очень сильно, то создаются стерические препятствия для укладки полимерных молекул в кристалл вследствие взаимодействия пластификатора с полимером, и скорость кристаллизации вулканизата уменьшается. Этот эффект оказывается превалирующим при использовании пластификаторов, содержащих пространственные объемные структуры. Например, пластификаторы типа ДБС, ДБКФ, бутилолеата (рис. 1.20, кривые 8–11), молекулы которых имеют линейное строение, незначительно замедляют кристаллизацию хлоропреновых резин. В то же время фталаты, содержащие в молекуле объемное бензольное кольцо, значительно замедляют кристаллизацию (рис. 1.20, кривые 4–6). Увеличение числа сложноэфирных групп, связанных с бензольным кольцом, способствует дальнейшему понижению скорости кристаллизации. Так, тетраоктилпиромеллитат, содержащий четыре сложноэфирные группы, связанные с бензольным кольцом, замедляет кристаллизацию полихлоропреновых вулканизатов в большей степени, чем диоктилфталат с двумя сложноэфирными группами (рис. 1.20, кривые 3–4). Увеличение длины алкильного радикала в молекуле сложноэфирного пластификатора также способствует уменьшению скорости кристаллизации полихлоропрена (рис. 1.20, кривые 6–4).

Еще более способствует снижению скорости кристаллизации наличие в молекуле пластификатора двух ароматических колец – дифенаты замедляют кристаллизацию в большей степени, чем фталаты и тетраоктилпиромеллитат (рис. 1.20, кривая 2).

Подобные закономерности прослеживаются и в случае применения нефтяных продуктов. Как видно из рис. 1.21, на котором представлена зависимость скорости кристаллизации от среднего числа ароматических колец в молекулах нефтяного пластификатора, полупериод кристаллизации ($\tau_{1/2}$) резко возрастает при увеличении среднего числа ароматических колец от одного до двух. При подборе пластификаторов для резин из кристаллизующихся каучуков можно руководствоваться табл. 1.2.

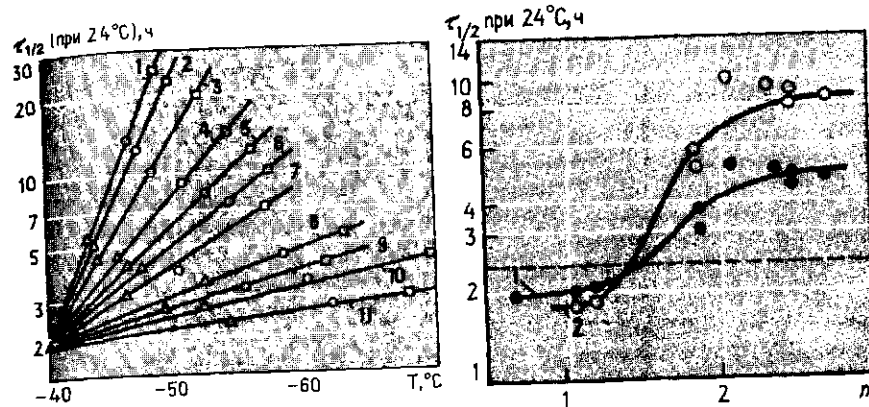


Рис. 1.20.

Зависимость скорости кристаллизации резиновой смеси на основе нафрита НП от температуры стеклования:

1 – смешанный эфир дифеновой кислоты бутанола и 2-этилгексанола; 2 – дибутилдифенат; 3 – тетраоктилпиромеллитат; 4 – диоктилфталат; 5 – дибутилфталат; 6 – диметилфталат; 7 – эфир бутанола и нафеновых кислот; 8 – бутилолеат; 9 – эфир триэтиленгликоля и 2-этилгексановой кислоты; 10 – дибутилсебацат; 11 – дибутилкарбитол) формаль; ▲ – без пластификатора; △ – 10; ○ – 20; □ – 30 масс. ч. пластификатора.

Рис. 1.21.

Зависимость скорости кристаллизации резиновой смеси на основе нафрита НП от среднего числа ароматических колец в молекуле нефтяного мягчителя (цифры на рисунке – различные мягчители; пунктирная линия – контрольная смесь без пластификатора):

а – 10 масс. ч. мягчителя; б – 20 масс. ч. мягчителя.

Сопоставление влияния пластификаторов на кристаллизацию смесей хлоропренового каучука разного состава – наполненных и ненаполненных, вулканизированных и невулканизированных – позволяет сделать вывод, что состав смеси не оказывает влияния на характер воздействия пластификатора на процесс кристаллизации [30].

Таблица 1.2

Выбор пластификаторов для кристаллизующихся каучуков		
Скорость кристаллизации	Ориентировочное значение $\tau_{1/2}$	Рекомендуемые пластификаторы
Высокая (поведение резин определяется в основном процессом кристаллизации)	Менее 1 сут	Нефтяное ароматизованное масло МР-6 Нефтяной продукт Нафтолен-Н Тetraоктилпиромеллитат Дибутилдифенат Дибутилфталат Диоктилфталат
Средняя (поведение резин зависит как от кристаллизации, так и от стеклования)	От 1 до 10 сут	Дибутилсебацат Ди(бутилкарбитол) – формаль
Низкая (поведение резин определяется в основном процессами стеклования)	Более 10 сут	

Таблица 1.3

Влияние пластификаторов (30 масс. ч.) на свойства ненаполненных резин на основе различных каучуков

Показатель	Без пластификатора	Нафтолен-Н	Ароматизованное масло МР-6	Дибутилфталат	Ди(бutilкарбитол)формаль
Напряжение при удлинении 300%, МПа					
наирит КР	0,80	0,80	0,75	0,60	0,50
НК	0,90	0,75	0,70	0,65	0,65
СКД	8,5	4,2	4,4	2,8	1,8
Прочность при растяжении, МПа					
наирит КР	22,0	14,3	16,0	12,6	10,5
НК	31,0	25,0	25,5	22,0	19,0
СКД	10,0	6,0	7,0	4,8	3,6
Относительное удлинение, %					
наирит КР	820	850	845	875	920
НК	810	850	840	860	890
СКД	450	490	480	520	560
Сопротивление раздиру, кН/м					
наирит КР	32	26	18	17	14
НК	42	28	25	22	18
СКД	45	29	28	27	24
Твердость по Шору А, усл. ед.					
наирит КР	46	46	42	38	32
НК	36	32	32	30	28
СКД	62	56	58	52	48
Эластичность по отскоку, %					
наирит КР	40	40	41	54	60
НК	66	70	68	74	78
СКД	52	58	54	60	65
Коэффициент морозостойкости					
наирит КР при -35°C	0,73	0,13	0,23	0,69	0,80
НК при -55°C	0,40	0,36	0,30	0,56	0,63
СКД при -55°C	0,45	0,35	0,33	0,51	0,65

Влияние пластификаторов на скорость кристаллизации резин на основе различных каучуков в основном аналогично. Так, нафтолен Н и ДБФ замедляют кристаллизацию всех исследуемых каучуков, а ДБКФ и ДБС мало замедляют кристаллизацию хлоропреновых резин и даже ускоряют кристаллизацию резин на основе НК и СКД.

Сопоставление рис. 1.19–1.21 с данными табл. 1.3, в которой приведены физико-механические свойства пластифицированных резин, дает возможность подобрать пластификаторы существенно замедляющие кристаллизацию и не ухудшающие морозостойкость резин. Прочностные и другие свойства резин при этом также остаются достаточно высокими.

Очевидно, что при выборе дозировок пластификаторов следует учитывать кроме изменения при введении пластификаторов значений $\tau_{1/2}$ и T_c , изменение требований к условиям эксплуатации резиновых технических изделий.

1.2. Взаимодействие эластомеров с реакционноспособными олигомерами

Закономерности поведения реакционноспособных олигомеров в композициях наиболее детально изучены для эластомерных композиций с олигоэфиракрилатами (ОЭА). Подобно пластификаторам они содержат сложноэфирные связи, но отличаются от них тем, что вместо алкильных групп в них входят непредельные углеводородные остатки [31]. ОЭА получают этерификацией гликолей и многоатомных спиртов (глицерина, пентаэритрита и др.) метакриловой или акриловой кислотой. Физико-химические характеристики ОЭА, представляющих интерес для резиновой промышленности, приведены в гл. 4 (табл. 4.1). Интерес к этим соединениям определяется тем, что в резиновых смесях они являются пластификаторами, т.е. облегчают переработку резиновых смесей, а при вулканизации присоединяются к каучуку (в результате привитой полимеризации под действием инициаторов радикального типа) и придают резинам ряд технически ценных специфических свойств (повышенные модуль, твердость, усталостная выносливость, маслостойкость и т.д.).

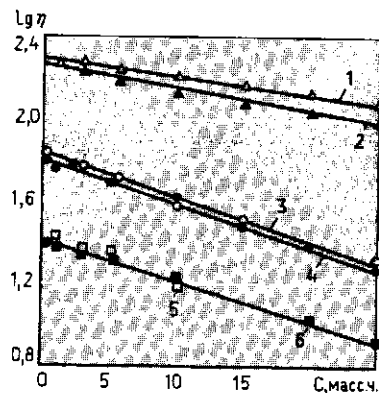
Добавление ОЭА влияет на вязкость каучука подобно обычным пластификаторам (рис. 1.22): ДБФ во фторкаучуке СКФ-26 и бутадиен-нитрильном каучуке СКН-26 и вазелиновому маслу в этилен-пропилендиеновом каучуке СКЭПТ. Более того, зависимость вязкости каучука от концентрации пластификатора и ОЭА описывается одним и тем же уравнением [32]. В резиновых смесях, наполненных техническим углеродом, ОЭА также проявляют свойства эффективных пластификаторов. При изготовлении таких резиновых смесей введение ОЭА, например ТМГФ-11, приводит к резкому снижению крутящего момента и температуры смеси. С увеличением концентрации ОЭА поведение наполненной резиновой смеси приближается к ньютоновскому, о чем свидетельствует изменение параметров процесса течения (рис. 1.23), и, в частности, параметров K и m уравнения Оствальда-де-Вила: $\tau = K\dot{\gamma}^m$, в котором τ и $\dot{\gamma}$ — соответственно напряжение и скорость сдвига. В присутствии ОЭА возрастает скорость шприцевания и уменьшается усадка резиновых смесей на основе как полярных, так и неполярных каучуков (рис. 1.24) [32].

Эффективность ОЭА как технологической добавки зависит не только от концентрации в смеси, но и от его молекулярного строения. В присутствии линейных и более низкомолекулярных тетрафункциональных олигомеров типа ТГМ-3 сильнее уменьшаются вязкость резиновых смесей и крутящий момент, больше повышается скорость шприцевания и уменьшается усадка, чем под действием полифункциональных и более высокомолекулярных олигомеров типа ТМГФ-11 или 7-1. Линейные ОЭА (ТГМ-3) практически равноценны сложноэфирным пластификаторам типа ДБФ. Между вязкостью олигомера и вязкостью содержащих его резиновых смесей существует, как и следовало ожидать, очевидная корреляция (рис. 1.25).

Однако, если вязкость резиновых смесей, содержащих полифункциональные ОЭА, монотонно уменьшается с повышением их концентрации,

Рис. 1.22.

Зависимость логарифма вязкости по Муни резиновых смесей на основе СКФ-26 (1, 2), СКН-26 (3, 4), СКЭПТ-40 (5, 6) от концентрации дибутилфталата (1, 3), α , ω -дигидрометакрилат-1,3-бис (глицерин) фталата (ТМГФ-11) (2, 4, 6) и вазелинового масла (5).



то для композиций с линейным тетрафункциональным ОЭА типа ТГМ-3 обнаруживается экстремальное увеличение вязкости каучука при очень небольших добавках олигомера (0,1 – 1 масс. ч.) (рис. 1.25) [33; 34, т. 2, с. 362]. Такое же anomальное увеличение вязкости наблюдается для изопренового каучука (СКИ-3) с рядом других линейных ОЭА (ТГМ-3, МГФ-1, МДФ-1, МГФ-9), а также для композиции с подобными ОЭА на основе полибутадиена [35] и фторкаучука [36]. Обнаруженные особенности поведения композиции каучук – ОЭА проявляются и в пластозластических свойствах смесей. При содержании линейных ОЭА (ТГМ-3, МГФ-1, МГФ-9) от 0,1 до 3% (масс.) в смесях на основе как СКИ-3, так и СКД наблюдается экстремальное повышение вязкости по Муни и жесткости по Дефо (рис. 1.26 и 1.27). Anomальное изменение пластозластических свойств зависит также от температуры испытания, деформации и молекулярной структуры каучука. Чем меньше упорядоченность молекулярной структуры каучука, тем выше относительный прирост вязкости в экстремуме кривой. Для композиций с полифункциональными ОЭА (ТМГФ-11, 7-20) немонотонное изменение этих характеристик либо выявляется слабо, либо не проявляется совсем. Можно полагать, что при повышении молекулярной массы ОЭА (788 и 1172 для ОЭА 7-1 и 7-20), его мольного объема и разветвленности, эффект anomального роста вязкости каучук-олигомерных композиций уменьшается и что он характерен для ОЭА, близких по структуре к сложноэфирным пластификаторам. Специфичность молекулярного строения ОЭА, связанная с наличием двойных связей, по-видимому, не играет особой роли, так как anomальный рост вязкости каучука обнаружен, например, как с ТГМ-3, так и его гидрированным аналогом – диизобутираттриэтиленгликолем [37]. Химического взаимодействия ОЭА с каучуком при изготовлении композиции также не происходит [37, 38].

В то же время эффект anomального повышения вязкости сохраняется после длительного хранения резиновой смеси (рис. 1.28), проявляется в композициях, получаемых как на вальцах, так и в растворе. Все это

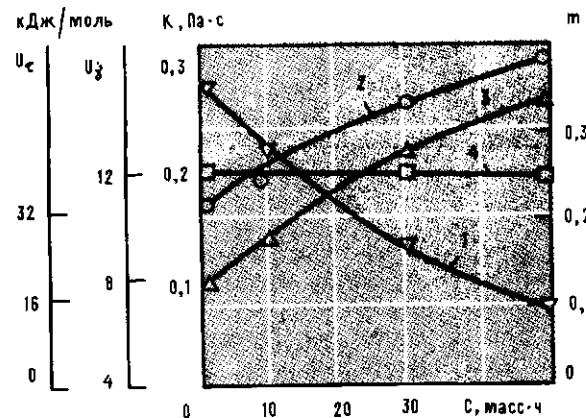


Рис. 1.23.

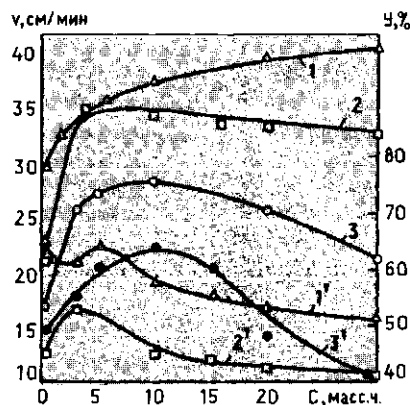
Зависимость констант K (1) и m (2) уравнения Оствальда-де-Вилла, энергии активации при постоянном напряжении сдвига U_c (4) и постоянной скорости сдвига U_g (3) от концентрации ТМГФ-11 в смеси СКН-26 с 50 масс. ч. технического углерода ПМ-75.

свидетельствует, что он имеет равновесный характер и может объясняться с тех же позиций, которые сформулированы для сложноэфирных пластификаторов. Эффективность последних в значительной мере зависит от способности пластификаторов к ассоциации в среде каучука. Косвенным указанием на существование ассоциативного взаимодействия ОЭА в композициях каучук – ОЭА является аномально высокое понижение их вязкости при использовании смесей некоторых разветвленных полифункциональных и линейных тетрафункциональных ОЭА [37, 39]. Это обстоятельство послужило основой для разработки компаундов ОЭА [40, 41].

В качестве примера на рис. 1.29 показано, что смешение высоковязкого и низковязкого ОЭА приводит к значительно более сильному уменьшению вязкости композиции, чем под действием каждого из олигомеров в отдельности. Сильные эффекты anomального снижения вязкости эластомерной композиции наблюдаются при добавлении к полифункциональным ОЭА 5–10% (мол.) метакрилатов жирных спиртов [40] и даже при использовании смесей, различающихся по молекулярному строению и молекулярной массе линейных ОЭА, например ТГМ-3 и МГФ-9. Эффективными оказались смеси ОЭА, в которых усиливается межмолекулярное взаимодействие и, следовательно, способность молекул разных олигомеров к ассоциации друг с другом [42]. Метакрилаты жирных спиртов способствуют ассоциации молекул ОЭА, по-видимому, вследствие образования в массе каучука обратных мицелл и концентрирования ОЭА в ядре мицеллы. В подтверждение этого можно привести данные [40] по степени набухания эластомеров в ОЭА в присутствии метакрилатов жирных спиртов фракции C_7 – C_{12} (рис. 1.30). Увеличение поглощения ОЭА каучуками в присутствии монометакрилатов характерно только для умеренно полярных каучуков СКН-18 и СКН-26, где

Рис. 1.24.

Зависимость производительности процесса шприцевания (1, 2, 3) и усадки (1', 2', 3') резиновых смесей на основе СКН-26 (1, 1'), СКЭПТ (2, 2') и СКФ-26 (3, 3') от содержания ТМГФ-11.



реализуются наилучшие возможности для проявления поверхностно-активных свойств метакрилатов жирных спиртов, как и других ПАВ полиэфирного типа [14]. Для очень полярного СКН-40 и неполярного СКЭПТ, где поверхностно-активное действие подобных ПАВ не проявляется, увеличения степени набухания ОЭА в каучуке не обнаруживается.

Механизм аномальных изменений вязкости в композициях каучук-ОЭА до сих пор не выяснен. Предлагаются объяснения, связанные с торможением движения молекул и субмолекул каучука в результате взаимодействия каучука и ОЭА [37, 38], рассматривается возможность перехода от молекулярной к межструктурной пластификации при увеличении концентрации ОЭА в композиции [33-38, 43]. Однако эти подходы выявляют специфику поведения ОЭА и меньше акцентируют внимание на общих закономерностях поведения пластификаторов и ОЭА в эластомерах.

Сопоставительный анализ показывает, что поведение этих двух групп олигомеров в каучуках имеет много общего. Олигоэфиракрилаты меньше, чем сложноэфирные пластификаторы, совмещаются с эластомерами. Если каучуки при набухании большей частью растворяются в сложноэфирных пластификаторах, то в ОЭА каучуки ограниченно набухают. Равновесная растворимость ОЭА в каучуках зависит как от полярности каучука, так и от молекулярной массы и химического строения ОЭА [40, 44, 45]. Она возрастает при переходе от неполярных каучуков (СКИ-3, СКД, СКЭПТ) к полярным (бутадиен-нитрильные, хлоропреновые, фторкаучуки) и уменьшается при использовании разветвленных ОЭА с большей молекулярной массой вместо линейных ОЭА с меньшей молекулярной массой.

Количественные данные о растворимости, полученные разными методами, довольно сильно отличаются друг от друга [34, т. 2, с. 27; 37, 46-48]. Например, предел растворимости ОЭА в каучуке можно определить по точке перегиба на зависимости оптической плотности пленок каучук-олигомерной композиции от концентрации ОЭА (рис. 1.31). Согласно этим данным, в неполярном полибутадиене СКД растворимость линейного МГФ-9 при 20°C составляет 33-35 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука, а при переходе к растворимым ОЭА 7-1 и 7-20 она уменьшается до 8-11 масс. ч. При использовании ОЭА с большим олигомерным блоком растворимость также уменьшается. Для композиции из по-

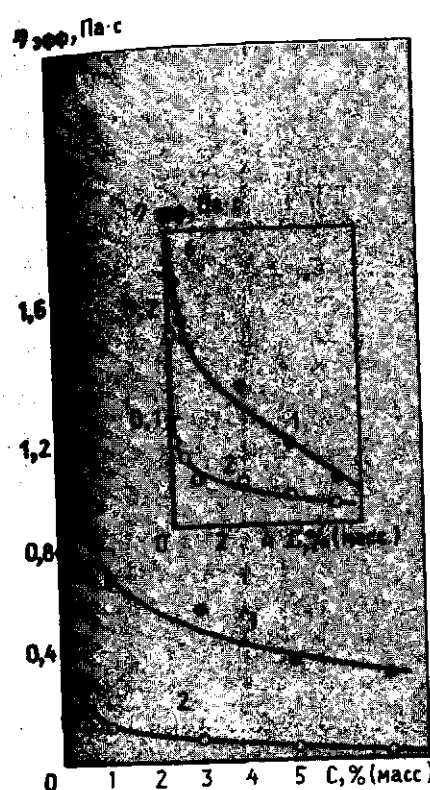


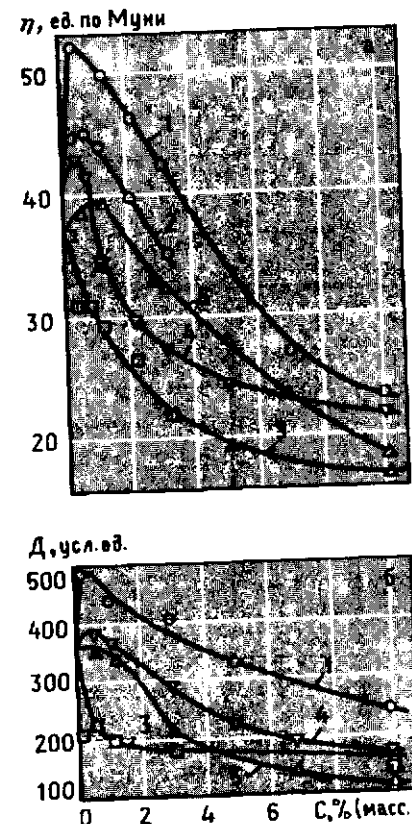
Рис. 1.25.

Зависимость вязкости смесей СКИ-3 с ТГМ-3 (а) и 7-1 (б) от концентрации ОЭА:

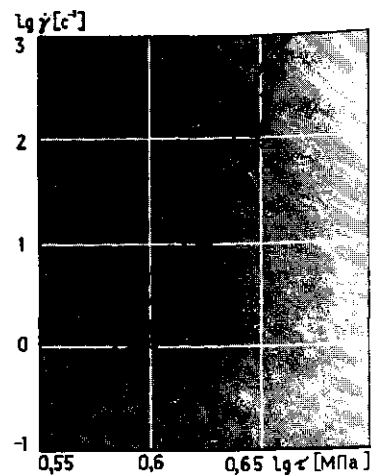
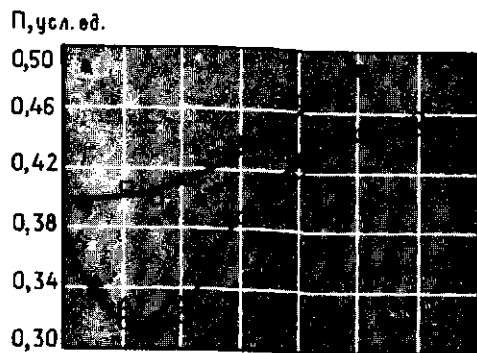
1- $\lg \tau = 5,9$; 2- $\lg \tau = 6,25$.

Рис. 1.26.

Зависимость вязкости по Муни (а), жесткости по Дефо (б) резиновых смесей на основе СКИ-3 от содержания олигоэфиракрилатов ТГМ-3 (1), МГФ-1 (2), 7-20 (3), МГФ-9 (4), ТМГФ-11 (5).



лярных каучуков растворимость ОЭА выше, но влияние типа ОЭА на его растворимость в каучуке сохраняется. При повышении температуры до 150°C растворимость ОЭА в СКД (в отсутствие инициаторов радикального типа) возрастает в 2-3 раза. Растворимость ОЭА в полярных каучуках при повышении температуры возрастает гораздо сильнее (рис. 1.32). Ограниченная совместимость композиции каучук-ОЭА подтверждается и значениями параметров взаимодействия Флори-Хаггинса, рассчитанными по равновесной степени набухания каучуков в ОЭА. Для композиций с полярным каучуком СКН-26 (при набухании его в разветвленном ТМГФ-11) по разным данным $\chi = 0,4-0,7$, а для композиции ТМГФ-11 с бутадиен-стирольными и этилен-пропиленовыми каучуками значение χ возрастает до 1,55-2,01. Отмечено увеличение па-



7, ед. по Муни

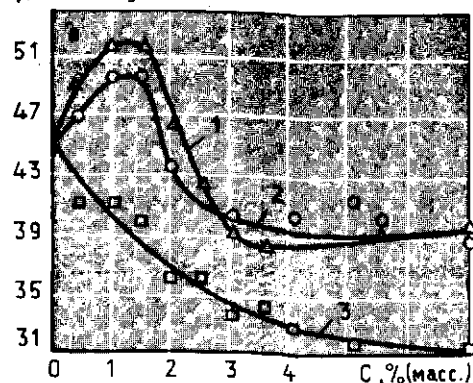


Рис. 1.28.

Кривые течения СКИ-3 (1) и смеси СКИ-3 с 0,4% (масс.) ТГМ-3 (2) до (●) и после хранения ее в течение 1 (○) 3 (□), 10 (▽) и 30 (△) сут при 20°C.

←

Рис. 1.27.

Зависимость пластичности (а), жесткости по Дефо (б) и вязкости по Муни (в) смесей на основе СКД от содержания ТГМ-3 (1), МГФ-1 (2), 7-20 (3).

параметра χ и при переходе от линейных ОЭА к разветвленным [49]. Повышенная совместимость ОЭА с полярными каучуками связана и с близкими их параметрами растворимости. Если для ОЭА параметр растворимости лежит в пределах $\delta_1 = 18-20,6$ (Дж/м³)^{0,5}, то для СКН-40 $\delta_1 = 20,4$ (Дж/м³)^{0,5}, а для СКИ-3 $\delta_1 = 16,32$ (Дж/м³)^{0,5} [50].

В пользу существования термодинамически совместимых композиций в определенной области концентраций ОЭА свидетельствуют фазовые диаграммы, построенные для ряда каучуков с различной полярностью и различных ОЭА [48, 50]. Все фазовые диаграммы имеют верхнюю критическую температуру совместимости, а значение ВКТС

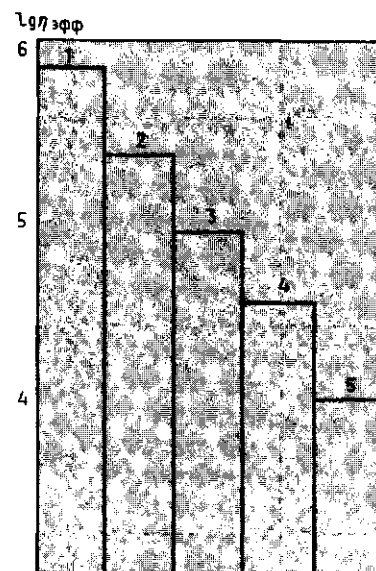


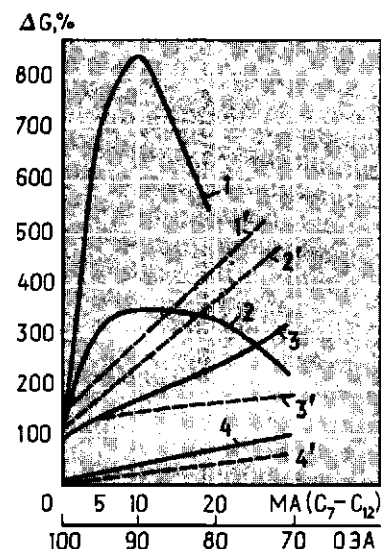
Рис. 1.29.

Диаграмма вязкости каучука СКИ-3 без пластификатора (1) с 10 масс. ч. ПН-6ш (2), ТГМ-3 (3), 7-20 (4) и компаунда 7-20: ТГМ-3 = 1:1 (5) при 110°C и $\lg \dot{\gamma} = 1$.

Рис. 1.30.

Влияние состава композиций ОЭА – метакрилаты высших спиртов МА (C₇–C₁₂) на изменение массы при набухании СКН-40 (1, 1'), СКН-26 (2, 2'), СКН-18 (3, 3') СКЭПТ (4, 4'):

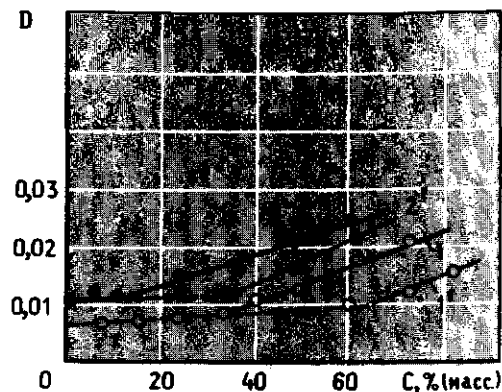
1, 2, 3, 4 – ТГМ-3; 1', 2', 3', 4' – компаунд Д20/50.



превышает комнатную температуру (как и для композиции со сложноэфирными пластификаторами).

На рис. 1.33 представлены фазовые диаграммы для композиции на основе неполярного СКИ-3 и полярного СКН-40, содержащих олигометилдендиметакрилаты (ДММ). С увеличением числа метиленовых групп n полярность олигомера уменьшается, вследствие чего возрастает совместимость его с СКИ-3 и уменьшается с СКН-40. В полном соответствии с этим положением для композиции с СКИ-3 ВКТС с увеличением n уменьшается (от 150–170°C при $n = 2$ до 33–35°C при $n = 10$), а в композициях на основе СКН-40 возрастает (от 60°C при $n = 4$ до 160–165°C при $n = 10$). Важно отметить, что во всех случаях ВКТС находится в области небольших концентраций полимера и при $\phi_2 = 0,7-1$, т.е. для практически важных композиций, содержащих обычно 20–30 масс. ч. ОЭА ($\phi \leq 0,2$), характерна термодинамическая совместимость (во всяком случае в области комнатных и повышенных температур). Конечно, расположение бинодали (в области высоких ϕ_2) зависит от типа ОЭА и при использовании более полярных ОЭА – олигооксэтилендиметакрилатов область термодинамической совместимости ОЭА с непо-

Рис. 1.31.
Зависимость оптической плотности пленок, полученных из бензольных растворов смесей СКД и ОЭА от содержания олигомера МГФ-9 (1, 1'), 7-1 (2, 2') при 20° (1, 2) и 150°С (1', 2').



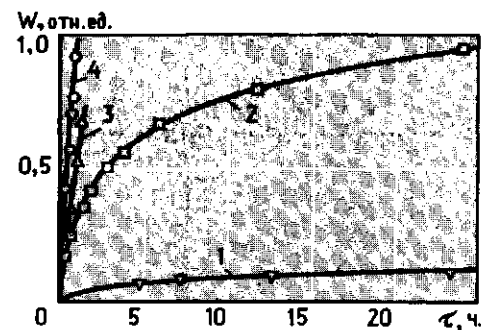
лярным каучуком сужается. Однако и в этом случае остается значительная область составов композиции ($\phi_2 = 0,85 - 1,00$), в которых наблюдается термодинамическая совместимость компонентов (рис. 1.33).

Теоретический анализ этих данных показал [50], что растворение ОЭА в каучуках в общем виде согласуется с теорией Флори-Хаггинса-Скотта и удовлетворительно описывается уравнениями классической теории растворов. Рассчитанные и экспериментальные значения пределов растворимости и значений ВКТС оказались близкими (табл. 1.4).

Все это свидетельствует о том, что рассмотренные особенности реологических свойств каучук-олигомерных композиций следует трактовать на основании представлений о молекулярной пластификации. Это тем более справедливо, что процессы переработки осуществляются при повышенной температуре (до 120°С), а концентрация добавок, при которых наблюдаются аномальные эффекты вязкости, невелики [0,1–3% (масс.)]. Эффекты повышения вязкости естественно связать с торможением цепей, с замедлением релаксационных процессов в результате специфического взаимодействия олигомера и каучука [37–39, 43, 44]. Для обоснования приемлемости такого допущения можно указать на обнаруженное методом ЯМР повышение межмолекулярного взаимодействия в композициях СКН-26–ТМГФ-11 с максимумом при содержании ОЭА 0,8–1 масс. ч. [51]. При небольшом увеличении содержания ОЭА или при вулканизации композиций этот эффект исчезает [41].

Аналогичный эффект обнаружен при смешении бутадиен-нитрильно-

Рис. 1.32.
Кинетика набухания СКН-26 в ТМГФ-11 при 20 (1), 80 (2), 120 (3), 150 (4)°С.



го каучука со сложноэфирным пластификатором. Он объясняется специфическим взаимодействием полярных сложноэфирных групп пластификатора и нитрильных групп каучука [52]. Связь эффекта с взаимодействием

полярных групп подтверждается данными ЯМР – отсутствием взаимодействия неполярных каучуков (например, бутадиен-стирольного СКМС-30 АРК) с ОЭА и пластификаторами во всем исследованном интервале концентраций олигомера. Однако эффекты аномального повышения вязкости обнаружены в композициях неполярных каучуков (СКИ-3, СКД, СКМС-30) с ОЭА и не обнаружены в композициях на основе полярных каучуков. Если маловероятно специфическое межмолекулярное взаимодействие полярных групп с неполярными, то сомнительна и возможность торможения при этом цепей каучука и аномального повышения вязкости композиции. Учитывая аналогично в поведении каучук-олигомерных систем с пластификаторами и ОЭА, логично распространить на изучаемые системы выводы о механизме действия пластификаторов, сформулированные в разделе 1.1.

В настоящее время структуру полимерного расплава принято представлять в виде флуктуационной сетки, узлами которой являются контакты между макромолекулами и их ассоциатами и которую для краткости называют сеткой зацеплений. В покое при постоянной температуре плотность узлов флуктуационной сетки в среднем (во времени) остается постоянной. При приложении напряжения происходит более или менее интенсивное разрушение структуры системы, которое определяется уменьшением числа узлов флуктуационной сетки, сдерживающей развитие деформаций [53].

При добавлении олигомера обычно учитывают разрушение узлов

Таблица 1.4

Характеристики критического состояния систем ОЭА – эластомеры [50]

Полимер	ОЭА
Полиизо- прен	Диметилдендиметакрилат (ДММ-2) Тетраметилдендиметакрилат (ДММ-4) Пентаметилдендиметакрилат (ДММ-5) Октаметилдендиметакрилат (ДММ-8) Декаметилдендиметакрилат (ДММ-10)
СКН-40	Октаметилдендиметакрилат (ДММ-8) Триоксиэтилендиметакрилат (ТГМ-3) Тридекаоксиэтилендиметакрилат (ТГМ-13)

ВКТС, °С		ϕ_2		χ при 25°С
расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	
173	—	0,05	0,06	0,267
106	108	0,06	0,08	0,136
51	53	0,07	0,08	0,073
46	48	0,11	0,12	0,070
35	35	—	—	—
111	110	0,06	0,07	0,070
35	38	—	—	—
142	144	0,13	0,14	0,40

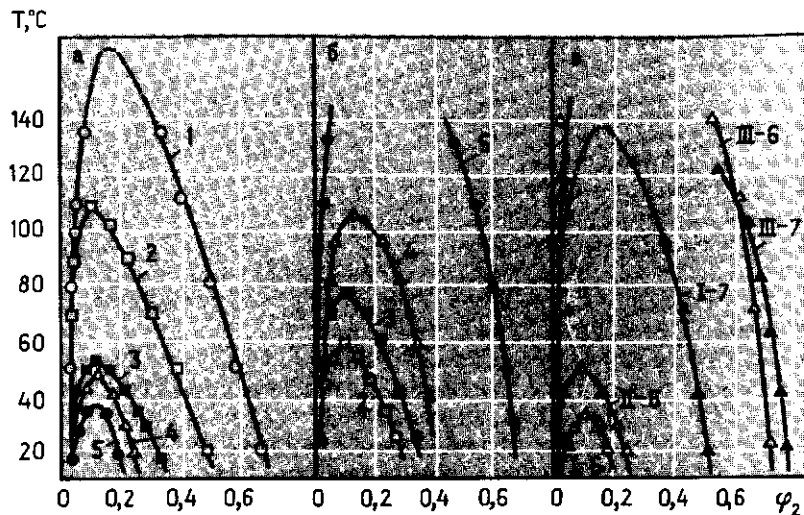
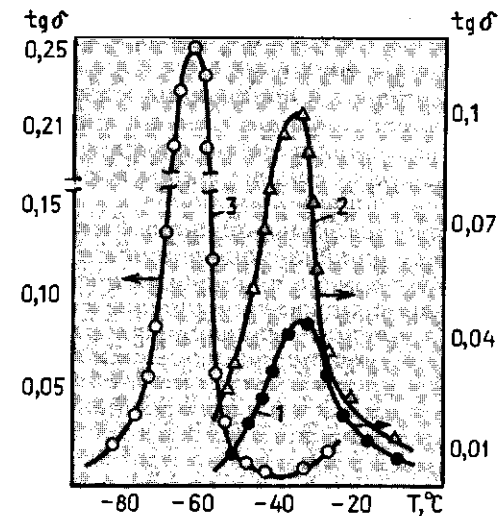


Рис. 1.33. Диаграммы фазового состояния в системах ОЭА-СКИ-3 (а), ОЭА-СКИ-40 (б) и ОЭА-различные БНК (в) СКИ-40 (I), СКИ-26 (II), СКИ-18 (III): 1-ДММ с $n=2$; 2-ДММ с $n=4$; 3-ДММ с $n=5$; 4-ДММ с $n=8$; 5-ДММ с $n=10$; 6-ТГМ-3; 7-ТГМ-13.

флуктуационной сетки, сдерживающих деформирование полимерной системы, и связанное с этим быстрое снижение сопротивления деформированию и облегчение течения полимера. Этот основной механизм и реализуется в большинстве каучук-олигомерных композиций. Разрушение таких узлов ускоряется при увеличении концентрации и молекулярной массы олигомера, добавляемого в каучук. Вместе с тем возможен случай, когда введение олигомера не уменьшает плотности флуктуационной сетки, а приводит к уменьшению внутренних напряжений отрезков цепей между флуктуационными узлами, релаксации внутренних напряжений и вследствие этого к «эластификации» флуктуационной сетки. Следствием релаксации внутренних напряжений может быть и увеличение плотности узлов флуктуационной сетки. Полученные композиции вследствие более равномерного нагружения узлов (или увеличения числа узлов) оказываются как бы более упругими и в большей мере сопротивляются деформированию. Известно, что вязкость полимеров с развитой флуктуационной сеткой увеличивается. Учитывая малую энергию связи флуктуационных узлов, очевидно, что такой случай может иметь место в композициях с очень небольшим количеством олигомера и только для олигомера сравнительно низкой молекулярной массы и линейного строения, оказывающего влияние на подвижность сравнительно коротких отрезков цепи (участки цепи между узлами флуктуационной сетки).

Описанные выше композиции с аномальным повышением вязкости соответствуют рассмотренному случаю: аномальный эффект наблюдается при очень малых добавках ОЭА, которые по молекулярному

Рис. 1.34. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) *цис*-полиизопрена (1), триоксипропилен- α , ω -метакрилата (ТГМ-3) (3) и их композиции (2), содержащей 0,5 (масс. ч. ТГМ-3).



строению подобны эффективным сложнотвердым пластификаторам, влияющим на релаксацию именно коротких отрезков цепи макромолекул. Кроме того, в согласии с развитым представлением для композиций

на основе СКИ-3 с аномальным повышением вязкости в области температур, близких к температуре стеклования каучука, наблюдается увеличение модуля сжатия по сравнению с модулем исходного каучука [43]. Очевидно, что при понижении температуры устойчивость флуктуационной сетки возрастает и соответственно сильнее выявляется влияние эластификатора на упругость каучука (представляющего собой пространственную флуктуационную сетку). Как следствие более равномерного распределения внешних напряжений по флуктуационным узлам сетки можно рассматривать и некоторое увеличение $\text{tg } \delta$ без заметного изменения температуры α -перехода в композициях с небольшими количествами ОЭА. Последняя для изучаемых композиций мало отличается от температуры α -перехода исходного каучука (рис. 1.34).

До сих пор рассматривались композиции, в которых ОЭА является молекулярным пластификатором. Однако при повышении концентрации ОЭА, его молекулярной массы и разветвленности, разности полярности каучука и ОЭА создаются условия для перехода от термодинамически совместимых к термодинамически несовместимым композициям и выделения ОЭА в отдельную фазу. На практике расслоение каучук-олигомерных композиций с выделением фазы ОЭА наблюдается для композиций на основе как полярных, так и неполярных каучуков. Выделение дисперсной фазы наблюдается [46] обычно по появлению и усилению мутности пленок: прозрачность пленок неполярного БСК при введении ОЭА уменьшается быстро, а пленок полярного БНК медленно, что согласуется с ожидаемым различием в совместимости этих каучуков с полярными ОЭА. Методом световой микроскопии в «мутных» пленках обнаружены капли ОЭА разного размера (рис. 1.35). Число и размер дисперсных частиц ОЭА возрастают по мере увеличения содержания ОЭА в смеси [45, 54]. Об этом свидетельствуют, например, приведенные на рис. 1.36 кривые распределения частиц по размерам в композициях на основе БСК и БНК [54]. Видно, что в полярных кау-

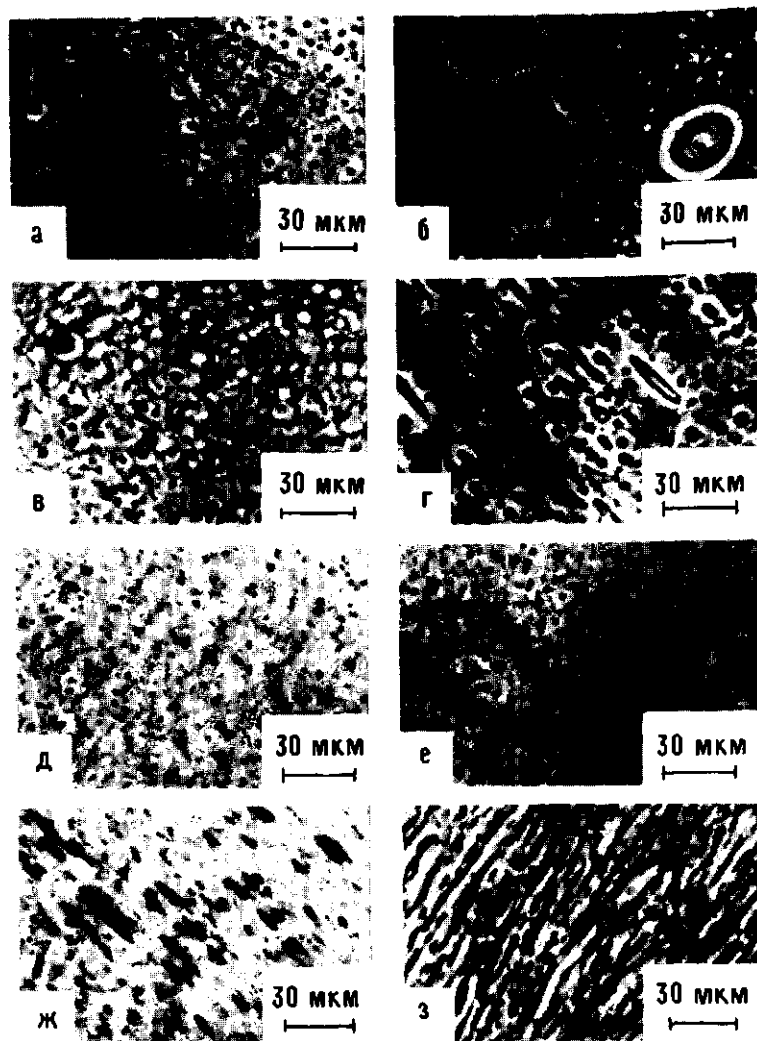


Рис. 1.35.

Микрофотографии каучук-олигомерных композиций до (а-г) и после вулканизации (е-з) при 150 °С и 60 мин на основе СКД (а, б), СКМС-30АРК (в, ж), СКЭПТ (г, з) и СКН-26 (д, е) при соотношении ОЭА: каучук 1:10 (а), 1:2 (б, д, е), 3:10 (в, г, ж, з).

каучука размер частиц ОЭА меньше, а распределение по размерам уже, чем в аналогичных по составу композициях на основе неполярных каучуков. В композициях с высоким содержанием ОЭА равномерность распределения капель по размерам уменьшается и появляются агрегаты капель олигомера. С помощью метода спектрофотометрического рас-

сеяния света [54] установлено, что неоднородности структуры, связанные с образованием ассоциатов молекул ОЭА, появляются еще в однофазных каучук-олигомерных композициях.

Таким образом, совокупность результатов, полученных при исследовании совместимости, фазового состава и морфологии композиций на основе каучуков и ОЭА различной полярности позволяет следующим образом представить механизм их формирования [54]. При добавлении к каучуку ОЭА вначале образуется раствор ОЭА в каучуке, содержащий большую долю ассоциированного ОЭА. По мере увеличения содержания ОЭА в композиции ассоциаты ОЭА постепенно увеличиваются в размере и превращаются в капли насыщенного раствора каучука в ОЭА, которые и выделяются в виде частиц отдельной фазы. Хотя направление процессов, по-видимому, одинаково в композициях на основе как полярных, так и неполярных каучуков, для первых переход ассоциат ОЭА – частица дисперсной фазы происходит в более широком интервале концентрации олигомера в композиции.

По-видимому, процесс самодиспергирования ОЭА в каучуке протекает во всех случаях независимо от способа смешения компонентов. Однако при изготовлении смесей на вальцах формирование системы имеет некоторые особенности, обусловленные принудительным диспергированием относительно маловязкого олигомера в каучуке. Если в первом случае размер дисперсных частиц определяется специфическими свойствами диспергируемого вещества (размером ассоциатов ОЭА), то во втором случае (при принудительном диспергировании) возможно образование не только ассоциатов молекул ОЭА и мелких дисперсных частиц, но также появление крупных капель – агрегатов частиц фазы ОЭА. Укрупнение первичных дисперсных частиц происходит с увеличением концентрации ОЭА и их размер может достигать размеров 4–20 мкм.

Исследования показали, что распределение ОЭА по размерам, наблюдаемое непосредственно после смешения, обычно не изменяется при продолжительной выдержке смесей или после прогрева их при более высоких температурах [54]. По-видимому, процессы самодиспергирования и стабилизации дисперсных частиц протекают одновременно и в зависимости от концентрации ОЭА приводят к образованию двухфазной микрогетерогенной, кинетически устойчивой коллоидной системы.

Таким образом, каучук-олигомерные композиции представляют собой морфологически неоднородные смеси, степень дисперсности в которых определяется целым рядом факторов и в первую очередь соотношением концентраций и природой смешиваемых компонентов. Технологические свойства композиций, согласно имеющимся данным, зависят главным образом от ОЭА, содержащегося в однофазной системе (молекулярно растворенный и содержащийся в ассоциатах) и в меньшей мере от ОЭА, выделяющегося в виде частиц дисперсной фазы.

Важной особенностью композиций каучук – ОЭА является химическое связывание ОЭА при вулканизации, скорость которого зависит от степени неомоготенности распределения ОЭА. В отличие от композиций каучук – пластификатор при нагревании композиции каучук – ОЭА происходит химическое взаимодействие компонентов. Реакция состоит

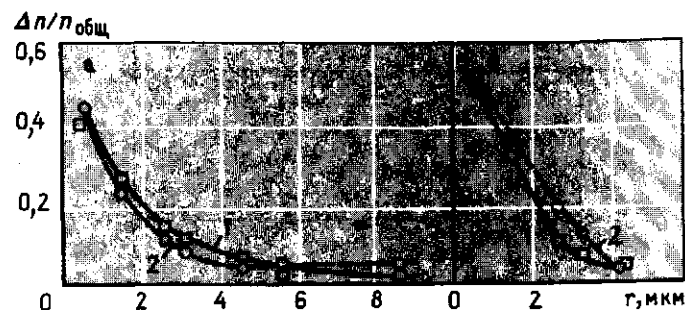


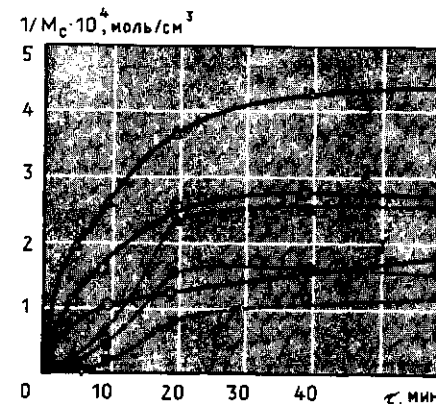
Рис. 1.36. Кривые распределения частиц по размерам в смесях (1) и вулканизатах (2) на основе СКМС-30 АРК (а) и СКН-26М (б) с ТМГФ-11: а—17,9; б—27,2% (об.)

в отрыве атома водорода из макромолекулы, обычно под воздействием свободного радикала инициатора, и присоединения молекул ОЭА к каучуку в результате привитой полимеризации по метакриловым (акриловым) двойным связям. Иницирование полимеризации зависит от эффективности взаимодействия с каучуком органического пероксида или другого инициатора радикальных реакций, а рост и обрыв цепи определяются молекулярным строением ОЭА и закономерностями полимеризации ОЭА, а также природой эластомера. Химические превращения ОЭА при вулканизации, оцениваемые по расходу двойных связей, протекают с большей скоростью в среде как полярного, так и неполярного каучуков. Реакция в среде эластомера по сравнению с блочной гомополимеризацией ОЭА имеет меньший индукционный период, более высокая скорость присоединения и предельную степень превращения ОЭА. Если конверсия ОЭА при гомополимеризации обычно не превышает 55–60%, то в среде каучука для линейных и малоразветвленных ОЭА (с двумя или четырьмя двойными связями в молекуле) конверсия достигает 90–95%, а для более разветвленных полифункциональных ОЭА постепенно уменьшается до 70%. Одновременно с присоединением ОЭА наблюдается увеличение эффективности сшивания каучука по сравнению с вулканизацией пероксидами без добавок (рис. 1.37). Увеличение степени сшивания при введении ОЭА более выражено в резинах на основе полярных каучуков и при увеличении концентрации ОЭА. Скорость сшивания во всех случаях меньше, чем скорость расхода ОЭА. Согласно логарифмическим изотермам реометрического модуля сдвига, полученным графическим дифференцированием экспериментальных кривых, сшивание композиции каучук–ОЭА–пероксид протекает в две стадии (рис. 1.38). Первая, более быстрая стадия, заканчивается примерно в одно время с завершением расходования ОЭА. На второй, более медленной стадии, скорость сшивания в композициях каучук–ОЭА близка к скорости сшивания каучуков пероксидом. Эти, а также многие другие наблюдения свидетельствуют, что привитая полимеризация ОЭА сопровождается дополнительным сшиванием каучука. Связывание ОЭА каучуком и дополнительное его сшивание сопровождается выраженным

Рис. 1.37.

Кинетика сшивания СКН-26 М (1, 2, 3) и СКМС-30 АРК (1', 2', 3') пероксидом дикумила без ОЭА (1, 1') и с 18 (2, 2', 3, 3')% (об.) ТМГФ-11:

1, 1', 3, 3' — общая концентрация активных цепей; 2, 2' — концентрация активных цепей, связанных с частицей ОЭА.

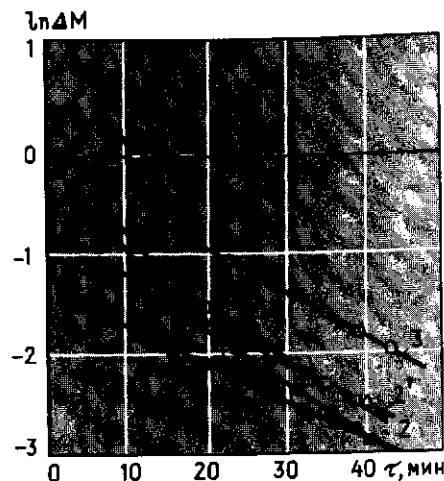


отделением дисперсной фазы заполимеризованного ОЭА (рис. 1.39). Совокупность полученных данных определенно свидетельствует о том, что вулканизация композиции каучук–олигоэфиракрилат протекает в соответствии с закономерностями гетерогенной вулканизации и приводит к формированию микрогетерогенной вулканизационной структуры [8, с. 112]. Для этой структуры характерно преобладание в эластомерной среде полифункциональных вулканизационных узлов, которые одновременно являются микрочастицами дисперсной фазы заполимеризованного ОЭА, привитого к каучуку. Эластомерная среда в такой сетке сшита слабо, а основная часть поперечных связей представляет собой межфазные химические связи каучука и полиэфиракрилата и сосредоточена на поверхности дисперсных частиц последнего. В частности, анализ кинетических параметров вулканизации композиции СКН-26 и ТМГФ-11 + пероксид дикумила и соотношения протекающих в ходе ее процессов привитой и гомополимеризации ОЭА привел к выводу, что степень сшивания за счет образования связей с дисперсными частицами привитого ПЭА в 3–4 раза превышает степень сшивания в эластической среде каучука. С увеличением дозировки ОЭА в композиции доля межфазных химических связей в получаемых вулканизатах возрастает.

Свойства вулканизатов с микрогетерогенной вулканизационной структурой зависят от соотношения поперечных связей в объеме эластомера и на поверхности частиц ПЭА, размера и объемной доли дисперсных частиц ПЭА, которые являются не только полифункциональными узлами сетки, но и частицами усиливающего наполнителя, прочности этих частиц, числа межфазных связей, приходящихся на одну частицу, и т. д. [8, гл. 2]. В полном соответствии с этими представлениями найдено, что резины из композиций каучук–ОЭА характеризуются повышенными прочностью (прочность при растяжении 15–23 МПа) и сопротивлением раздиру, большей выносливостью в некоторых режимах утомления по сравнению с серными и пероксидными вулканизатами [39–41, 54]. Прочностные показатели получаемых резин зависят от концентрации и химического строения ОЭА и химического строения каучука и всегда выше при использовании полярных каучуков. Поскольку усиление резин проявляется сильнее для систем с повышенными дис-

Рис. 1.38.

Логарифмические изотермы сшивания смеси на основе СКН-26М (1, 2, 3) и СКМС-30 АРК (1', 2') с пероксидом дикумила без ОЭА (1, 1') и с 18,1 (2), 17,9 (2') и 37,1 (3)% (об.) ТМГФ-11 (G — модуль сдвига).



персностью (уменьшенным размером) и равномерностью распределения частиц ПЭА и их собственной прочностью, ее связь с химическим строением ОЭА имеет сложный характер. Тем не менее в общем справедливо, что прочность и твердость резин выше при использовании полифункциональных ОЭА разветвленного строения. Для резин из композиции на основе неполярных каучуков зависимость прочности от концентрации ОЭА проходит через максимум и уменьшается при переходе в область фазовой несовместимости каучука и ОЭА.

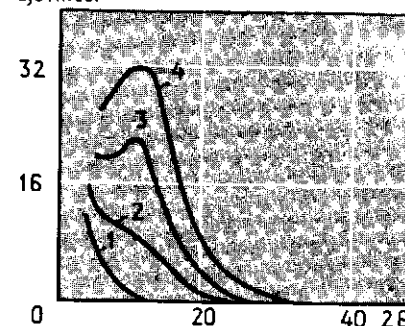
Таким образом, свойства вулканизованных каучук-олигомерных композиций определяются фактической фазовой структурой вулканизатов, которая формируется вначале в исходной композиции, а затем в процессах нагревания и химического превращения каучука и ОЭА в течение вулканизации. Изучение изменения фазовой структуры композиций при вулканизации позволит найти пути ее целенаправленного регулирования [48, 50, 8].

Основной вывод, вытекающий из этих работ, сводится к тому, что при вулканизации фазовое разделение усиливается и дисперсная фаза ПЭА формируется в гомогенных до нагревания композициях каучук-ОЭА. Выделению дисперсной фазы способствуют особенности ассоциации ОЭА в исходных композициях [34, т. 1, с. 144, 55, 56] и трехмерной полимеризации ОЭА [31, с. 35]. Для полимеризации ОЭА характерно образование вначале разветвленного β -полимера, молекулы которого обладают определенной гибкостью и сворачиваются в клубки — первичные глобулы. При полимеризации в среде каучука в результате привитой полимеризации первичные глобулы оказываются химически связанными с эластомером. При этом вследствие увеличения молекулярной массы олигомера его совместимость с каучуком уменьшается, и он выделяется в отдельную фазу. Действительно, как видно из рис. 1.39, согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния, разделение фаз в композиции происходит уже через 1 мин вулканизации. В ходе последующей вулканизации первичные глобулы привитого ПЭА набухают в диффундирующем из объема растворенном ОЭА, разветвленный β -ПЭА превращается в трехмерный полимер в результате привитой и гомополимеризации ОЭА в дисперсных частицах. Об этом, в частности,

Рис. 1.39.

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния смеси СКН-26М с 27,2% (об.) ТМГФ-11 до (1) и после прогрева в течение 15 (2), 50 (3), 300 (4) с при 150 °С.

I , отн.ед.



свидетельствует сравнительно небольшое изменение размера частиц дисперсной фазы в течение полимеризации, а также близкие по размерам дисперсные частицы ПЭА, образующиеся при вулканизации различных по составу, но однофазных по морфологической структуре композиций каучук-ОЭА (обычно они имеют размеры 20–40 нм). В среде каучука скорость роста цепи увеличивается, так как из-за высокой вязкости каучука вероятность обрыва цепи полимеризующегося ОЭА уменьшается. В конце процесса, когда вязкость полимеризующегося ОЭА становится очень высокой, менее вязкий каучук способствует увеличению подвижности участков трехмерной сетки в дисперсных частицах, вследствие чего возрастает конверсия ОЭА по двойным связям, уменьшаются перенапряжения в трехмерной сетке и как результат этого повышаются прочность и упругость получаемого полимера.

Число первичных глобул в вулканизуемой однофазной композиции зависит от дозировки и эффективности действия инициатора привитой полимеризации, концентрации и скорости полимеризации ОЭА. Очевидно, чем выше скорость инициирования, чем больше выражена ассоциация молекул ОЭА в каучуке и меньше скорость его полимеризации, тем больше по числу и меньше по размеру формирующиеся затем частицы дисперсной фазы. Это объясняет большую эффективность применения в каучук-олигомерных композициях разветвленных полифункциональных ОЭА типа 7-1 и 7-20, ТМГФ-11 и др. Линейные ОЭА типа МДФ-1 и ТГМ-3 быстрее полимеризуются, поэтому у формирующихся частиц ПЭА меньше межфазных химических связей с каучуком, выше внутренние напряжения в частицах и больше дефектов. В результате они в меньшей мере проявляют себя как полифункциональные узлы сетки — частицы усиливающего наполнителя и в меньшей мере улучшают свойства резин. Полифункциональные ОЭА сильнее ассоциированы, а полимеризуются медленнее, поэтому при одинаковых условиях инициирования они образуют большее число дисперсных частиц меньшего размера. Эти частицы связаны со средой большим числом межфазных химических связей, а вследствие частичной релаксации в процессе отверждения образующийся трехмерный ПЭА является менее дефектным. Полученные при этом резины характеризуются высокими показателями — они напоминают резины, наполненные высокоактивным техниче-

Композиции с олигомерными продуктами переработки веществ природного происхождения

ским углеродом. Усиливающий эффект полярных дисперсных частиц ПЭА в резинах из неполярных каучуков определяется в основном химическими межфазными связями, а в среде полярных каучуков к нему прибавляется эффект межмолекулярного взаимодействия полярного каучука и полярного ОЭА. Поэтому прочностные свойства вулканизатов с ОЭА на основе полярных каучуков, например бутадиен-нитрильного, всегда лучше, чем на основе неполярных каучуков (полибутадиена, бутадиен-стирольного, этилен-пропиленового и т.д.).

При вулканизации каучук-олигомерных композиций, двухфазных в исходном состоянии, изменение морфологической структуры системы усложняется. Такая композиция содержит ассоциированный «растворенный» ОЭА и довольно крупные капли раствора каучука в ОЭА, выделившиеся в отдельную фазу (см. рис. 1.35). Для «растворенного» ОЭА в течение вулканизации характерно изменение структуры композиций, приводящее к формированию микрогетерогенной вулканизационной структуры с полифункциональными узлами-частицами усиливающего наполнителя в качестве основы трехмерной сетки. ОЭА в каплях быстро полимеризуется, причем, согласно данным анализа в световом микроскопе [54], размер капель не изменяется и в вулканизатах появляются частицы относительно большого размера, достигающие 5–20 мкм. При использовании более чувствительных методов (электронная микроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние и др.) обнаружено, что после полимеризации капли представляют собой скопления глобулярных частиц ПЭА размером 20–40 нм, разделенных тонкими прослойками каучука. Это, очевидно, также связано с увеличением эффективности разделения фаз при полимеризации. При образовании первичных глобул ПЭА в каплях происходит синерезис и отторжение в виде тонких прослоек даже того небольшого количества каучука, который содержался в них (раствор каучука в ОЭА). При деформации такие области, по-видимому, ведут себя как единое целое и поэтому, как и всякие грубодисперсные частицы, не способствуют повышению прочности. Более того, они могут являться источником дефектов и способствовать ухудшению прочностных свойств, достигаемых при вулканизации исходной однофазной композиции каучук-ОЭА. С этим связано, вероятно, экстремальное изменение прочности вулканизатов на основе неполярных каучуков при увеличении концентрации ОЭА.

Таким образом, композиции каучук-ОЭА, как и композиции каучук-нереакционноспособный олигомер должны различаться совместимостью, приводящей к ассоциации олигомера, но не к выделению дисперсной фазы. Если же для практики необходимы композиции, содержащие большие дозировки олигомера, то требуются специальные приемы для повышения его солубилизации в каучуке. Для композиций каучук-ОЭА эффективными приемами является введение поверхностно-активных веществ, например монометакрилатов жирных спиртов, и создание компаундов, линейных ОЭА, лучше совмещающихся с каучуком, и более эффективных в резинах, но хуже совмещающихся с каучуками полифункциональных разветвленных ОЭА, например компаундов Д-35, Д-20/50 и др.

Разнообразные продукты, получаемые путем переработки нефти, древесины и угля, широко применяются в качестве ингредиентов резиновых смесей. Это обусловлено тем, что они позволяют в широких пределах изменять свойства резиновых смесей, резин и изделий при эксплуатации, а также доступностью сырья, отработанностью технологии и относительно невысокой стоимостью получаемых продуктов. Олигомеры, получаемые переработкой природных веществ, составляют основную долю олигомерных добавок, применяемых в каучук-олигомерных композициях.

2.1. Нефтяные масла

Нефтяные масла, являющиеся продуктами нефтепереработки, представляют основную массу олигомерных добавок, применяемых при переработке эластомеров. Потребление нефтяных масел достигает 10–15% от общего потребления каучуков. Введение нефтяных масел позволяет уменьшить затраты энергии на смешение каучуков с ингредиентами, понизить температуру переработки резиновых смесей, улучшить технологические свойства смесей при шприцевании, каландровании и при изготовлении резиновых технических деталей методом литья. Кроме того, нефтяные масла применяют в качестве инертных разбавителей, которые при дозировке 20–50 масс. ч. уменьшают стоимость резиновых смесей на 10–15%.

С внедрением в резиновой промышленности высокотемпературной вулканизации, вулканизации в расплаве солей, а также с более широким использованием литья под давлением наметился переход к применению малолетучих нефтяных масел.

Нефтяные масла представляют собой продукты сложного химического состава с молекулярной массой 300–600, состоящие из углеводородов различного строения, а также органических, азот-, серу- и кислородсодержащих соединений [57, 58]. В связи с тем, что нефтяные масла практически невозможно разделить на индивидуальные соединения, их принято классифицировать по преобладающему типу углеводородов: парафиновые, нафтеновые и ароматические.

В передовых капиталистических странах нефтяные масла производятся централизованным путем из нефтей строго отсортированного состава. Зарубежные масла имеют высокую температуру вспышки (более 200 °С) и характеризуются отсутствием летучих фракций.

В отечественной резиновой промышленности в течение ряда лет применяли нефтяные масла с температурой вспышки 120 °С в основном парафино-нафтенного типа – индустриальное масло общего назначения И-8А (вазелиновое), масло МВП, масло «мягчитель», трансформаторное масло и содержащее преимущественно ароматические углеводороды масло «пластификатор нефтяной ПН-6ш» с температурой вспышки 230 °С [59].

В последние годы разработаны и внедрены в производство новые парафино-нафтенное масло – стабиллол-18 и стабилпласт-62, заменяющие индустриальное масло И-8А, МВП и масло «мягчитель» [57]. Новые масла производят по прогрессивной технологии с применением селективной очистки фенолом, депарафинизации и контактной доочистки отбеливающей глиной или гидроочисткой. Эти масла имеют более постоянный химический состав, высокую температуру вспышки (200 и 180 °С соответственно) и почти в 10 раз меньшую летучесть, чем индустриальное масло И-8А. Новые масла рекомендуется применять в резинах на основе неполярных каучуков. С полярными каучуками (хлоропреновыми и бутадиен-нитрильными) эти масла плохо совмещаются и мигрируют на поверхность резины. Лучшую совместимость с хлоропреновым каучуком (до 20 масс. ч.) имеет новое парафино-нафтенное масло нафтопласт с температурой вспышки 175 °С. Это масло получают выделением фракции требуемого качества вакуумной перегонкой беспарафинистой нефти нафтенного основания. Масло нафтопласт применяют в производстве РТИ, оно может использоваться в цветных резинах.

Из ароматических нефтяных масел широко применяется вязкое масло ПН-6ш. В настоящее время разработано новое маловязкое ароматическое масло – дистиллятный экстракт. Физико-химические свойства масел, применяемых в качестве пластификаторов резиновых смесей, приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Физико-химические свойства и структурно-групповой состав некоторых нефтяных масел, применяемых в качестве олигомерных добавок к резиновым смесям	Показатель	Парафино-нафтенное масло индустриальное И-8А
Кинематическая вязкость (при 100 °С), $\gamma \cdot 10^{-6}$, м ² /с		2,0–3,0
Плотность, кг/м ³		875–890
Температура, °С		
вспышки		120
застывания		– 20
Показатель преломления		1,491
Содержание серы, %		0,16
Групповой состав, %		
углеводороды		
парафино-нафтенные		72,7
легкие ароматические		6,8
средние ароматические		9,6
тяжелые ароматические		9,8
смолы		1,1
Анилиновая точка, °С		72

Поведение нефтяных масел в композициях с каучуками определяется, с одной стороны, химическим составом и свойствами нефтяных масел (вязкость, летучесть, цвет, цветостабильность и т. д.), а с другой – химическим строением каучука. Влияние нефтяных масел на свойства каучуков и резин сильно зависит от группового химического состава и соответственно совместимости нефтяных масел с каучуками. Разработаны различные методы определения группового химического состава технических нефтяных масел. Из них весьма интересен расчетный метод [60, с. 352], позволяющий определять групповой химический состав масел по данным измерения стандартных характеристик масла – вязкости, плотности, показателя преломления и анилиновой точки.

При переходе от парафиновых (через нафтенные) к высокоароматическим маслам плотность масла повышается, анилиновая точка уменьшается, а вязкость при понижении температуры возрастает (см. табл. 2.1). При увеличении содержания ароматических углеводородов в масле повышается температура застывания, ухудшаются цвето- и светостойкость, стабильность при хранении. Совместимость нефтяных масел с каучуками можно ориентировочно оценить по данным табл. 2.2 [60, с. 352], из которой следует, что с неполярными диеновыми каучуками (НК, БСК, ПБ) хорошо совмещаются все нефтяные масла, с неполярными высоконасыщенными каучуками (ЭПК, БК) – парафиновые и парафино-нафтенные масла, а с полярными каучуками (БНК, ПХП, ХСПЭ) – ароматические масла.

Наиболее полно изучено влияние группового химического состава масел на свойства бутадиен-стирольного каучука и его вулканизатов [57, 61–63]. Парафино-нафтенные масла в большей степени снижают вязкость резиновых смесей, чем ароматические (табл. 2.3). С увеличением содержания ароматических углеводородов в масле улучшаются прочностные и динамические свойства вулканизатов (причем этот эффект сильнее выражен для масел с высокой вязкостью), несколько

Парафино-нафтенное масло стабиллол-18	Парафино-нафтенное масло стабилпласт 62	Парафино-нафтенное масло нафтопласт	Высокоароматическое масло ПН-6ш	Маловязкое ароматическое масло дистиллятный экстракт
8,5–10,6	4,0–5,0	4,0–5,0	35–40	10–13
875–890	860–885	900–915	960–980	970–985
200	180	175	230	220–230
– 15	– 15	– 30	+ 36	+ 8
1,483–1,490	1,479–1,484	1,504–1,509	1,530–1,540	1,553
0,30–0,35	0,40	1,0	2,71–3,08	2,48
76,8	82,3	61,5	8–10	11
13,1	9,3	10,3	Суммарное содержание ароматики	17,5
—	—	12,0	82–90%	34,8
—	—	12,9	7,0–8,0	30,7
1,0	0,4	3,3	55–65	5,1
107–115	100	60–75		35–45

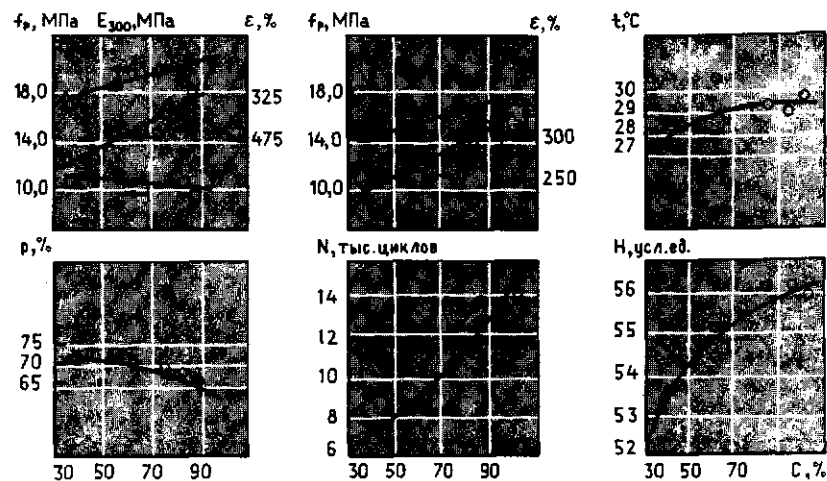


Рис. 2.1. Зависимость свойств резин на основе маслонеполненного бутадиен-стирольного каучука от содержания ароматических углеводородов в масле:

а – изменение прочностных свойств резин: 1 – прочность при растяжении, МПа; 2 – относительное удлинение при разрыве, %; 3 – напряжение при удлинении 300%, МПа;
 б – изменение прочностных свойств после теплового старения при 100 °С, 70 ч.: 1 – прочность при растяжении, МПа; 2 – относительное удлинение при разрыве, %;
 в – теплообразование: 2 – упругость при 100 °С по Лупке, %; 3 – сопротивление разрастанию трещин от 2 до 15 мм, тыс. циклов; 4 – твердость по Шору А, усл. ед.

уменьшаются эластичность по отскоку и морозостойкость, хотя в целом влияние нефтяных масел на морозостойкость резин незначительно (рис. 2.1). Более ароматизированные масла лучше совмещаются с БСК [61].

Аналогичное влияние ароматические углеводороды оказывают на поведение пластифицированных нефтяными маслами резиновых смесей на основе других типов неполярных диеновых каучуков.

Таблица 2.2

Совместимость нефтяных масел с различными каучуками

Условные обозначения: + – хорошая совместимость;
 о – относительная совместимость; – – плохая совместимость

Масло	НК	БСК	ПБ	БНК	ПХП	хспэ	ЭПК	БК
Парафиновое	+	+	+	–	–	–	+	+
Парафино-нафтовое	+	+	+	–	–	–	+	+
Нафтовое	+	+	+	о	о	о	+	о
Малоароматическое	+	+	+	о	+	+	+	–
Ароматическое	+	+	+	+	+	+	о	–
Высокоароматическое	+	+	+	+	+	+	о	–

Для композиций на основе этилен-пропиленового каучука, содержащих 30 масс. ч. нефтяных масел при увеличении в них содержания ароматических углеводородов (масла получены термодиффузионным разделением масла МСГ-8 из туркменских нефтей) наблюдается увеличение вязкости резиновых смесей, снижение эластичности и морозостойкости вулканизатов при малом изменении прочности при растяжении.

При вулканизации ЭПК пероксидами использование высокоароматизированных нефтяных масел заметно снижает модуль и другие физико-механические характеристики резин, что требует увеличения содержания агента вулканизации. В случае пероксидной вулканизации предпочтительнее использовать низкоароматические высокопарафинистые масла или нафтоновые масла с небольшим содержанием ароматических соединений. Разработано синтетическое алкилбензолное масло ВНИИНП ВА-8, которое не оказывает отрицательного влияния на свойства перок-

Таблица 2.3

Свойства резиновых смесей и резин на основе СКМС-30 АРК, содержащих 20 масс. ч. нафтового масла (стандартная рецептура)

Показатель	Без олигомерной добавки	Высоко-вязкое ароматическое масло ПН-6ш	Мало-вязкое ароматическое масло-дистиллят И-8А	Парафино-нафтовое масло индустриальное	Парафино-нафтовое масло стабилизированное	Парафино-нафтовое масло стабилизированное	Парафино-нафтовое масло нафтопласт
Вязкость, ед. по Муни	52	36	35	26	27	28	27
Напряжение при удлинении 300%, МПа	6,9	3,8	3,3	3,4	3,6	3,2	3,0
Прочность при растяжении, МПа	22,1	16,0	14,5	13,9	14,8	13,9	13,2
Относительное удлинение при разрыве, %	590	700	730	750	740	750	710
Твердость по Шору А, усл. ед.	63	52	52	52	52	50	50
Эластичность по отскоку, %	29	30	33	36	40	37	38
Коэффициент теплового старения (100 °С, 3 сут.)							
по прочности при растяжении	0,78	0,75	0,86	0,94	0,98	0,92	0,93
по относительному удлинению при разрыве	0,52	0,62	0,60	0,60	0,64	0,60	0,62
Температура хрупкости, °С	– 47	– 44	– 46	– 50	– 52	– 48	– 45
Коэффициент морозостойкости при растяжении при – 30 °С	0,20	0,27	0,31	0,40	0,32	0,36	0,33
Сопротивление многократному растяжению при ε = 250%, тыс. циклов	2,0	3,8	3,6	3,2	3,0	3,0	3,0

сидных вулканизатов ЭПК, сохраняет на хорошем уровне их прочностные свойства, тепло- и морозостойкость и одновременно эффективно пластифицирует резиновые смеси.

В композициях на основе полярных каучуков — хлоропренового и бутадиен-нитрильного заметное изменение свойств наблюдается в том случае, когда содержание ароматических углеводородов в масле превышает 50–60% [61]. При этом для смесей на основе БНК, содержащих одинаковое количество масел, ухудшаются пласто-эластические свойства, улучшаются прочностные свойства и понижается морозостойкость резин. Резины с повышенными эластическими показателями и морозостойкостью получают при использовании масел с преобладающим содержанием парафино-нафтенных углеводородов. Однако такие масла хуже совмещаются с каучуком (см. табл. 2.2) и могут мигрировать на поверхность резин. Например, из резин на основе СКН-26 не выпотевают только высокоароматизированные масла, содержащие суммарно 86–89% ароматических углеводородов (газойли термического и каталитического крекинга). Масла с меньшим содержанием ароматических соединений в большей или меньшей мере «выпотевают» из резин [57].

Для смесей на основе хлоропренового каучука (наирита) влияние группового химического состава на свойства резин выражено менее отчетливо.

Ароматические масла способствуют повышению клейкости и прочности связи дублируемых резин, а парафино-нафтенные масла уменьшают их. Для тех случаев, если требуется, например, сочетание высокой совместимости, отсутствия выпотевания масла из смеси и хороших физико-механических свойств резины, рекомендуется использовать нафтенные масла. По своему влиянию на свойства резиновых смесей нафтенные масла занимают промежуточное положение между парафиновыми и ароматическими маслами. Достоинством нафтенных масел является низкая температура застывания из-за очень небольшого количества нормальных парафинов.

Таким образом, нефтяные масла характеризуются следующими достоинствами:

парафиновые масла не окрашивают резиновые смеси, снижают их клейкость, улучшают морозостойкость и эластические свойства, вулканизаты с этими добавками характеризуются более низкими значениями твердости, прочности, истирания;

нафтенные масла обладают наилучшими технологическими свойствами — они совместимы с большинством полимеров, быстро вводятся в каучук, не окрашивают смеси, являются цветостабильными, сохраняют хорошие свойства при низких температурах;

ароматические масла облегчают переработку каучука и снижают стоимость изделий; они ограниченно применяются в тех случаях, когда требуется стабильность цвета резины. Ароматические масла более эффективны для полярных каучуков (БНК и полисульфидные каучуки), но применяются в большом объеме (25–70 масс. ч.) и для БСК. Резины, содержащие ароматические масла, сохраняют высокий уровень прочностных и динамических свойств.

2.2. Парафины и воска

Олигомерные продукты переработки нефти (парафины и церезины) и твердые нефтяные отложения (озокерит и получаемые на их основе церезины) широко применяются как защитные воска для резин [64]. Введение в резиновую смесь восков является простым и достаточно эффективным способом защиты резин от озонового растрескивания (обычно в комбинации с химическим антиозонантом). Потребление защитных восков постоянно возрастает, так как от озонового растрескивания необходимо защищать все резиновые изделия, контактирующие при эксплуатации с атмосферным воздухом (шины, конвейерные ленты, рукава, ряд уплотнительных деталей и т. д.).

К защитным воскам относят парафиновые углеводороды нормального и изостроения, содержащие 20–70 атомов углерода в молекуле, способные кристаллизоваться и находиться в закристаллизованном состоянии при комнатной и несколько повышенной температуре. Технические защитные воска представляют собой сложные смеси парафиновых углеводородов, содержащие некоторое количество парафино-нафтенных и ароматических углеводородов. Из нефтяных дистиллятов, кипящих при 300–480 °С, выделяют в основном парафины нормального строения, содержащие до 35–50 атомов углерода в молекуле. Из высококипящих фракций нефти (600–700 °С) выделяют петролатум, содержащий церезины. Церезины состоят преимущественно из парафинов изостроения с 34–70 атомами углерода в молекуле и нафтенных углеводородов с большими алкильными заместителями; они содержат также небольшое количество нормальных парафинов. Соотношение этих соединений зависит от природы нефти и технологии выделения воска. Поэтому выделяемые из нефти парафины и церезины заметно различаются по физико-химическим свойствам, молекулярной массе и кристаллической структуре. Молекулярная масса защитных восков находится в пределах 350–750 и у церезинов обычно выше, чем у парафинов. Церезин относится к мелкокристаллическим, а парафин к крупнокристаллическим воскам (размер кристаллов соответственно примерно 5 и 30 мкм), что связано с особенностями строения преобладающих в этих восках углеводородов (разветвленного и линейного строения соответственно).

В промышленности наряду с парафинами (для защиты резиновых изделий в условиях умеренного климата), церезина-80 (для защиты их в условиях жаркого климата), а также ЗВ-1 (для защиты резин от озонового растрескивания при динамических деформациях) применяют комбинированные воски, которые обеспечивают защиту резин в условиях как умеренного, так и жаркого климата. Физико-химические свойства промышленных защитных восков приведены в табл. 2.4. Сплав АФ-1 является комбинацией церезинов, парафина и петролатума, СВОЗ-60 (сплав воскоозокеритовый) — комбинацией озокерита-сырца, церезинов, парафина и петролатума. Новый высокоэффективный воск паралайт-17 представляет собой специальную композицию углеводородов парафина и церезина и рекомендуется для резин на основе как неполярных, так и полярных диеновых каучуков. В последнее время разработан химиче-

ски модифицированный воск МЗВ-218, который в отличие от всех других восков не комкуется на поверхности резин, что улучшает качество резиновых изделий.

Защитное действие восков объясняется образованием ими на поверхности резины сплошной пленки, предохраняющей каучук от непосредственного контакта с атмосферным озоном [64, 65]. Поскольку скорость реакции озона с полиэтиленом (и парафинами) примерно в 100 раз ниже, чем с полиизопреном [66], при образовании сплошной защитной пленки на поверхности резины разрушение резиновых изделий при атмосферном старении резко замедляется. Пленка формируется в результате миграции воска из резины и кристаллизации его на поверхности, а малая проницаемость озона через пленку объясняется формированием более или менее плотной кристаллической структуры воска.

В соответствии с этим воска защищают только резины на основе диеновых каучуков (БНК, БСК, полиизопрены), двойные связи которых быстро реагируют с озоном, и изделия, которые не подвергаются деформации либо эксплуатируемые в условиях статической деформации. Резины на основе высоконасыщенных каучуков (ЭПК, бутилкаучук, силоксановые каучуки, ХСПЭ и т.д.), а также хлоропренового каучука медленно реагируют с озоном и не нуждаются в защите. Многократные деформации вызывают нарушения сплошности восковой пленки и поэтому резко уменьшают эффективность защиты. Для защиты от озонового старения резиновых изделий, работающих в динамическом режиме, следует использовать химические антиоксиданты [64].

Вследствие того, что образование защитной пленки происходит в результате кристаллизации воска, диффундирующего из объема резины,

Воск	Физико-химические		
	Температура, °C		Кинематическая вязкость (при 100°C) $\gamma \cdot 10^{-6}, \text{ м}^2/\text{с}$
	плавления	каплепадения	
Парафин	52	55	4,21
ЗВ-1	50	52	5,00
Сплав АФ-1	64	70	6,00
СВОЗ-60	64,8	66	12,00
Церезин-80	77,8	79	12,00
Паралайт-17	66,4	68	5,85
Паразон-11	76	78	8,99
МЗВ-218	70	73	10,91
Антилюкс *	54	55	4,29
Антилюкс-654 *	66,0	67	6,02
Озонозащитный воск 110 *	61,8	63	4,75
Озонозащитный воск-111 *	66,2	69,2	6,45

* По данным фирмы "Rhein Chemie".

защитный эффект зависит как от типа каучука и состава резины, так и от группового химического состава защитного воска.

В отличие от нефтяных масел для защитных восков не выявлено четкой зависимости между защитным действием и физическими характеристиками (температурой плавления, показателем преломления, вязкостью, плотностью). Вместе с тем, для данной пары резина-воск эффективность защиты от озонового старения возрастает с толщиной восковой пленки. Можно повысить толщину восковой пленки, увеличивая дозировку воска в резине. Однако высокое содержание воска часто вызывает ухудшение технологических свойств резиновых смесей и эксплуатационных свойств резин, поэтому его содержание обычно составляет 3–5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Защитное действие восков зависит от их химического состава, который влияет и на характер кристаллизации воска—оно выше для восков, образующих мелкокристаллическую пленку и ниже для восков, кристаллизующихся с образованием крупных кристаллов. В последнем случае пленка имеет меньшую плотность и большую хрупкость. Поэтому воска с большим содержанием церезинов, хотя и выцветают с меньшей скоростью, характеризуются большим защитным действием.

Температура, при которой утрачивается защитное действие воска, заметно ниже, чем его температура плавления. При повышении температуры возрастает как скорость диффузии, так и растворимость воска в каучуке, поэтому температурная зависимость его выцветания из резин на основе неполярных каучуков описывается кривой с максимумом (рис. 2.2). Максимум (оптимальная температура выцветания) находится в температурной области на 25–30°C ниже температуры плавления воска (табл. 2.5).

Таблица 2.4

свойства восков

Плотность, кг/м ³	Средняя молекулярная масса	Содержание, % (масс.)		Показатель преломления	Оптимальная температура пленкообразования, °C
		углеводородов, образующих комплекс нормального строения	масла, не более		
787	429	87	0,5	1,4360	23
788	400	60	3,0	1,4303	23
792	505	34	—	1,4348	35
828	562	45	—	1,4430	35
791	702	25	5,0	1,4410	50
777	495	—	4,0	1,4323	35
782	576	—	4,0	1,4360	50
801	—	—	—	—	50
779	420	70	1,4	1,4359	—
776	504	58,3	0,73	1,4331	—
789	—	—	1,43	1,4379	—
797	—	—	1,43	1,4410	—

Рис. 2.2.

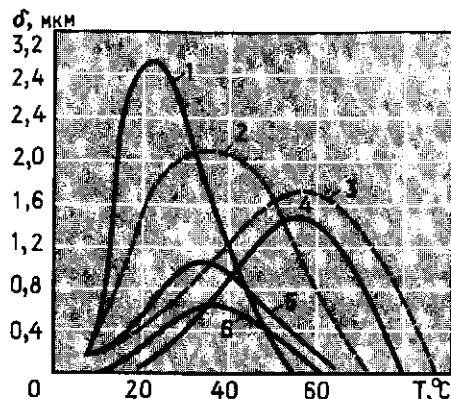
Влияние температуры на выцветание восков (по толщине пленки на поверхности) из резины на основе НК:

1 - парафин; 2 - паралайт-17; 3 - паразон-11; 4 - церезин-80; 5 - сплав АФ-1; 6 - СВОЗ-60.

Для восков, состоящих преимущественно из нормальных парафинов (парафин, ЗВ-1, антилюкс), оптимальная температура выцветания соответствует началу перестройки крупнокристаллической структуры, а для восков на основе парафинов изостроения (церезин-80, СВОЗ-60, сплав АФ-1) - началу плавления мелкокристаллических образований. Считают [64], что воска с интервалом плавления от -10 до 50°C эффективны при умеренных температурах (в умеренном климате), а воска с интервалом плавления от -10 до 70°C и выше - при высокой температуре (в жарком климате).

В резинах на основе полярных каучуков максимум на температурных зависимостях выцветания воска сдвинут в область повышенных температур и для бутадиен-нитрильных каучуков СКН-26 и СКН-40 практически совпадает с температурой плавления воска.

Как уже отмечалось, полярные каучуки плохо совмещаются с парафиновыми углеводородами, поэтому увеличение растворимости воска, препятствующее его выцветанию, проявляется в резинах на их основе в значительно меньшей степени. В связи с этим для резины из БНК и других полярных каучуков, когда формирование пленки зависит прежде всего от диффузии воска в резине, предпочтительны воска на основе парафинов нормального строения, отличающиеся повышенной ско-



ростью диффузии (парафин, ЗВ-1). Защитные воска на основе парафинов изостроения диффундируют в резине медленнее, чем парафины нормального строения из-за повышенной молекулярной массы и наличия в молекулах разветвлений.

Для повышения эффективности защитных восков их подвергают специальной химической обработке (окислению, аминированию и др.). В последние годы разработан модифицированный защитный воск МЗВ, получаемый дозированным окислением парафина, церезина и композиции парафина с церезином. Такой воск характеризуется не только повышенными (в 1,5–3 раза) защитными показателями, но также улучшенной адгезией восковой пленки к поверхности резины и уменьшенным комкованием пленки на резине. При химической модификации увеличивается разветвленность молекул парафина, приводящая к формированию пленки с улучшенной мелкокристаллической структурой. Полярные группы в молекулах воска также способствуют уплотнению пленки. Кроме того, они влияют на скорость диффузии воска в резине. Повышению эффективности защиты способствует также химическое взаимодействие озона с кислородсодержащими группами воска, что уменьшает концентрацию озона, диффундирующего через пленку воска. Применение 5 масс. ч. МЗВ позволяет уменьшить содержание химического антиозонанта без снижения озоностойкости резины.

Эффективность защитного действия воска для наполненных резины возрастает в ряду СКН-40 $\approx$ СКИ-3 < НК < СКН-26 $\approx$ СКМС-30 РП < СКН-18 (табл. 2.6). Разная эффективность защиты для резины на основе каучуков с близкой реакционной способностью к озону и одинаковая эффективность защиты каучуков разного химического строения объясняется различными условиями кристаллизации воска на поверхности и формированием пленок с разным размером и плотностью кристаллов. Морфология пленки воска на поверхности зависит также от содержания и типа наполнителя, густоты сетки поперечных связей в резине, поскольку эти факторы, как и химическое строение каучука, влияют на растворимость и диффузию воска из объема резины на ее поверхность. Обычно с увеличением густоты сетки и содержания наполнителя эффективность действия воска возрастает.

Таблица 2.5

Свойства защитных восков

Воск	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Размер кристаллов	Температурный интервал выцветания, $^\circ\text{C}$	Оптимальная температура выцветания, $^\circ\text{C}$	Время до появления трещин, ч	
					при 23°C	при 50°C
Парафин	52,0	Крупные	$-10 + 50$	23	6,5	4
СВОЗ-60	64,8	Мелкие	$-10 + 50$	35	10	9
АФ-1	64,0	»	$-10 + 50$	35	12	15
Церезин 80	77,8	Микрокристаллы	$20 - 80$	50	0,5	70
Паралайт-17	66,4	Мелкие	$-10 + 70$	35	25	53
Паразон-11	78,8	Микрокристаллы	$10 - 85$	50	15	70

Таблица 2.6

Защитное действие парафина в резинах на основе разных каучуков

Каучук	Атмосферное старение (г. Москва)		Озонное старение
	время до появления трещин на защищенной резине		концентрация озона $C \cdot 10^3$, % (об)
	$K_{\text{защ}} = \frac{\text{время до появления трещин на защищенной резине}}{\text{время до появления трещин на незащищенной резине}}$		
СКИ-3	10,3		7,7
НК	18		16
СКМС-30 РП	30		21
СКН-18	50		30
СКН-26	32		16,6
СКН-40	13		8,5

2.3. Асфальтено-смолистые вещества

Асфальтено-смолистые вещества (АСВ) представляют собой нефтяные остатки разгонки нефти и продуктов их окисления (мазатов, гудронов, битумов). Подобно нефтяным маслам они оказывают пластифицирующее действие и облегчают изготовление и переработку резиновых смесей. Наряду с этим АСВ способствуют повышению качества резиновых смесей и резин, уменьшая усадку при каландровании и шприцевании, улучшая каркаемость и конфекционную клейкость резиновых смесей, повышая прочность, теплостойкость, влагостойкость и улучшая внешний вид резиновых изделий [57, с. 42]. АСВ применяются также в качестве инертных разбавителей (экстендеров) для уменьшения стоимости резиновых смесей.

Сравнительные испытания АСМГ и серийного

РТИ	Каучуковая основа	Содержание олигомера, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Пластичность (по ГОСТ 415-75)	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Формовые автодетали	СКИ-3, СКД	4 АСМГ 4 рубракс (норма по техн. регл.)	0,36-0,40 0,35-0,44 0,30-0,45	16,2-17,8 16,8-18,0 н/м 16,0	570-620 550-650 н/м 500
Неформовые детали	СКМС-30 АРКМ-15	10 АСМГ 10 рубракс (норма по техн. регл.)	0,34-0,38 0,30-0,42 0,27-0,42	6,0-6,5 5,0-6,7 н/м 4,5	600-640 500-700 н/м 350
Внутренний слой напорных рукавов	СКМС-30 АРКМ-15, регенерат РКВМ, НК	20 АСМГ 20 рубракс (норма по техн. регл.)	0,37-0,40 0,37-0,45	6,4-6,9 5,0-6,5	500-670 530-600
Обкладка конвейерных лент	СКИ-3, СКДМ-25	7 АСМГ 7 рубракс (норма по техн. регл.)	0,35-0,48 0,25-0,32 0,22-0,38 0,20-0,40	н/м 5,0 19,8-21,3 18,0-21,0 н/м 18,0	н/м 350 590-690 550-750 н/м 500
Промазка рукавных тканей	Наирит КРА, регенерат РКМ	18 АСМГ 18 рубракс (норма по техн. регл.)	0,65-0,68 0,56-0,70 0,56-0,70	5,0-5,6 4,5-6,0 н/м 4,5	750-850 600-800 н/м 600
Неформовые профильные детали	СКМС-30 АРКМ-15	30 АСМГ 30 рубракс (норма по техн. регл.)	0,43-0,44 0,38-0,50 0,33-0,50	3,9-4,2 3,9-4,5 н/м 3,5	415-487 400-600 н/м 300

По объему потребления АСВ уступают только каучуку и наполнителям.

В производстве резиновых технических изделий широко применяют битум нефтяной высокоплавкой марки А-30 (рубракс) (ГОСТ 781-78) и гранулированный мягчитель АСМГ, а в шинном производстве спецбитум (ГОСТ 21822-76) и АСМГ. Ограниченное применение находит мазут (ГОСТ 19585-75). Достаточно широкий ассортимент асфальтено-смолистых веществ выпускается и за рубежом [57].

В резиновые смеси для РТИ массового назначения (рукава, транспортные ленты, формовые и неформовые изделия) обычно вводится от 5 до 35 масс. ч. рубракса или АСМГ (табл. 2.7), но в отдельных случаях (нефтебитумная трубка, хоккейные шайбы, лыжные пластины, коврики для автомобилей и т.д.) их содержание достигает 100 масс. ч. и более.

Таблица 2.7.

рубракса в производственных условиях

Твердость по Шору А, усл. ед.	Коэффициент теплового старения по отношению к удлинению при разрыве	Температура хрупкости, °С	Сопротивление расслаиванию, кН/м		
53-56 54-60 50-60			Резиновый слой 2,8-3,0 1,5-3,5 н/м 1,5		
60-63 50-65 50-60	70°C, 4 сут 0,90 0,79 0,75	- 41 - 40 - 40			
50-58 48-62	70°C, 2 сут 0,87-1,09 0,75-0,80				
—	—		Рабочая обкладка от сердечника 3,76-4,05		
—	—		Между прокладками 3,5-4,65		
—	—		Нерабочая обкладка от сердечника 2,8-3,14 2,8-3,0 н/м 2,8		
—	70°C, 2 сут		Внутренний слой 3,50-4,50 н/м 2,8		
43-45 34-48 —	0,80-1,0 0,83-1,02 0,80-1,0	- 25 - 24-28 —	Между прокладками 2,2-3,05 1,5-3,8 н/м 1,5		
60-64 56-64 55-70	70°C, 4 сут 0,93-0,98 0,82-0,98 н/м 0,70	- 35-36 - 35 - 35	Наружный слой 2,98-3,2 1,50-3,8 н/м 1,5		

АСВ представляет собой систему коллоидного типа, состоящую из трех основных компонентов – асфальтенов, смол и масел [68]. Асфальтены являются полициклическими, сильноконденсированными с короткими алкильными заместителями молекулами с молекулярной массой 1600–6000; в их циклических структурных элементах наряду с карбоциклическими, по-видимому, присутствуют также пяти- и шестичленные азот-, серу- и кислородсодержащие гетероциклы. АСВ нерастворимы в спирте, эфире, ацетоне, но растворяются в бензоле и хлороформе; при нагревании выше 300 °С разлагаются с образованием кокса и газообразных продуктов.

Смолы по химическому строению приближаются к асфальтенам, а масла – к обычным нефтяным маслам (они представляют собой смесь в основном парафиновых, ароматических и нафтино-ароматических углеводородов, а также их азот-, серу- и кислородсодержащих производных).

В АСВ асфальтены являются дисперсной фазой, а масла и смолы дисперсионной средой, причем смолы можно рассматривать как промежуточную частично сольватированную среду. При нагревании АСВ смолы, растворяясь в маслах, способствуют пептизации и набуханию дисперсных частиц асфальтенов. Соотношение и состав фаз и соответственно реологические и физические свойства АСВ при этом меняются в широких пределах.

Влияние группового состава АСВ на их поведение в резинах изучено в работе [67], хотя отдельные данные приводились значительно раньше [57]. В работе [68, с. 7] было показано, что масла, выделенные из АСВ, влияют на свойства резин так же, как и обычные нефтяные масла, тогда как смолы и особенно асфальтены являются усиливающими наполнителями. На физико-механические свойства резин асфальтены влияют подобно полусиливающимому техническому углероду (типа ПМ-30В или ПМ-50), причем в резинах из неполярного БСК этот эффект выражен сильнее, чем для резин на основе полярного БНК.

Существенно, что в смесях данного состава при введении асфальтенов в виде раствора в бензоле или дисперсии в масле ПН-6 прочность резин повышается. Результаты испытания АСВ с переменным содержанием асфальтенов показывают, что по комплексу технологических свойств резиновых смесей и прочностных свойств резин (рис. 2.3 и 2.4) оптимальным является содержание в АСВ асфальтенов и масел по 30–40% и соответственно смол – по 20–30%. Этому групповому составу соответствует разработанный в последние годы [57] продукт – мягчитель АСМГ (асфальтено-смолистый мягчитель гранулированный).

Мягчитель АСМГ получается методом окислительной дегидрополиконденсации из гудрона нефти анастасьевского месторождения. Он характеризуется стабильностью химического состава и физических свойств. Физико-химические свойства АСМГ и рубракса приведены в табл. 2.8.

В отличие от кускового рубракса, АСМГ имеет выпускную форму в виде гранул размером до 2 мм, опудренных 6–8% технического углерода ПГМ-33, что позволяет использовать этот мягчитель при автоматической подаче ингредиентов к смесительному оборудованию.

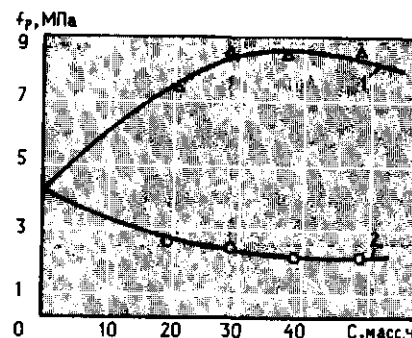


Рис. 2.3.

Зависимость прочности при растяжении неопределенных резин на основе каучука СКМС-30 АРК от содержания смол (1) и масел (2), выделенных из АСВ.

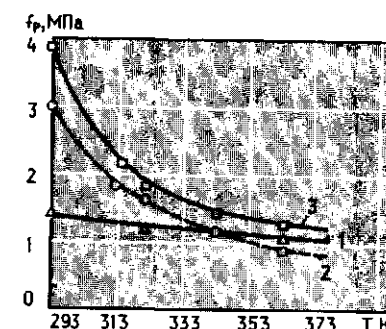


Рис. 2.4.

Зависимость прочности при растяжении неопределенных резин на основе СКМС-30 АРК, содержащих АСВ, от температуры:

1 – контроль без мягчителя; 2 – рубракс (30 масс. ч.); 3 – АСМГ (30 масс. ч.).

В процессе смешения и вулканизации АСВ дробятся до частиц размером примерно 17 нм, при 125–130 °С плавятся и в виде капель распределяются в эластомерной матрице.

Данные электронно-микроскопических исследований показывают, что АСМГ хуже распределяется в резиновых смесях, чем рубракс. Это особенно заметно в резиновых смесях с высокой пластичностью (около 0,5 ÷ 0,6), получаемых при температурах ниже 100 °С на вальцах. При изготовлении смеси в резиносмесителе при температуре выше 100 °С различий в распределении рубракса и АСМГ не обнаруживается. В присутствии АСМГ вязкость резиновых смесей уменьшается меньше, чем

Таблица 2.8

Физико-химические свойства АСМГ и рубракса		
Показатель	АСМГ	Рубракс
Температура размягчения, °С	125–135	125–135
Растворимость в хлороформе или бензоле, %, не менее	97	99
Плотность при 20 °С, кг/см ³	1020–1040	—
Пенетрация (глубина проникновения иглы) при 20 °С, мм	н/м 0,2	н/м 2,0–4,0
Содержание, %, не более		
серы	2	2
парафина	3	3
водорастворимых кислот	Отсутствие	Отсутствие
Зольность	0,5	0,8
Групповой состав, %		
асфальтены	38–39	29–30
смолы	20–23	20–21
масла	41–42	49–50
Выпускная форма	Гранулы	Куски массой до 50 кг

смесей с рубраксом, что, очевидно, связано с меньшим содержанием в нем масел. В то же время прочностные показатели резин, содержащих АСМГ, выше, чем резин с рубраксом, вследствие повышенного содержания в АСМГ асфальтенов.

Однако эти различия невелики и поведение обоих видов АСВ в резиновых смесях в целом примерно одинаково.

АСВ способствуют замедлению вулканизации резиновых смесей,

Таблица 2.9

Свойства резиновых смесей и резин на основе СКМС-30 АРК, СКИ-3 + СКД, СКН-26М и наирита КР-50, содержащих 50 масс. ч. технического углерода и 30 масс. ч. олигомерных добавок	Показатель	Каучук
Вязкость, ед. по Муни		СКМС-30 АРК
		СКИ + СКД
		СКН-26М
		Наирит КР-50*
Напряжение при удлинении на 300%, МПа		СКМС-30 АРК
		СКИ + СКД
		СКН-26М
		Наирит КР-50
Прочность при растяжении, МПа		СКМС-30 АРК
		СКИ + СКД
		СКН-26М
		Наирит КР-50
Относительное удлинение при разрыве, %		СКМС-30 АРК
		СКИ + СКД
		СКН-26М
		Наирит-КР-50
Твердость по Шору А, усл. ед.		СКМС-30 АРК
		СКИ + СКД
		СКН-26М
		Наирит КР-50
Эластичность по отскоку, %		СКМС-30 АРК
		СКИ + СКД
		СКН-26М
		Наирит КР-50
Сопротивление многократному растяжению при $\varepsilon = 150\%$, ч		СКМС-30 АРК
		СКИ + СКД
		СКН-26М
		Наирит КР-50
Прочность при растяжении, МПа		СКМС-30 АРК
		СКИ + СКД
		СКН-26М
		Наирит КР-50
Относительное удлинение при разрыве, %		СКМС-30 АРК
		СКИ + СКД
		СКН-26М
		Наирит КР-50

* В резиновых смесях с наиритом КР-50 наполнителем служил технический углерод ПМ-15 (40 масс. ч.).

особенно под действием пероксидов, поэтому рекомендуется корректировать содержание агентов вулканизации в сторону его увеличения.

Влияние АСВ на физико-механические показатели вулканизатов зависит как от дозирования олигомерной добавки, так и от молекулярного строения каучука [67]. В ненаполненных вулканизатах прочность при

Технический углерод ТГ-10			Технический углерод ПМ-75		
без олигомерной добавки	АСМГ	рубракс	без олигомерной добавки	АСМГ	рубракс
40	36	33	70	54	50
50	45	40	55	50	47
58	38	30	78	54	45
40	38	35	45	40	38
6	3,5	2,6	10	8	7
6	2,5	2,0	8	5	4
3	2,8	1,3	10	2,2	1,4
6,6	2,9	2,3	8	4,4	2,6
10,5/3,9**	15,5/3,5	14,0/3,7	22/9,6	19/7,5	15/5,1
10,0/5,8	14,0/5,8	12,0/4,5	18/7,6	16/6,1	14/5,6
12,6/3,4	11,4/1,7	10,3/1,8	28/6,6	18/5,4	17,5/4,6
15,8/4,1	15,0/3,3	13,1/2,4	14,0/6,5	13,2/4,9	12,6/3,3
490/200	650/350	700/400	640/320	820/520	850/580
440/300	700/550	760/600	610/450	720/600	800/620
800/430	950/500	980/580	640/220	940/750	970/740
600/450	700/600	750/650	530/312	660/400	750/450
50	45	40	68	63	57
53	47	43	61	59	54
55	50	48	66	60	56
54	48	40	60	52	47
42	37	35	38	33	28
65	53	51	47	38	36
41	35	31	29	20	22
32	17	19	38	20	18
1,6	3,1	3	0,3	1,2	1
8	20	23	5	22	25
50	57	55	84	96	96
15	19	17	14	23	20
После старения 100°C, 3 сут.					
8,0	14,0	13,0	19,0	17,0	14,0
5,7	8,7	7,0	10,6	9,7	8,2
7,5	9,0	8,0	21,0	16,0	15,0
11,4	14,0	12,9	10,0	12,2	11,0
200	350	400	320	520	580
300	550	600	450	600	620
580	910	900	300	640	680
500	650	700	330	550	600

** В знаменателе приведены значения, полученные при испытании резин при 100°C.

растяжении возрастает при переходе от полярных (СКН-26) к неполярным (СКЭПТ и в большей мере СКМС-30 АРК) каучукам. Для резин на основе неполярных каучуков с неактивными наполнителями (мел, каолин, технический углерод ТГ-10) усиливающий эффект АСВ сохраняется (табл. 2.9).

Активные наполнители (технический углерод ПМ-75, аэросил и др.) подавляют усиливающий эффект АСВ и в резинах на основе неполярных каучуков АСВ проявляют пластифицирующее действие: уменьшают твердость, прочность при растяжении, модули и увеличивают деформируемость резины.

В резинах на основе полярных каучуков (бутадиен-нитрильного каучука СКН-26 и хлоропренового каучука наирит КР-50) как усиливающие, например технический углерод ДГ-100, так и неактивные, например технический углерод ТГ-10, ПМ-15, наполнители подавляют усиливающий эффект АСВ.

В ненаполненных смесях влияние АСВ на свойства сырых смесей и резин не связано с образованием прочных связей между каучуком и частицами АСВ, поскольку каучук-углеродный гель при смешении и прогреве смеси при 180 °С не образуется, а прочность резин быстро уменьшается при повышении температуры испытания, и при 80–100 °С практически не отличается от прочности ненаполненных вулканизатов без АСВ (см. рис. 2.4). Такой же эффект наблюдается после экстракции вулканизатов бензолом. В этих системах эффект усиления объясняется механическим захватом цепей каучука частицами АСВ [67]. Цепи каучука проникают внутрь частицы АСВ при повышенной температуре (в процессе смешения и вулканизации), когда содержимое частицы гомогенизируется вследствие растворения смол в маслах, набухания и пептизации асфальтенов, а вязкость плавящейся частицы уменьшается. При охлаждении резиновой композиции частицы АСВ в матрице каучука застывают и захваченные цепи каучука фиксируются в них.

Частицы АСВ с захваченными цепями каучука при умеренных температурах ведут себя подобно доменам в термоэластопластах и проявляют характерные для них свойства усиливающего наполнителя [69, с. 119]. Вероятность появления «захваченных» частицами АСВ цепей

каучука (точнее, образование значительного межфазного слоя между каучуком и АСВ) тем больше, чем больше совместимость и растворимость каучука в масляной компоненте АСВ. С нефтяными маслами лучше совмещаются неполярные диеновые каучуки, поэтому в таких вулканизатах больше «захваченных» цепей каучука и усиливающий эффект сильнее. По мере ухудшения совместимости каучука и масляной компоненты АСВ – при переходе к полярным БНК или малонасыщенному ЭПК – усиливающее действие АСВ должно уменьшаться, что согласуется с экспериментальными данными.

В смесях, содержащих АСВ и неактивные наполнители, прочность резин несколько повышается, что связано с усилием межмолекулярного взаимодействия каучука и АСВ. Это сопровождается образованием довольно большого количества каучук-углеродного геля (табл. 2.10).

Очевидно, смешение каучука и АСВ в присутствии наполнителя приводит к механохимическому разрушению частиц АСВ и образованию химических связей АСВ с каучуком. В этом случае частицы АСВ еще больше напоминают жесткие домены полистирольных блоков в бутадиен-стирольных термоэластопластах, в которых блоки гибкоцепного и жесткоцепного полимеров соединены химическими связями, но которые являются усиливающим наполнителем только в температурной области ниже температуры размягчения образующего их полимера.

При использовании вместе с АСВ высокоактивных наполнителей разрушение частиц АСВ из-за повышения жесткости всей системы становится, по-видимому, настолько сильным, что получающиеся «осколки» уже не являются частицами дисперсной фазы, вследствие чего их усиливающее действие (в соответствии с экспериментальными данными) перестает проявляться и, наоборот, в наибольшей мере выявляются эффекты пластификации.

Изучение усиливающих эффектов, вызываемых АСВ, позволяет разработать методы регулирования в широких пределах твердости и модуля резин без ухудшения прочностных свойств путем изменения соотношения между типом и количеством наполнителя и содержанием АСВ.

Близкими к АСВ по влиянию на пластичность резиновых смесей являются мягчители фактисы [70, 71] и поперечно-сшитые каучуки [72–74].

Таблица 2.10

Влияние АСВ на образование каучук-углеродного геля в резиновых смесях на основе СКМС-30 АРК, содержащих 50 масс. ч. наполнителя на 100 масс. ч. каучука

Наполнитель	Каучук-углеродный гель, %		
	без олигомерной добавки	с рубраксом (30 масс. ч.)	с АСМГ (30 масс. ч.)
Без наполнителя	0,8	3,0	2,0
Технический углерод ТГ-10	1,9	30,0	30,0
Мел	2,7	35,0	34,0
Каолин	4,7	29,0	30,0
Аэросил А-175	37,0	27,0	21,0
Технический углерод ПМ-75	43,0	37,0	39,0

2.4. Канифоль, инден-кумароновые смолы и другие олигомеры

Канифоль, ее разнообразные производные (полимеризованная, окисленная, гидрированная, этерифицированная, диспропорционированная, модифицированная канифоль и т.д.) широко применяются в резиновых смесях главным образом как повысители клейкости. По характеру воздействия на эластомерные композиции к этим веществам примыкают получаемые при переработке нефти инден-кумароновые, стирол-инденные и другие нефтеполимерные смолы, а также алкилфенольные и другие олигомеры, получаемые синтетическим путем. Все эти олигомерные продукты используются для повышения клейкости резиновых смесей. Под клейкостью понимают способность материалов соединяться друг с другом сразу после приведения склеиваемых поверхностей

в контакт. Благодаря клейкости можно проводить сборку многослойных резиновых изделий из заготовок невулканизированных резиновых смесей в производстве шин, РТИ и при проведении гуммировочных работ без применения специальных клеев. Недостаточная и чрезмерно высокая клейкость одинаково неудобны. Слишком большая клейкость затрудняет исправление небольших ошибок при сборке изделия и затрудняет переработку резиновых смесей из-за прилипания к перерабатываемому оборудованию. Большинство синтетических каучуков (за исключением прежде всего полихлоропрена и *цис*-1,4-полиизопрена) обладают недостаточной клейкостью, поэтому для повышения ее в резиновые смеси вводят специальные олигомерные добавки – повысители клейкости [57, 73, 75]. При выборе повысителя клейкости исходят из того, что наряду с повышением адгезии и аутогезии резиновой смеси ее когезионная прочность должна сохраняться на достаточном уровне (обеспечивающем сборку заготовок). Кроме того, повысители клейкости не должны оказывать отрицательного влияния на вулканизацию и свойства резин. Обычно содержание этих олигомеров в резиновой смеси составляет 1–10 масс. ч.

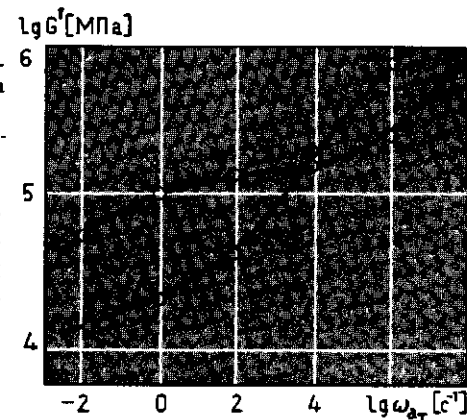
Высокая клейкость эластомера или резиновой смеси достигается при выполнении трех условий: 1) склеиваемые поверхности необходимо привести в плотный (молекулярный) контакт друг с другом; 2) полимерные цепи должны иметь возможность легко диффундировать через межфазную границу; 3) межфазные связи, образовавшиеся при контакте поверхностей, должны выдерживать достаточно большие напряжения перед разрывом, но при этом сила сцепления поверхностей должна оставаться меньше когезионной прочности смеси [75].

Поскольку поверхность склеиваемых резиновых смесей содержит микронеровности, то для установления плотного (молекулярного) контакта материал резиновой смеси в зоне контакта (на межфазной границе) должен обладать способностью растекаться под действием сдвигающего напряжения. Плотный аутоадгезионный контакт для большинства эластомеров устанавливается за время, превышающее 10 с. Поэтому при уменьшении вязкости (повышении пластичности) резиновых смесей клейкость смесей должна возрастать. Для снижения вязкости и улучшения реологических свойств резиновых смесей в них вводят жидкие пластификаторы. В ряде случаев отмечалось [76], что небольшие добавки пластификаторов способствуют повышению аутогезии эластомеров. Однако жидкие пластификаторы практически не применяются в качестве повысителей клейкости, поскольку при их введении заметно уменьшается когезионная прочность резиновых смесей. При введении межструктурных (полностью несовместимых) пластификаторов клейкость уменьшается, так как в этом случае выпотевающий на поверхность пластификатор препятствует плотному контакту склеиваемых поверхностей. Выцветание на поверхность резиновой смеси восков, серы и других ингредиентов резиновых смесей, а также наполнение резиновых смесей высокоактивными наполнителями отрицательно влияют на клейкость смеси. В последнем случае плотному контакту соединяемых поверхностей препятствует снижение подвижности цепей каучука в результате связывания их наполнителем.

Рис. 2.5.

Влияние повысителя клейкости на частотную зависимость модуля сдвига резиновой смеси на основе НК:

1 – без повысителя клейкости; 2 – с повысителем клейкости.



Олигомерные добавки как повысители клейкости должны обеспечивать сочетание повышенной пластичности с высокой когезионной прочностью резиновых смесей. Эти требования к повысителям клейкости с очевидностью следуют из рассмотрения частотной зависимости модуля сдвига резиновой смеси (рис. 2.5). Введение эффективного повысителя клейкости приводит к понижению модуля сдвига при низких скоростях деформации (пластифицирующий эффект) и увеличению его при высоких скоростях деформации, что соответствует условиям отрыва склеенных поверхностей [75]. В указанном частотном диапазоне введение жидкого пластификатора приводит только к понижению модуля сдвига, а усиливающего наполнителя – только к его повышению.

Повысители клейкости являются как правило хрупкими стеклообразными олигомерами с температурой размягчения от 50–60 до 120 °С, которые сами по себе клейкостью не обладают. Можно полагать поэтому, что их эффективность связана со свойствами их растворов (дисперсий) в каучуках и резиновых смесях. По влиянию на технологические свойства резиновых смесей повысители клейкости напоминают асфальтено-смолистые вещества и также лишь частично совмещаются с каучуками. Однако в отличие от них линейные молекулы повысителей клейкости характеризуются повышенной подвижностью и подобно парафиновым олигомерам защитных восков способны мигрировать на поверхность резиновых смесей. Этот процесс термодинамически выгоден. Повысители клейкости, однако, на поверхности не агрегируются вследствие кристаллизации в отдельную фазу, а формируют, очевидно, своего рода межфазный (приповерхностный) слой, обогащенный молекулами олигомера [75]. В настоящее время не ясно, является ли этот межфазный слой раствором каучука в поверхностной пленке олигомера или достаточно концентрированным раствором олигомера в каучуке. Такое разделение сильнопластифицированных участков (приповерхностный слой) от малопластифицированных (внутренняя часть образца) позволяет сочетать повышенную пластичность при сдвигании с достаточной когезионной прочностью всей заготовки.

При соединении заготовок резиновых смесей, содержащих повысители клейкости, благодаря повышенной пластичности обеспечивается плотный контакт поверхностей, а затем удержание их вместе из-за того, что в результате контакта олигомерных молекул повысителя клейкости из разных заготовок увеличивается межмолекулярное взаимодействие через межфазную границу. Этот контакт устанавливается мгновенно

и облегчает протекающую с меньшей скоростью диффузию через межфазную границу молекул каучука. По мере размывания межфазной границы из-за взаимной диффузии цепей каучука уменьшается действие сил, вызывающих направленную миграцию олигомерных молекул, и происходит перераспределение их в объеме или на другие, свободные поверхности. Этот процесс характерен для аутогезии (соединения заготовок из одной смеси или смесей на основе одного каучука) или соединения смесей совместимых каучуков. При соединении заготовок несовмещающихся каучуков межфазный слой такого же или другого строения сохраняется. После вулканизации скорость диффузии этих олигомеров в эластомерной среде замедляется из-за сшивания макромолекул, вследствие чего миграция повысителей клейкости (даже если они не претерпевают химических изменений) сильно уменьшается.

На основании имеющихся представлений о характере действия олигомерных повысителей клейкости резиновых смесей формулируются требования к их молекулярному строению [73, 75]. Эти вещества обычно имеют молекулярную массу от 300–400 до 2000, температуру размягчения выше комнатной, являются аморфными и ограниченно совместимыми с тем каучуком, к которому они добавляются. Повышенное межмолекулярное взаимодействие связано с применением олигомеров, в молекулах которых содержатся одновременно углеводородные участки и полярные функциональные группы (карбокислые, гидроксильные и др.), или жесткоцепных олигомеров (инден-кумароновые, нефтеполимерные и другие смолы). Совместимость с каучуком и межмолекулярное взаимодействие олигомерных молекул друг с другом поддается регулированию путем изменения их молекулярного строения.

Для уменьшения кристаллизации в резиновых смесях канифоль подвергают этерификации. Эффективность алкилфенолформальдегидных смол регулируется изменением молекулярной массы олигомера и размера алкильного заместителя в фенольном ядре. В резиновых смесях на основе полярных каучуков повышенной конфекционной клейкостью обладают новолачные *n*-трет-бутилфенольные смолы с молекулярной массой 600–900, а в смесях бутадиен-стирольных и других неполярных каучуков *n*-трет-октилфенольные новолачные смолы с молекулярной массой до 2000. Смолы на основе фенолов с короткими алкильными заместителями (содержащими менее четырех атомов углерода) или без них менее эффективны. Они могут применяться только для повышения клейкости резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков с повышенным содержанием акрилонитрильных звеньев.

Олигомерные повысители клейкости оказывают также сильное влияние на технологическое поведение резиновых смесей. Как и другие олигомерные добавки, они способствуют уменьшению эффективной вязкости резиновых смесей, улучшению диспергирования в них наполнителей, облегчают их переработку.

Ассортимент повысителей клейкости для промышленности достаточно стабилен [57]. Однако возможно его расширение в связи с использованием нового исходного сырья.

Из повысителей клейкости наибольшее применение находит сосновая канифоль и ее производные.

В промышленности РТИ широко используется **живичная канифоль**, получаемая из живицы сосны (температура размягчения 52–70 °С), которая представляет собой смесь изомерных смоляных кислот с незначительным (до 7%) содержанием нейтральных (неомыляемых) веществ [77]. Основным компонентом канифоли является абиетиновая кислота ($C_{19}H_{29}COOH$), которая является непредельной и легко окисляется кислородом воздуха. Кроме того, канифоль способна кристаллизироваться в резиновых смесях. Для повышения стойкости к окислению и кристаллизации канифоль модифицируют, получают полимеризованную, диспропорционированную и гидрированную канифоль [77, с. 341]. Применяются также различные эфиры канифоли, в том числе модифицированной, получаемые прямой этерификацией различными спиртами при 250–300 °С. Так, глицериновый эфир канифоли применяется в клеевых композициях.

Экстракционная канифоль получается экстракцией смолистых веществ из пневого осмола растворителем, чаще всего бензином [77, с. 293]. Она отличается от живичной канифоли наличием жирных кислот (около 12%) и окисленных продуктов (до 10%), более темным цветом, пониженным кислотным числом (150–155) и температурой размягчения (52–58 °С). Низкая температура размягчения затрудняет развеску и подачу канифоли, особенно в летнее время (происходит растекание канифоли). Для повышения температуры размягчения экстракционную канифоль модифицируют.

Разработана экстракционная канифоль, модифицированная формальдегидом и фумаровой кислотой или малеиновым ангидридом – **канифоль ЭМ-3**. При модификации эти вещества присоединяются к сопряженным двойным связям абиетиновой кислоты по реакции Дильса–Альдера, что снижает непредельность канифоли и уменьшает ее способность к окислению. Канифоль ЭМ-3 сообщает резиновым смесям практически такую же клейкость, как и живичная канифоль; не ухудшая другие показатели резин, она несколько улучшает теплостойкость вулканизатов (табл. 2.11). Канифоль ЭМ-3 рекомендуется применять вместо живичной канифоли.

Для повышения клейкости резиновых смесей используется также **смола окисленная канифольная**, которая представляет собой кубовую фракцию дистилляции экстракционной канифоли. Она состоит из смеси обычных и окисленных смоляных кислот с небольшой примесью жирных кислот и неомыляемых веществ (до 8%). Смолу окисленную канифольную рекомендуется применять вместо сосновой смолы (галипот), а также как самостоятельный ингредиент резиновых смесей, улучшающий их конфекционную клейкость (см. табл. 2.11).

Все перечисленные канифольные продукты имеют кислый характер и поэтому оказывают побочное влияние на процесс вулканизации. В частности, в резиновых смесях на основе СКИ и комбинации НК и БСК, вулканизуемых тиазольными ускорителями и серой, канифоль выступает в качестве замедлителя подвулканизации.

Олигомерные инден-кумароновые смолы (ИКС) получают сополимеризацией индена, кумарона, стирола и их гомологов, содержащихся

Таблица 2.11

Влияние повысителей клейкости (7 масс. ч) на свойства резиновых смесей и резин на основе различных каучуков

Показатель	Без олигомерной добавки	Живичная канифоль	Канифоль ЭМ-3	Октофор В	Смола окисленная канифольная
На основе наирита СР-100					
Вязкость, ед. по Муни	80	64	60	62	58
Время до начала подвулканизации по Муни при 120 °С, мин	9	8	10	12	13
Клейкость по Тель-Так, МПа	0,25	0,46	0,45	0,56	0,44
Напряжение при удлинении 300%, МПа	12,8	13,0	13,1	10,4	13,2
Прочность при растяжении, МПа	14,8	14,0	13,8	15,0	14,3
Относительное удлинение при разрыве, %	360	380	380	390	380
Твердость по Шору А, усл. ед.	70	68	65	68	62
Эластичность по отскоку, %	37	34	35	34	34
Температура хрупкости, °С	-35	-35	-35	-35	-35
Коэффициент теплового старения (100 °С, 72 ч)					
по прочности при растяжении	0,96	0,75	0,99	1,00	1,00
по относительному удлинению при разрыве	0,75	0,68	0,85	0,80	0,85
На основе СКИ-3					
Вязкость, ед. по Муни	24	16	16	18	16
Время до начала подвулканизации по Муни при 120 °С, мин	30	30	30	30	30
Клейкость по Тель-Так, МПа	0,21	0,22	0,22	0,24	0,23
Напряжение при удлинении 300%, МПа	8,0	7,4	7,0	8,1	6,8
Прочность при растяжении, МПа	24,1	22,3	20,5	23,1	21,0
Относительное удлинение при разрыве, %	620	660	640	680	640
Твердость по Шору А, усл. ед.	62	60	58	60	58
Эластичность по отскоку, %	46	39	41	40	41
Температура хрупкости, °С	-58	-58	-58	-58	-58
Коэффициент теплового старения (100 °С, 72 ч)					
по прочности при растяжении	0,68	0,61	0,68	0,72	0,64
по относительному удлинению при разрыве	0,85	0,85	0,90	0,92	0,90
На основе СКМС-30 АРКМ-15					
Вязкость, ед. по Муни	60	57	56	54	57
Время до начала подвулканизации при 120 °С, мин	40	40	40	40	40
Клейкость по Тель-Так, МПа	0,17	0,19	0,18	0,28	0,22
Напряжение при удлинении 300%, МПа	9,0	6,9	7,0	7,4	6,8

Продолжение табл. 2.11

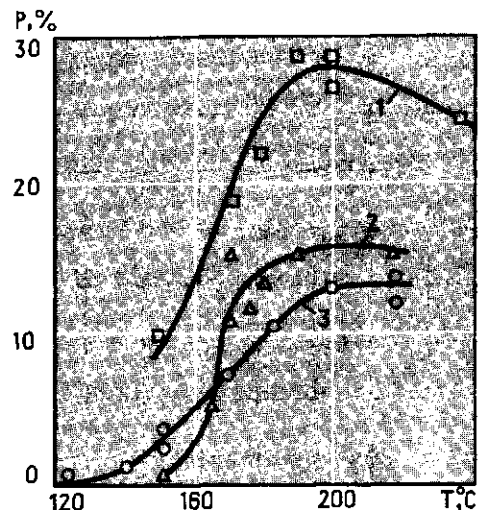
Показатель	Без олигомерной добавки	Живичная канифоль	Канифоль ЭМ-3	Октофор В	Смола окисленная канифольная
Прочность при растяжении, МПа	29,0	24,3	22,6	20,6	22,4
Относительное удлинение при разрыве, %	580	620	620	610	630
Твердость по Шору А, усл. ед.	71	65	66	68	66
Эластичность по отскоку, %	31	25	25	27	27
Температура хрупкости, °С	-47	-40	-40	-40	-40
Коэффициент теплового старения (100 °С, 72 ч)					
по прочности при растяжении	0,75	0,78	0,85	0,78	0,85
по относительному удлинению при разрыве	0,62	0,70	0,74	0,70	0,68

в коксохимическом сырье [78]. Смолы характеризуются некоторой непредельностью, которая колеблется в зависимости от степени полимеризации (иодное число изменяется в пределах 20–50). Поэтому ИКС могут замедлять серную вулканизацию, что необходимо учитывать при составлении рецептур с их применением. Однако, как видно из данных рис. 2.6, взаимодействие смолы с серой происходит с заметной скоростью при 180–220 °С [11]. Качество ИКС определяется температурой размягчения, цветом, зольностью, реакцией водной вытяжки, содержанием серы и влаги. Для производства РТИ, как правило, применяются ИКС темного цвета с температурой размягчения 80–120 °С. ИКС химически нейтральны, неомыляемы, сильно гидрофобны. Это позволяет вводить их в резиновые смеси как с кислотами, так и со щелочными наполнителями, применять в рецептуре резин с повышенной кислотой и щелочестойкостью. Значение ИКС возросло в связи с заменой НК на СКИ-3 и СКД, так как они особенно эффективно улучшают диспергирование технического углерода в СКД. ИКС не только повышают конфекционную клейкость резиновых смесей, но и прочность связи резины с тканью, улучшают технологические свойства резиновых смесей и монологичность изделий.

Стирольно-инденовые смолы получают полимеризацией непредельных соединений, остающихся в кубовом остатке сернокислотной очистки бензол-толуол-ксилольной фракции сырого бензола. Большинство непредельных соединений этой фракции составляют стирол и инден [78, с. 158], поэтому твердая смола, выделяющаяся при перегонке наиболее высокомолекулярной части кубовых остатков, получила название стирольно-инденовой смолы.

В резиновых смесях применяют главным образом смолы с температурой размягчения 80–100 °С и молекулярной массой 350–500. Как и все ИКС, эти смолы снижают вязкость резиновых смесей, улучшают клейкость, но в меньшей степени, чем ИКС. Вулканизаты, содержащие стирольно-инденовые смолы, имеют более высокие значения модулей, твердости, меньшее относительное удлинение при разрыве по сравне-

Рис. 2.6.
Зависимость относительной реакционной способности пластификатора от температуры реакции серы со стирольно-инденовой смолой (1), канифолью ЭМ-3 (2) и канифолью сосновой (3).



нию с вулканизатами, содержащими ИКС (табл. 2.12). Несмотря на некоторое различие во влиянии на свойства резин, стирольно-инденовые смолы и ИКС одинаково широко применяются при производстве резин.

В связи с ограниченными ресурсами коксохимического сырья для производства ИКС и стирольно-инденовых смол применяются близкие им по свойствам **нефтеполимерные смолы**. Сырьем для получения нефтеполимерных смол являются главным образом продукты пиролиза нефти, содержащие стирол, α -метилстирол, дициклопентадиен, инден и другие мономеры, которые подвергают полимеризации. Наиболее эффективными пластификаторами резиновых смесей оказались нефтеполимерные смолы, получаемые термической полимеризацией непредельных соединений из фракции пиролиза, выкипающей в пределах 120–200 °C (пиропласт-2). В табл. 2.12 приведены данные о влиянии смолы пиропласт-2 и смолы арсолен (получаемой полимеризацией непредельных соединений из фракции пиролиза, выкипающей при 150–190 °C) на технологические свойства смесей и физико-механические показатели вулканизатов. Смола арсолен эффективно повышает клейкость и снижает вязкость сырых резиновых смесей, придает вулканизатам стойкость к тепловому старению при сохранении высоких прочностных показателей. По влиянию на свойства резин смола арсолен аналогична ИКС. Пиропласт-2 несколько уступает арсолу по влиянию на клейкость сырых резиновых смесей, но также придает вулканизатам стойкость к тепловому старению, не ухудшая других свойств.

В промышленности в качестве повысителя клейкости широко применяются также **алкилфенолформальдегидные** и **алкилфенолоаминные смолы**. Для повышения клейкости используют новолачные смолы, которые имеют наименьшую реакционную способность. Резольные смолы, содержащие реакционноспособные гидроксиметильные или галогенметильные группы, при переработке и вулканизации реагируют с каучуком и ингредиентами резиновых смесей (ускорителями серной вулканизации, антиоксидантами аминного типа и т.д.) и поэтому их применять не рекомендуется [79]. Используемые в качестве повысителей клейкости алкилфенольные смолы имеют обычно температуру плавления 65–90 °C, плотность 1070–1000 кг/м³, кислотное число 10–30,

зольность около 0,5%. Они растворяются в обычных и хлорированных углеводородах, альдегидах, кетонах и эфирах (подробнее см. раздел 6.2).

Фенолформальдегидная смола 101К и яррезин в основном применяются в резиновых смесях для производства клеев.

Таблица 2.12

Влияние инден-кумароновых смол (5 масс. ч.) на свойства наполненных (50 масс. ч.) резиновых смесей и резин на основе различных каучуков

Показатель	Без олигомерной добавки	Инден-кумароновая смола	Стирольно-инденовая смола	Нефтеполимерная смола, фракция 120–200 °C (пиропласт-2)	Нефтеполимерная смола, фракция 150–190 °C
На основе СКМС-30 АРКМ-15					
Вязкость, ед. по Муну	65	55	60	58	53
Время до начала подвулканизации по Муну при 120 °C, мин	40	40	40	40	40
Клейкость по Тель-Так, МПа	0,14	0,23	0,19	0,19	0,26
Напряжение при удлинении 300%, МПа	9,0	5,3	7,2	6,5	5,5
Прочность при растяжении, МПа	24,2	24,3	22,4	22,8	23,4
Относительное удлинение при разрыве, %	550	650	620	630	650
Твердость по Шору А, усл. ед.	75	70	74	73	70
Эластичность по отскоку, %	27	27	26	27	28
Коэффициент морозостойкости при растяжении при –30 °C	0,16	0,13	0,13	0,13	0,14
Коэффициент теплового старения (100 °C, 72 ч)					
по прочности при растяжении	0,82	1,00	1,00	1,00	0,99
по относительному удлинению при разрыве	0,50	0,69	0,70	0,71	0,71
На основе наирита СР-100					
Вязкость, ед. по Муну	90	72	80	78	76
Время до начала подвулканизации по Муну при 120 °C, мин	5	8	8	8	8
Клейкость по Тель-Так, МПа	0,50	0,63	0,54	0,50	0,58
Напряжение при удлинении 300%, МПа	10,6	11,3	12,0	12,1	12,3
Прочность при растяжении, МПа	14,4	13,8	13,0	13,8	14,4
Относительное удлинение при разрыве, %	390	450	420	430	410
Твердость по Шору А, усл. ед.	72	66	68	68	68
Эластичность по отскоку, %	35	30	29	29	30
Коэффициент морозостойкости при растяжении при –30 °C	0,26	0,23	0,22	0,22	0,21
Коэффициент теплового старения (100 °C, 72 ч)					
по прочности при растяжении	0,99	0,99	0,99	0,98	1,01
по относительному удлинению при разрыве	0,97	0,70	0,72	0,72	0,75

В последнее время широкое применение находят алкилфенол-аминные смолы (АФАС), октофор N (в шинной) и октофор В (в резино-технической промышленности). Октофор N получают конденсацией алкилфенола с гексаметилентетрамином. Октофор В получают аналогично октофору N, но в конце реакции конденсации в массу вводят 10% воска для снижения температуры размягчения смолы. Использование такой композиции позволяет улучшить однородность смолы и увеличить скорость смешения резиновой смеси.

При изучении эффективности АФАС, получаемых на основе различных алкилфенолов, было показано, что вязкость и клейкость резиновых смесей имеют оптимальные значения при содержании 8–12 атомов углерода в алкильной группе фенола. Оказалось, что 2–4 масс. ч. октофора В подобно живичной канифоли обуславливают повышение скорости вулканизации при одновременном замедлении подвулканизации.

Свойства резиновых смесей, содержащих октофор В, а также физико-механические показатели получаемых вулканизатов, как следует из данных табл. 2.11, близки к получаемым при применении канифоли.

Смола октофор В рекомендуется в качестве эффективного заменителя дефицитной живичной канифоли.

2.5. Жирные кислоты и синтетические поверхностно-активные вещества

Жирные кислоты (стеариновая, олеиновая и др.) обычно рассматривают отдельно от остальных ингредиентов резиновой смеси, так как в отличие от других олигомерных добавок природного происхождения они являются важным компонентом ускорительно-серной вулканизирующей системы [8, 57, 80]. Поведение жирных кислот в резиновых смесях обусловлено особенностью их строения – достаточно длинной парафиновой цепочкой, соединенной с полярной карбоксильной группой. Подобно асфальтено-смолистым веществам, канифоли и другим олигомерам, содержащим неполярные углеводородные и полярные (кислород- или серусодержащие) группы, жирные кислоты (а также их эфиры с одноатомными и многоатомными спиртами) являются эффективными диспергаторами наполнителей и других ингредиентов и пластификаторами резиновых смесей. Диспергирующая способность жирных кислот различна и зависит от их молекулярной массы. Подобно абиетиновой кислоте в канифоли, жирные кислоты только частично совмещаются с каучуками, плохо в них растворяются и способны концентрироваться у поверхности резиновых смесей. Однако, поскольку углеводородная цепочка жирных кислот имеет нормальное строение, они не повышают клейкость резиновой смеси как канифоль, а понижают ее подобно воскам. Жирные кислоты используют поэтому для предохранения резиновых смесей от прилипания к валам валцев или каландров. Эффективными диспергаторами и пластификаторами резиновых смесей являются многие синтетические ПАВ, действие которых в резиновой смеси подобно действию жирных кислот и их солей [80].

Жирные кислоты в большей мере, чем другие продукты природного

происхождения, обладают поверхностной активностью вследствие сильного различия в полярности карбоксильной группы и нормальной парафиновой цепочки, которая может проявляться еще сильнее при применении солей жирных кислот. Эти свойства и обуславливают использование жирных кислот в составе активатора широко распространенной в промышленности ускорительно-серной вулканизирующей системы.

Из жирных кислот обычно применяют стеариновую кислоту, которая является наиболее активной при вулканизации и получается из доступного природного сырья (природных жиров и растительных масел – хлопкового, льняного и др.). В резиновой смеси стеариновая кислота уже при умеренном нагревании реагирует с оксидом цинка, образуя стеарат цинка, который является гораздо более сильным ПАВ, чем жирная кислота. Критическая концентрация мицеллообразования стеарата цинка очень мала и в резиновой смеси практически во всех случаях он находится в составе мицелл [81]. Превращение жирных кислот в цинковые соли и ассоциация их в среде каучука определяет основное направление химических, коллоидно-химических и диффузионных процессов, протекающих при ускорительно-серной вулканизации [8, 17].

Полагают, что уже при изготовлении резиновых смесей сера, ускорители, жирные кислоты сорбируются на поверхности дисперсных частиц оксида цинка и в результате развивающихся на поверхности химических реакций образуются, с одной стороны, действительный агент вулканизации (ДАВ) – продукт взаимодействия серы, ускорителей и активаторов, а с другой – цинковые соли жирных кислот. Последние образуют мицеллы, в ядре которых содержится ДАВ, а молекулы цинковой соли жирной кислоты ориентированы полярной группой к центру и углеводородной цепью наружу (так называемые обратные мицеллы). В форме мицелл ДАВ слабее адсорбируется на поверхности частиц оксида цинка и лучше совмещается с каучуковой матрицей, поэтому происходит постепенное диспергирование (соллюбилизация) его в массе каучука. Поверхностный слой цинковой соли жирной кислоты улучшает также смачиваемость полярного ДАВ неполярным каучуком, что облегчает химическое взаимодействие между ними.

Влияние цинковых солей жирных кислот на вулканизацию не исчерпывается только облегчением диспергирования ДАВ. Они активируют дальнейшие реакции ДАВ, приводящие к сшиванию каучука. Об этом свидетельствует резкое снижение энергии активации ускорительно-серной вулканизации при добавлении в резиновую смесь стеарата цинка. Обычно совокупность явлений, развивающихся при ускорительно-серной вулканизации рассматривают как мицеллярный катализ. Полагают, однако, что более обоснованным является их анализ в рамках межфазного катализа [82, препринт А-93].

Эффекты концентрирования серы и ускорителя в ядре мицелл, не сопряженные с активирующим действием оксида цинка, наблюдали при введении в резиновую смесь вместо стеарата цинка ПАВ различного химического строения. Активаторами серной вулканизации (в отсутствие жирной кислоты) оказались такие катионоактивные ПАВ как алкамоны, алкиламмонийхлориды и бромиды (N-цетил-, N, N, N'-триметилаmmo-

нийбромид и др.), неионогенные ПАВ типа полиэтиленгликоля и алкил-полиалкиленгликолей и др.

Активирующая способность ПАВ при вулканизации определяется их строением, а также в значительной степени типом ускорителя и концентрацией вулканизирующей группы в смеси. Вместе с тем оптимальные по эффективности ПАВ разного типа примерно одинаково ускоряют вулканизацию смеси данного состава (при условии, что в составе вулканизирующей системы имеется хотя бы один из компонентов, содержащий в своем составе атом цинка).

При введении ПАВ в резиновые смеси не только улучшаются технологические свойства и ускоряется вулканизация (в результате сокращения индукционного периода и более интенсивного сшивания), но изменяется также структура сетки и физико-механические свойства резины.

Полагают, что диспергирование ПАВ в каучуке в виде частиц очень небольшого размера (по разным данным от 2–4 до 9 нм) в сочетании с гетерогенным характером реакции приводит к формированию сетки с более узким ММР «активных» цепей и улучшению качества вулканизатов. В таких сетках напряжения, возникающие при деформации, более равномерно распределяются по «активным» цепям. В результате степень деформации сетки и ориентация макромолекул при растяжении увеличиваются, а следовательно, повышаются прочность и усталостная выносливость вулканизата.

Для серных вулканизатов, полученных с ПАВ, характерно повышение скорости физической релаксации напряжения [17; 82, препринт А-76]. Этот эффект связан как с переходом к сетке с более упорядоченной структурой, так и с пластифицирующим действием ПАВ в эластомере. Пластифицирующее действие ПАВ усиливается при увеличении его концентрации в системе.

В вулканизатах, полученных под действием ускорительно-серной системы в присутствии различных ПАВ, степень сульфидности поперечных связей в оптимуме вулканизации при одновременном увеличении эффективности сшивания уменьшается. В качестве примера ниже приведены данные о степени сульфидности поперечных связей для серных вулканизатов СКИ-3:

	Концентрация активных цепей сетки $\cdot 10^3$, моль/см ³	Число атомов серы на одну поперечную связь
Без ПАВ	7,0	7,1
Неионогенные ПАВ	8,0–8,3	4,3–4,7
Цетилпиридинийхлорид	12,2	3,7
Олеат калия	12,6	4,4

Кроме того вулканизаты, полученные в присутствии ПАВ, характеризуются меньшей степенью деструкции макромолекул и модификацией цепей сетки вследствие внутримолекулярного присоединения серы и стабильных подвесков ускорителя. Все это способствует повышению стойкости получаемых вулканизатов к процессам старения.

Поверхностно-активные вещества способствуют усилению защитного эффекта светостабилизаторов, которые плохо растворяются в каучуке [82, препринт А-76]. Так, при введении оксигетилированного цетило-

вого спирта в латексные пленки СКИ-3 ингибирующий эффект полярного азофенола 4К возрастает более чем в 2 раза. Для хорошо растворимых в каучуке светостабилизаторов, например тинувина П, повышение защитного эффекта при введении ПАВ не наблюдалось. Резины с ПАВ лучше сопротивляются тепловому и озонному старению [83].

Свойства резиновых смесей, содержащих наполнители, зависят от адсорбции ПАВ на поверхности наполнителя. Очень важной в практическом отношении является гидрофобизация поверхности частиц минеральных наполнителей при адсорбции ПАВ [8, 80], что зависит от прочности сорбционной связи и возможности вытеснения сорбированного ПАВ другими ингредиентами резиновой смеси. Наполнители с поверхностью кислотного характера (кварц, каолин, диоксид кремния и др.) необратимо связывают катионоактивные ПАВ. При избытке ПАВ наряду с хемосорбированными появляются и физически сорбированные молекулы ПАВ. Такой характер носит, в частности, взаимодействие цетилтриметиламмонийбромида с аэросилом. Наполнители основного характера (кальцит, оксид цинка и др.) хемосорбируют анионоактивные ПАВ (прежде всего это жирные кислоты) и только наполнители амфотерного характера типа диоксида титана хемосорбируют ПАВ обоих типов. Следует отметить, что соли жирных кислот хемосорбируются на поверхностях любой природы. Неионогенные ПАВ обычно сорбируются обратимо и сравнительно легко вытесняются с поверхности другими добавками.

В результате сорбции ПАВ минеральные наполнители приобретают гидрофобный характер. При этом улучшается смачивание наполнителя каучуком, усиливается взаимодействие между ними и улучшаются свойства вулканизатов. При вулканизации резиновых смесей с минеральными наполнителями ускорительно-серными системами важно, чтобы не происходила сорбция цинковых солей жирных кислот на поверхности наполнителя, так как в противном случае уменьшается их активирующее влияние при вулканизации. Так, для устранения этого недостатка в резиновых смесях, содержащих диоксид кремния и оксид цинка, рекомендуется диоксид кремния вводить в начале, а оксид цинка – в конце процесса смешения или добавлять в такую смесь диэтиленгликоль, который быстро хемосорбируется на поверхности диоксида кремния в результате взаимодействия гидроксильной и силанольной групп. Катионоактивные ПАВ (например, аминного типа) в комбинации с производными этиленгликоля позволяют проводить вулканизацию с помощью токов СВЧ, а также устранять пористость резин из неполярных каучуков с минеральными наполнителями.

Наряду с ПАВ для гидрофобизации поверхности минеральных наполнителей применяют органосиланы типа винилтриэтоксисилана или γ -аминопропилтриэтоксисилана, которые также являются дифильными молекулами, фрагменты которых различаются по энергии сорбции на наполнителе [84].

Большой интерес в качестве модификаторов поверхности частиц минеральных наполнителей, близких по эффективности к органосиланам, представляют соли титана, в которых титан связан с остатками разных

жирных кислот, например триизостеаратизопропилтитанат, триметакрилат- и триакрилатизопропилтитанат, и другие [85]. В их присутствии облегчается переработка и увеличивается скорость вулканизации резиновых смесей, наполненных карбонатом кальция. Получаемые вулканизаты имеют повышенные модуль и сопротивление раздиру, повышенную водостойкость и пониженную электропроводность. Это позволяет рекомендовать титанатные модификаторы для резин на основе этилен-пропиленовых каучуков, наполненных мелом, предназначенных для кабельной изоляции.

В резиновых смесях, наполненных техническим углеродом, каучук хорошо смачивает наполнитель без участия ПАВ, поэтому специфических эффектов взаимодействия ПАВ с техническим углеродом не наблюдается. В таких смесях жирные кислоты и ПАВ проявляют себя как обычные диспергаторы, пластификаторы и активаторы вулканизации. Обнаружено, что ПАВ типа сульфанол НП-3 или синтанол ДС-10 в резинах СКИ-3, наполненных техническим углеродом, в большей мере влияют на механические потери, чем на модуль сдвига [83]. Поэтому, подбирая дозировки ПАВ и технического углерода необходимой усиливающей активности, можно существенно изменять указанные показатели.

Отмечается большая эффективность использования комбинации ПАВ в качестве как диспергатора активного технического углерода, так и активатора вулканизации [82, препринт С-52]. Рекомендуется к ПАВ с низкой критической концентрацией ассоциации (ККА), например стеариновой кислоте или стеарату цинка, добавлять ПАВ с высокой ККА, например гексадециловый спирт. Вещества, менее склонные к ассоциации, сильно увеличивают степень диспергирования технического углерода, а жирные кислоты и их цинковые соли сильнее, чем жирные спирты, увеличивают скорость серной вулканизации. При совместном действии таких ПАВ обнаруживается синергетический эффект как в отношении диспергирования, так и скорости вулканизации.

ПАВ вводятся в резиновые смеси и для других целей. Щелочные соли жирных кислот применяют в качестве агента вулканизации (в комбинации с серой) для некоторых типов акрилатных каучуков [86]. Наилучшие свойства вулканизатов достигаются при использовании 1 масс. ч. стеарата калия или натрия и 0,25 масс. ч. серы.

Соли жирных кислот и диаминов SAPA типа $[RNH_2(CH_2)_nNH_3]^{2+} \times \times 2(R'COO^-)$ в комбинации с серой предложены в качестве агентов вулканизации натурального, бутадиен-стирольного и других диеновых каучуков [82, препринт С-96]. В резиновых смесях эти соли подобно другим ПАВ являются диспергаторами наполнителей и технологическими добавками, облегчающими шприцевание заготовок и формование изделий. Соли SAPA обеспечивают качественную вулканизацию диеновых каучуков в комбинации с серой в отсутствие оксида цинка и обычных ускорителей серной вулканизации. Их эффективность связана с термическим распадом соли при нагревании на жирную кислоту и алифатический амин, являющийся активным ускорителем вулканизации, подобно тому, как это ранее было показано для солей диамина и себадиновой кислоты [8, с. 134]. Недостатком системы является

склонность к подвулканизации, что удалось частично преодолеть введением оксида цинка. Однако достигнуть сочетания длительного индукционного периода с быстрым сшиванием, характерного для сульфенамидно-серных систем, авторам [82, препринт С-96] не удалось.

Четвертичные аммониевые и фосфониевые соли (катионоактивные ПАВ), а также некоторые неионогенные ПАВ применяются как катализаторы межфазного переноса при бисфенольной вулканизации фторкаучуков [87]. Фторированные ПАВ разного состава предложены в качестве технологических добавок, облегчающих переработку фторкаучуков.

Стеариновая кислота в промышленности получается путем гидролитического расщепления гидрогенизированных жиров и растительных масел (хлопкового, подсолнечного, соевого и др.). Технический продукт содержит примерно 60% самой стеариновой кислоты ($C_{17}H_{35}COOH$) и около 35% жирных кислот $C_{14}-C_{16}$. Применяются также различные соли стеариновой кислоты. Стеарат алюминия применяется при изготовлении мажущих изделий; стеарат кальция — для улучшения технологических свойств резиновых смесей и для смазки вулканизационных форм; стеарат цинка используется не только как активатор серной вулканизации, но и как опудривающее средство и смазочный материал для пресс-форм.

Олеиновая кислота $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ в промышленности получается гидролитическим расщеплением растительных масел — кориандрового, рапсового и горчичного. Олеиновая кислота применяется в производстве шин и ограниченно используется при изготовлении РТИ. Она выполняет такую же роль как и стеариновая кислота, но обладает большей склонностью к выцветанию на поверхности резин и ускоряет старение резин [57]. Олеиновая кислота используется также для получения пластификатора — бутилолеата, который в основном применяется для улучшения эластических и морозостойких свойств хлоропреновых резин. В отечественной промышленности этот пластификатор известен под условным названием фригит. Сообщается об использовании эффективных пластификаторов — бутилстеарата, бутилоксиэтилстеарата и некоторых других эфиров стеариновой кислоты [80].

В качестве заменителей жирных кислот растительного происхождения применяются **синтетические жирные кислоты (СЖК)**, получаемые в промышленности окислением парафиновых углеводородов нефти [88, с. 12].

В резиновой промышленности для производства РТИ общего назначения применяется фракция СЖК $C_{17}-C_{20}$.

Сопоставление жирных кислот синтетического и природного происхождения по их влиянию на эксплуатационные характеристики резин показало, что промышленные СЖК пока не обеспечивают тех же показателей, что и природные кислоты. Например, в производстве транспортных лент при использовании СЖК резиновые смеси имеют повышенную липкость к валкам вальцев и кalandра. При изготовлении формовых деталей иногда появляются трещины на поверхности изделий. В шинных резинах несколько ухудшаются динамические характеристики и прочность связи резины с тканью.

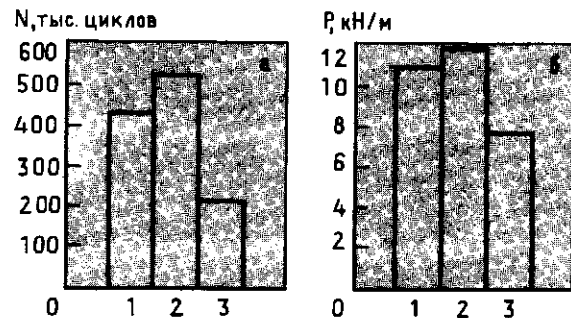


Рис. 2.7.

Влияние примесей изо- и дикарбоновых кислот, содержащихся в СЖК, на прочность связи резины на основе комбинации натурального и бутадиен-стирольного каучуков с капроновой тканью в динамических условиях (а) и на прочность связи резины из СКН-26 с кордшнуром (Н-метод) в статических условиях (б):

1 – стеариновая кислота; 2 – очищенные СЖК с 5% кислот изостроения без дикарбоновых кислот; 3 – СЖК с 23,7% кислот изостроения и 8% дикарбоновых кислот.

Это обусловлено низким содержанием в СЖК целевой фракции $C_{17}-C_{20}$ (50–60%) и наличием в них примесей изокислот (13–27%), окси- и кетокислот (6%), дикарбоновых кислот (5–7%), а также низкомолекулярных кислот (25–30%) [88, с. 11]. Свойства резин зависят также от кислотного, эфирного, карбонильного чисел СЖК, содержания в них неомыляемых, температуры застывания и других характеристик, их химического группового и компонентного состава. На модельных системах, состоящих из технической стеариновой кислоты, которую специально сплавляли с различным количеством СЖК фракции $C_{10}-C_{13}$ (до 30%), показано, что в резиновой смеси такие композиции снижают клейкость и заметно ухудшают адгезионные свойства резин по сравнению с исходной стеариновой кислотой. Для полноценной замены стеариновой кислоты необходимо, чтобы предельно допустимое содержание кислот с числом углеродных атомов ниже 17 и выше 20 в СЖК фракции $C_{17}-C_{20}$ не превышало 10%, а содержание основной фракции $C_{17}-C_{20}$ было не ниже 80%. Содержание в техническом продукте неомыляемых веществ свыше 4%, а иодное число больше 5 не допускаются. Поскольку примеси изо- и дикарбоновых кислот увеличивают жесткость резиновых смесей и значительно снижают динамическую и статическую прочность связи резины с тканью (рис. 2.7), то содержание их в очищенных СЖК фракции $C_{17}-C_{20}$ не должно превышать 0,7% для дикарбоновых кислот и 5% для изокислот.

В соответствии с требованиями резиновой и шинной промышленности применяют два способа очистки СЖК от примесей. По первому способу исходную смесь перекристаллизовывают в 80–90%-ном водном ацетоне. Кристаллы нормальных насыщенных кислот отфильтровывают, снижают концентрацию ацетона в фильтрате, отделяют ненасыщенные, изо- и кетокислоты от раствора дикарбоновых кислот, которые

затем направляют на отгонку растворителя [89, с. 120]. По второму способу кислоты очищают путем их превращения в метиловые эфиры с последующей ректификацией [88, с. 32]. Очистка СЖК от примесей одним из этих методов существенно улучшает свойства кислот фракции $C_{17}-C_{20}$ и создает возможность их широкого использования в качестве полноценного заменителя стеариновой и олеиновой кислот.

Широкое распространение в качестве олигомерных добавок, оказывающих комплексное влияние на технологические свойства резиновых смесей, получили разнообразные ПАВ, в которых жирные кислоты используются для этерификации гликолей. Описано применение в резиновых смесях продуктов этерификации ди-, три- и полиэтиленгликоля бензойной, 2-этилгексеновой, лауриновой, стеариновой, пеларгоновой, олеиновой кислотой, жирной сульфокислотой и т. д., а также этилен-бистеариламида, тристеарилцитрата, дилаурилтиодипропионата и др. [80]. В Советском Союзе применяется эмульфин К (КС), представляющий собой смесь неполных эфиров многоатомных спиртов (например, полиэтиленгликоля) и жирных кислот (в частности, СЖК), парафина и каолина [61, 72]. Аналогами эмульфина К являются полипластол 4, производимый фирмой «Bozetto» (Италия), и афлюксы R и S фирмы «Bayer» (ФРГ). Введение эмульфина К увеличивает скорость шприцевания резиновых смесей и улучшает их перерабатываемость литьем под давлением, уменьшает прилипание резины к пресс-форме при вулканизации и снижает количество брака формовых РТИ по внешневидовым дефектам. Достоинством эмульфина К является его способность замедлять подвулканизацию резиновых смесей. Это особенно заметно для смесей на основе полихлоропрена как серного, так и комбинированного регулирования, и в меньшей мере для смесей на основе бутадиен-стирольного каучука, вулканизуемых ускорительно-серной системой. Оптимальное содержание эмульфина К составляет 2–5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Поверхностно-активные вещества широко используются в составе связующих, применяемых при выпуске ингредиентов резиновых смесей в виде паст, непылящих порошков и других технологически эффективных выпускных форм. Разработаны новые выпускные формы практически всех основных типов ингредиентов резиновых смесей – ускорителей серной вулканизации, антиоксидантов, оксидов металлов (включая оксиды свинца и магния), мела и других наполнителей и т. д. Они позволяют уменьшить токсичность некоторых ингредиентов, облегчить их диспергирование и сократить режимы изготовления резиновых смесей. В Советском Союзе производится мел, обработанный СЖК фракции $C_{17}-C_{20}$, для повышения его гидрофобности, а также некоторые ингредиенты в виде паст и непылящих порошков.

2.6. Хлорпарафины

На основе парафинов $C_{20}-C_{25}$ нефтяного происхождения получают хлорированные продукты – хлорпарафины, которые благодаря ряду ценных свойств применяются в резинах, лаках, красках, волокнах, пласт-

массах и т. д. [57, 61, 90]. В зависимости от содержания связанного хлора хлорпарафины применяются в качестве пластификаторов, мягчителей или антипириенов. Хлорпарафины получают хлорированием смеси парафинов в водной среде, в расплаве парафина или в растворе парафина в органическом растворителе. Их выпускают стабилизированными эпоксидной смолой или нестабилизированными. В зависимости от содержания связанного хлора (от 12 до 72%) хлорпарафины представляют собой продукты от прозрачных маслянистых жидкостей с плотностью 960–1100 кг/м³ до порошков белого или коричневого цвета с плотностью 1180–1700 кг/м³ и температурой плавления 38–100 °С. Хлорпарафины хорошо растворяются в большинстве органических растворителей и смешиваются с большинством масел и топлив, не растворяются в воде. Они негорючи и нетоксичны.

Жидкий хлорпарафин ХП-333, содержащий 24,5 ± 1,5% связанного хлора (температура застывания – 14 ± 3 °С, плотность 960–1100 кг/м³), является эффективным пластификатором, повышающим морозостойкость резин. Этот продукт выбран в качестве оптимального после изучения в резинах на основе бутадиен-нитрильных и хлоропреновых каучуков, хлорпарафинов, содержащих от 10 до 43% связанного хлора [91, с. 15]. Пластифицирующий эффект ХП-333 в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука проявляется в меньшей степени, чем в резинах из наирита, а эластические свойства и морозостойкость этих резин с ХП-333 не достигают уровня свойств резин с ДБФ. При использовании комбинации ХП-333 с ДБФ (в соотношении 50 : 50) свойства резин заметно улучшаются и практически приближаются к уровню

свойств резин с ДБФ. Все это свидетельствует о том, что жидкий хлорпарафин ХП-333 может применяться в резиновых смесях в качестве полного или частичного заменителя ДБФ. В резинах общего назначения на основе хлоропреновых каучуков, не требующих повышенной морозостойкости (работоспособность до температуры – 30 °С), допускается 100%-ная замена ДБФ на ХП-333. Для морозостойких резин (температура эксплуатации ниже – 30 – – 40 °С) на основе хлоропреновых и бутадиен-нитрильных каучуков целесообразно использовать ХП-333 в комбинации с ДБФ (в соотношении 1 : 1).

Хлорпарафин ХП-333 применяется в производстве рукавных изделий (50% ДБФ заменено на ХП-333), некоторых формовых деталей, трансформаторной пластины и клиновых ремней (100%-ная замена ДБФ на ХП-333) (табл. 2.13).

Преимуществом ХП-333 по сравнению с ДБФ является его меньшая летучесть из резин (в 2–3 раза) при повышенных температурах (100–150 °С), что создает меньшую загазованность в производственных цехах и улучшает санитарно-гигиенические условия труда. Вследствие доступности сырья для его производства и почти в 2 раза меньшей стоимости по сравнению с ДБФ применение ХП-333 вместо дибутилфталата дает значительный экономический эффект.

При использовании жидких хлорпарафинов со средним содержанием хлора (45–50%) заметно улучшаются диспергирование ингредиентов и технологические свойства резиновых смесей, несколько повышаются огнестойкость и погодостойкость резиновых и резинотканевых изделий

Свойства резиновых смесей и резин, содержащих различные

Показатель	Резины для рукавных изделий		
	ДБФ	ДБФ + ХП-333	норма по технологическому регламенту
Пластичность по ГОСТ 415–75, усл. ед.	0,30	0,32	0,15–0,35
Прочность при растяжении, МПа	10,4	11,9	н/м 9,0
Относительное удлинение при разрыве, %	420	372	н/м 250
Твердость по Шору А, усл. ед.	60	61	50–70
Температура хрупкости, °С	– 54	– 64	н/в – 50
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия образцов при – 45 °С	0,50	0,47	н/м 0,30
Коэффициент теплового старения (70 °С, 144 ч) по относительному удлинению при разрыве	0,88	0,85	н/м 0,70
Степень набухания, %			
в смеси бензин–бензол	20	20	н/б 30
в воде (100 °С, 6 ч)	4,60	3,40	н/б 7
в нефтяных маслах (20 °С, 24 ч)			
масло МС-20	—	—	—
масло МК-22	—	—	—

Таблица 2.13

пластификаторы, испытанных в производственных условиях

Резины для формовых деталей					
ДБФ	ХП-333	норма по технологическому регламенту	ДБФ	ХП-333	норма по технологическому регламенту
0,56	0,40	—	0,15	0,14	0,1–0,2
8,60	9,40	н/м 8,0	14,8	16,8	н/м 10
190	200	н/м 130	340	335	н/м 280
80	79	55–80	78	74	70–90
– 51	– 50	н/в – 51	– 44	– 54	н/в – 40
0,26	0,21	—	0,21	0,18	0,1–0,2
0,93	0,96	н/м 0,70	0,70	0,80	н/м 0,70
4,50	3,00	н/б 10	—	—	—
8,40	7,70	н/б 20	—	—	—
2,10	1,60	н/б 5	—	—	—
—	—	—	– 1,40	– 0,8	н/б + 1,5 – 2,0

Композиции с олигомерными насыщенными полиэфирами

Если олигомерные добавки из продуктов переработки природных материалов влияют главным образом на вязкость резиновых смесей при повышенной температуре (при приготовлении и переработке резиновых смесей) и являются технологическими добавками, то насыщенные полиэфиры в основном применяются для повышения морозостойкости резин. Ниже рассматриваются основные представители олигомерных добавок этого типа и особенности их поведения в резинах.

3.1. Пластификаторы общего назначения

Наибольшее техническое значение имеют сложные эфиры на основе спиртов и ортофталевой, фосфорной, адипиновой, себадиновой, азелаиновой, тримеллитовой и других ди- и поликарбоновых алифатических и ароматических кислот [6, 93, 94].

Физико-химические свойства основных представителей сложноэфирных пластификаторов, выпускаемых в Советском Союзе и за рубежом, представлены в табл. 3.1. Из этих пластификаторов наибольшее распространение получили эфиры ортофталевой кислоты, доля которых в общем объеме производства пластификаторов для ПВХ и других пластмасс, а также для резин составляет 70–90% [6, 93, 94].

Из спиртов больше всего применяется 2-этилгексилловый спирт, который является основным компонентом при производстве наиболее многотоннажного пластификатора – диоктилфталата (ДОФ). Быстро возрастает значение спиртов линейного строения из α -олефинов, в области производства которых на основе алюминийорганических катализаторов в последние годы достигнуты существенные успехи [95, с. 9].

Отечественной промышленностью выпускается пластификатор ДАФ-789, содержащий 70–80% спиртов линейного строения фракции C_7 – C_9 . К преимуществам таких фталатов относится их низкая летучесть (на 50–80% ниже, чем у ДОФ) и более низкая температура хрупкости изделий – примерно на 10 °С ниже, чем при использовании ДОФ, взятого в той же концентрации. Однако по диэлектрическим характеристикам фталаты из линейных спиртов уступают ДОФ.

Технология производства сложноэфирных пластификаторов у нас и за рубежом практически однотипна. Основной ассортимент пластификаторов изготавливается на установках периодического действия. На таких установках легче переключаться с одной марки на другую, что позволяет выпускать в год более 10 марок пластификаторов. На установках непрерывного действия изготавливаются многотоннажные продукты, главным образом фталаты спиртов C_8 – C_{10} . В последние годы свойства пластификаторов значительно улучшились в основном за счет применения новых титановых катализаторов процесса этерифика-

[57; 61; 82, препринт С-47, 90]. Выпускаемые в Советском Союзе хлорпарафины ХП-470 и ХП-600 содержат примерно одинаковое количество связанного хлора (45–49 и 40–44% соответственно), близки по температуре застывания (-17 ± 3 и -11 ± 3 °С) и плотности при 20 °С (1210 ± 25 и 1180 ± 25 кг/м³), но различаются по молекулярной массе. При введении ХП-600, имеющего большую молекулярную массу, наблюдается меньшее снижение вязкости резиновых смесей, меньшее изменение физико-механических свойств и твердости резин по сравнению с введением ХП-470 (табл. 2.14). Оба хлорпарафина заметно снижают склонность резиновых смесей к преждевременной вулканизации при одновременном уменьшении общей скорости вулканизации. Считают, что замедление вулканизации проявляется сильнее при использовании хлорпарафина с повышенным содержанием связанного хлора [82, препринт С-47]. Жидкие хлорпарафины ХП-470 и ХП-600 применяются, главным образом, в производстве конвейерных лент на основе поливинилхлорида.

Наибольшим огнезащитным действием обладают хлорпарафины типа ХП-1100 [92] с содержанием хлора $70 \pm 2\%$ и молекулярной массой около 1000 (плотность при 20 °С 1370 ± 25 кг/м³, температура застывания 73 ± 3 °С).

ХП-1100 применяется совместно с трехокисью сурьмы в производстве негорючих конвейерных лент в резинах на основе наирита, СКМС-30 АРКМ-15, смесей СКИ-3 с СКД.

Широкий ассортимент хлорпарафинов выпускается за рубежом (цехлор, хлорпарафин, хлоровакс, электрофин, ВК и др.). Содержание связанного хлора в них находится в пределах 40–72%.

Таблица 2.14

Свойства резиновых смесей и резин на основе СКН-26М (состав смеси, масс. ч.: хлорпарафина 30, серы 2,5, сульфенамида Ц 1,5, оксида цинка 5,0, стеариновой кислоты 1,0, технического углерода ПМ-75 50,0 [82, препринт С-47])

Показатель	Без олигомерной добавки	Хлорпарафин		
		ХП-470	ХП-600	ХП-1100
Время до начала подвулканизации по Муни при 121 °С, мин	13	30	25	36
Время начала вулканизации при 151 °С, мин	3,0	5,5	5,0	7,0
Оптимальное время вулканизации при 151 °С, мин	11	33	26	39
Скорость вулканизации при 151 °С по реометрической кривой	9	4	5	3
Условная прочность при растяжении, МПа	18,5	22,8	18,0	17,0
Относительное удлинение при разрыве, %	210	325	260	235
Сопротивление раздиру, кН/м	50	44	40	31
Эластичность по отскоку, %	26	42	30	15

Физико-химические свойства пластификаторов [6, с. 80]
выпускаемых пс(В скобках дано сокращенное название пластификаторов,
ГОСТ 8728-77)

Пластификатор	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Показатель преломления при 20 °С	Динамическая вяз- кость при 20 °С, мПа·с	T* _{кип} , °С	T _{всх} , °С	T _{заст} , °С
Эфиры ароматических карбоновых			кислот и алифатических спиртов			
Орто-фталаты						
Диметилфталат (ДМФ)	1190-1194	1,5132-1,5134	11,4	282	149	-26
Диэтилфталат (ДЭФ)	1117-1125	1,5000 ± 0,001	9,8	298	152	-40
Дибутилфталат (ДБФ)	1045-1049	1,492-1,494	19-20	340	168	-40
Ди-(2-этилгексил)фталат (ДОФ)	982-986	1,486-1,487	80-85	386	205	-50
Дикаприлфталат (ДКФ)	967-974	1,4800	66-88	227-234 (6,0·10 ² Па)	180	-60
Ди- <i>n</i> -алкилфталат спиртов фракций C ₇ -C ₉ (ДАФ-789)	975-980	1,483-1,490	32-38	—	200	-40
Диалкилфталат спиртов фракций C ₆ -C ₈ (ДАФ-68)	983-990	1,4905-1,4909	48-55	—	195-200	-47
Диизододецилфталат (ДДДФ)	953-962	1,4840-1,4850	220-235	250-257 (5,32·10 ² Па)	215	-35
Дитридецилфталат	948	1,483	190 м ² /с	285 (6,67·10 ² Па)	235	-37
Ди-2,4-диэтилоктанолфталат	950	1,482	297	—	226	-35
<i>n</i> -Бутилбензилфталат	1111-1119	1,534	55-65	370	119	-35
Дициклогексилфталат	1148	—	—	218 (6,67·10 ² Па)	207	-58 ÷ -65
Эфиры ортофосфорной кислоты			и спиртов или фенолов			
Три- <i>n</i> -бутилфосфат	975	1,4226	4,5-7	177 (3,33·10 ² Па)	150	-80
Три(2-этилгексил)фосфат	926	1,4434	13,8	220 (6,67·10 ² Па)	190	-70
Три(2-бутоксизтил)фосфат	1020-1055	1,4360	12	—	185	-70
Дифенил-2-этилгексилфосфат	1092	—	—	265 (6,67·10 ² Па)	200	-36
Трифенил-фосфат	1201	—	8,6	407	225	-48,5
	(60 °С)		(60 °С)			
Триксиленил-фосфат	1130-1155	1,551-1,555	(21-23)·10 ⁶ м ² /с	—	240	—
Дифенилизопропилфенил-фосфат	1161-1169	—	60-80	420	220	-40
Эфиры алифатических карбоновых			кислот и алифатических спиртов			
Ди(2-этилгексил)адипинат (ДОА)	923-930	1,4460-1,4480	12-16	215-218 (6,65·10 ² Па)	190	-70
Ди(2-этилгексил)азелаат	915	1,4450	17-23	237 (6,66·10 ² Па)	205	-60
		(при 25 °С)				
Дибутилсебагинат (ДБС)	934-938	1,4410-1,4450	7-11	345-349	183	-12
Ди(2-этилгексил)себагинат (ДОС)	913-919	1,4500-1,4540	19-23	222-228 (1,33·10 ² Па)	215	-60
Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир 1,10-декан- дикарбоновой кислоты	928	1,4445	12,3	—	—	—
Ди-2-этилгексиловый эфир 1,10- декандикарбоновой кислоты	912	1,4518	27,3	—	220	-60
Эпоксидированное соевое масло	995	1,471	800-1000	—	—	—
2-Этилгексилэпокситаллат	922	1,451	49	—	—	—
Ди(бутилкарбитол)формаль	965-980	1,4370	6-12	184-194 (6,65·10 ² Па)	175	-63
Бутилолеат	865	1,451	7,7	190-230 (8,66·10 ² Па)	180	-10
Эфиры алифатических карбоновых			кислот и гликолей			
Триэтиленгликоль-2-этилбутират	955	1,4404	11,5	196 (6,67·10 ² Па)	197	-65
Триэтиленгликоль-2-этилгексоат	968	1,4440	16,1	219 (6,67·10 ² Па)	207	-65
Дибутиловый эфир полипропилен- гликольадипината	1070-1110	—	200-600	—	—	—
Дибутиловый эфир полипропилен- гликольадипината	1100-1200	—	1100-1800	—	—	—

Пластификатор	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Показатель преломления при 20 °С
Дибутиловый эфир полидиэтиленгликольадипината	1100–1125	1,4630–1,4650
Дибутиловый эфир полидиэтиленгликольадипинатсебацината	1080–1100	1,4625–1,4650
Меллитаты		
Три(2-этилгексил)тримеллитат	987	1,485
Тетра(2-этилгексил)пиромеллитат	987	1,485

ции. В отличие от ранее применяемых сильных кислот новые катализаторы не ухудшают качества оборотных спиртов, исключают стадии нейтрализации и промывки, что в конечном итоге уменьшает образование сточных вод и позволяет увеличить производственные мощности. Кроме того, получаемые продукты более стабильны по цвету.

Эфиры фталевой кислоты (фталаты) удовлетворяют самым разнообразным требованиям, предъявляемым к пластификаторам, за исключением повышенной летучести. Они хорошо совмещаются с каучуками и позволяют получать резины с хорошими прочностными, низкотемпературными и диэлектрическими свойствами. «Сырые» резиновые смеси, содержащие фталаты, имеют достаточно высокую прочность, обеспечивающую стабильность процесса при каландровании, шприцевании и формовании. Однако с их помощью не могут быть получены резины с повышенной огнестойкостью и морозостойкостью при температурах ниже $-35 \div -40^\circ\text{C}$.

Основное количество фталатов (до 80%), согласно данным [95, с. 6], расходуется на производство полимерных материалов для обивки автомобилей и полимерной изоляции проводов и кабелей (10%). На производство резиновых технических изделий, полимерных деталей обуви, мебели, сумок, чемоданов и других изделий широкого потребления расходуется лишь около 10% этих пластификаторов. На мировом рынке выпускается более 35 видов фталатов, которые синтезируют из фталевого ангидрида и различных спиртов. Самым многотоннажным пластификатором является ди-2-этилгексилфталат, получаемый с применением 2-этилгексанола. Часто этот пластификатор называют диоктилфталатом (ДОФ). Он хорошо совмещается с каучуками и другими полимерами, характеризуется умеренной летучестью, сравнительно медленно экстрагируется из полимерных изделий и придает им хорошие низкотемпературные и диэлектрические свойства.

Несмотря на эти достоинства, очень быстро увеличивается производство диизооктилфталата (ДИОФ), который более стабилен и стоек к миграции и поэтому является эффективной заменой ДОФ. Кроме того, ДИОФ менее токсичен и может использоваться в полимерных материалах, предназначенных для упаковки пищевых продуктов. Резины с ДИОФ имеют также меньший запах. Однако теплостойкость резин, содержащих ДИОФ, сохраняется не столь длительное время, как у резин с ДОФ, за исключением тех случаев, когда в смесь дополнительно вводят полимерные пластификаторы.

Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	$T_{\text{кип}}^\circ\text{C}$	$T_{\text{всп}}^\circ\text{C}$	$T_{\text{заст}}^\circ\text{C}$
250–400	—	195	—
450–600	—	220	—
286	260 ($1,33 \cdot 10^2$ Па)	260	– 46
675	—	260	– 35

Из фталатных пластификаторов при производстве резиновых смесей применяется также дибутилфталат (ДБФ), который наиболее широко используется в производстве резиновых технических изделий различного назначения, особенно на основе полярных каучуков – бутадиен-нитрильного, хлоропренового и др. Однако ДБФ характеризуется большой летучестью, а содержащие его резины недостаточной морозостойкостью (в связи с этим проводятся поиски его полноценного заменителя). ДБФ хорошо растворяется в воде, экстрагируется маслами и нефтью, что также ограничивает возможность его применения.

Другие фталаты применяются ограниченно. Так, ди-2-бутоксипропилфталат в дозировке до 20 масс. ч. способствует получению высококачественного каландрованного листового материала без пузырей воздуха. Однако стоимость этого пластификатора довольно высока. Дикаприлфталат (ДКФ) – изомер ДОФ имеет несколько меньшую эффективность, чем ДОФ, хотя придает резинам такую же тепло- и морозостойкость и хорошие диэлектрические свойства. В большинстве случаев ДКФ может использоваться вместо ДОФ. Однако вулканизаты, содержащие этот пластификатор, характеризуются большей жесткостью.

Дитридецилфталат (ДТДФ), получаемый из фталевого ангидрида и смеси изомеров тридецилового спирта, используется в комбинации со стабилизатором (дифенилолпропаном и др.) в производстве изоляции кабелей, электропроводов, эксплуатируемых при 105°C , нагревателей, защитных прокладок, полимерных деталей отделки автомобилей и т. п. ДТДФ – сочетает ряд свойств ДОФ и полиэфирных пластификаторов, имеет низкую летучесть и малую склонность к миграции, слабо экстрагируется водой и моющими препаратами, превосходит полиэфирные пластификаторы по низкотемпературным свойствам. Однако пластифицирующая активность у ДТДФ ниже, чем у ДОФ.

Промышленностью выпускается также диизододецилфталат (ДИДФ), который изготавливается на основе изододецилового спирта и близок по свойствам к ДТДФ. ДИДФ стоек к тепловому старению и обладает низкой летучестью.

Эфиры ортофосфорной кислоты занимают второе место среди сложнотермостойких пластификаторов по объему производства (после фталатов). Они используются в основном для получения полимерных изделий с высокими стойкостью к воспламенению и к действию бактерий и грибов [94] на основе ПВХ, эфиров целлюлозы, а также в производстве огнестойких транспортных лент и др.

Применяются также ароматические и алифатические эфиры фосфорных кислот. Ароматические фосфаты характеризуются низкой летучестью, имеют хорошие антикоррозионные свойства, стойки к экстракции маслами, но содержащие их резины не обладают достаточной морозостойкостью. Алифатические фосфаты позволяют устранить этот недостаток, поэтому они применяются в изделиях, от которых, наряду с негорючестью, требуется морозостойкость. Наиболее широко для этих целей используется три(2-этилгексил)фосфат. Для резин, работающих в условиях тропиков, этот пластификатор может быть использован и в качестве инсектофунгицида.

Из алифатических фосфатов наибольшую огнестойкость полимерным изделиям придают галогенсодержащие фосфорные эфиры — трихлорэтилфосфат, гексагалогенированные эфиры фосфорной кислоты, три(2,3-дибромпропил)фосфат и др.

В производстве резиновых технических изделий длительное время использовали трикрезилфосфат (ТКФ). Однако этот пластификатор имеет высокую токсичность и недостаточные свето- и морозостойкость из-за присутствия примесей фосфатов *o*-крезола. Поэтому в последнее время вместо ТКФ применяют смешанные эфиры, например дифенил(2-этилгексил)фосфат. Вследствие малой токсичности он применяется для производства полимерных изделий, находящихся в контакте с пищевыми продуктами. В отечественной промышленности пластификатор аналогичного типа выпускается под названием ди(2-этилгексилфенил)фосфат (ДАФФ). Этот продукт позволяет повысить морозостойкость изделий, а также улучшить антистатические свойства пластмасс из ПВХ. ДАФФ применяется в производстве искусственной кожи, кабелей и линолеума.

Близкими к ТКФ свойствами обладают смешанные фосфаты на основе фенола и крезола. В США они выпускаются под названием дифенилкрезолфосфаты. В Советском Союзе изготавливаются триарилфосфаты марки В (на основе фенола и *m*- и *n*-крезолов) и марки Г (на основе фенола и *o*-, *m*- и *n*-крезолов).

В Англии ТКФ заменен трисилилфосфатом (ТКСФ), имеющим меньшую стоимость. Однако полимерные композиции с ТКСФ обладают большей жесткостью и для обеспечения одинаковой эластичности изделий требуется большее количество ТКСФ.

Эфиры алифатических карбоновых кислот широко применяются для получения резин с повышенной морозостойкостью. Наибольшее распространение получили эфиры адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот и одноатомных спиртов (от *n*-бутилового до изодецилового). Эти пластификаторы характеризуются незначительной токсичностью, поэтому они широко применяются при изготовлении упаковочных полимерных материалов для пищевых продуктов. Наиболее эффективными пластификаторами являются эфиры себаценовой кислоты. Однако они находят ограниченное применение, поскольку имеют самую высокую стоимость по сравнению с остальными сложноэфирными пластификаторами. Самым эффективным пластификатором, значительно повышающим морозостойкость резин, является дибутилсебацнат (ДБС). Он хорошо совмещается с каучуками и пластмассами, имеет низкие вяз-

кость, летучесть, высокую стойкость к экстрагированию водой, мылами и моющими средствами. ДБС склонен к экстрагированию углеводородами, что исключает возможность его применения в изделиях, контактирующих с такими средами. Он применяется для изготовления резин на основе хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков с морозостойкостью до -60°C .

Диоктилсебацнат (ДОС) по влиянию на свойства резин близок к ДБС. Он также эффективно повышает морозостойкость резин, но менее летуч, чем ДБС.

Благодаря хорошим диэлектрическим характеристикам ДОС используется в производстве изоляции кабелей, работающих при низких температурах. Этот пластификатор, так же как и ДБС, не стоек к вымыванию из резин под действием углеводородов.

Эфиры адипиновой и азелаиновой кислот являются эффективными добавками для повышения морозостойкости резин и пластмасс, хотя и уступают по этому показателю, а также по летучести эфирам себаценовой кислоты. Их стоимость меньше стоимости себаценов, но больше стоимости фталатов, что в значительной степени ограничивает их применение. По летучести и совместимости с полимерами адипинаты уступают фталатам.

Из промышленных адипинатов наибольшее применение находят диоктиладипинат (ДОА), ди(2-этилгексил)-, диизооктил- и диизодециладипинаты. Стоимость диизооктиладипината (ДИОА) значительно меньше стоимости ДОА, но по эффективности действия он уступает ДОА, так как для достижения одинаковой эластичности резины требуется вводить в резиновую смесь большее количество ДИОА. Ди(2-этилгексил)адипинат в основном применяют в смеси с диоктилфталатом.

В присутствии адипината улучшаются технологические свойства резиновых смесей, особенно при каландровании, а получаемые вулканизаты имеют низкое объемное удельное сопротивление. Кроме того, они обладают достаточно хорошей стойкостью к действию тепла, света и экстрагированию водой.

Адипинаты, так же как и себацены, применяются в качестве синтетических смазочных масел, используемых при низких температурах в авиации. Вследствие малой токсичности адипинаты широко используются при изготовлении полимерных упаковочных материалов для пищевых продуктов. Например, в США для этих целей расходуется почти 90% ди(2-этилгексил)адипината [94, с. 15].

Из эфиров азелаиновой кислоты в промышленности выпускаются ди(2-этилгексил)- и диизобутилазелаинаты, которые также в значительной степени улучшают морозостойкость резин и используются в ряде случаев вместо ди(2-этилгексил)себацната. Стоимость азелаинатов несколько меньше стоимости себаценов.

Азелаинаты, так же как и адипинаты, имеют большую летучесть и меньшую совместимость с полимерами по сравнению с фталатами. Поэтому на практике они применяются в виде смесей с фталатами. Однако для таких композиций требуется дополнительная операция смешения, а из-за потери летучих веществ в процессе переработки увеличивается расход пластификаторов, что экономически невыгодно. Синтези-

Таблица 3.2

Свойства наполненных резин на основе СКН-26 и наирита, содержащих сложнэфирные пластификаторы (состав резиновых смесей в масс. ч.: для СКН-26—серы 2, МБТ 1,5, оксида цинка 5, стеариновой кислоты 1,5, технического углерода ДГ-100 50; для наирита—оксида магния 7, оксида цинка 5, стеариновой кислоты 1,0, технического углерода ПМ-15 40)

Показатель	Без пла- сти- фика- тора	Содержание пластификатора, масс. ч.								
		ДБС		ДОС		ДБФ		ДОФ		
		20	30	20	30	20	30	20	30	
Напряжение при удлинении 300%, МПа										
СКН-26	15,0	8,3	6,3	7,9	5,8	9,0	6,8	7,9	6,0	
наирит	13,0	7,5	5,8	8,2	6,7	6,8	5,8	6,2	5,7	
Прочность при растяжении, МПа										
СКН-26	32,0	21,0	14,0	22,0	19,0	28,0	21,0	24,0	19,0	
наирит	18,0	12,0	11,5	12,0	11,1	11,8	11,5	11,7	11,5	
Относительное удлинение при разрыве, %										
СКН-26	470	570	585	573	597	670	692	635	637	
наирит	536	562	568	590	592	616	620	620	670	
Твердость по Шору А, усл. ед.										
СКН-26	65	45	38	43	40	48	46	49	45	
наирит	68	58	53	56	54	60	54	58	56	
Эластичность по отскоку, %										
СКН-26	36	42	45	43	44	38	40	38	39	
наирит	42	55	63	55	60	54	60	52	58	
Температура хрупкости, °С										
СКН-26	- 52	- 56	- 61	- 55	- 57	- 47	- 49	- 45	- 46	
наирит	- 37	- 57	- 62	- 50	- 53	- 49	- 48	- 44	- 52	
Коэффициент морозостойкости при растяжении										
СКН-26	} при - 35 °С	0,02	0,25	0,47	0,20	0,27	0,16	0,22	0,12	0,19
наирит		0,25	0,55	0,59	0,56	0,57	0,38	0,44	0,39	0,42
СКН-26	} при - 45 °С	0,0	0,11	0,22	0,08	0,10	0,06	0,08	0,03	0,04
наирит		0,0	0,39	0,42	0,33	0,41	0,28	0,30	0,24	0,29
Коэффициент теплового старения (100 °С, 72 ч)										
по прочности при растяжении										
СКН-26	0,75	0,75	0,77	0,78	0,79	0,78	0,87	0,74	0,85	
наирит	1,05	0,88	0,95	0,87	0,95	0,97	0,84	0,94	0,86	

Продолжение табл. 3.2

Показатель	Без пла- сти- фика- тора	Содержание пластификатора, масс. ч.								
		ДБС		ДОС		ДБФ		ДОФ		
		20	30	20	30	20	30	20	30	
по относительному удлинению										
СКН-26	0,48	0,45	0,46	0,42	0,47	0,45	0,47	0,47	0,48	
наирит	0,69	0,76	0,82	0,81	0,89	0,78	0,81	0,74	0,80	
Коэффициенты морозостойкости резин после старения при растяжении										
СКН-26	} при — 35 °С	0,03	0,21	0,45	0,35	0,46	0,14	0,16	0,19	0,37
наирит		0,21	0,37	0,39	0,43	0,45	0,31	0,36	0,38	0,40
СКН-26	} при — 45 °С	0,0	0,04	0,15	0,10	0,14	0,03	0,03	0,02	0,04
наирит		0,0	0,30	0,35	0,36	0,38	0,14	0,21	0,33	0,35

рованные в последнее время фталаты на основе спиртов линейного строения лишены этих недостатков, поэтому их применение становится более предпочтительным, чем эфиров азелаиновой кислоты.

Эфиры ароматических поликарбоновых кислот (тримеллитовой и пиромеллитовой) применяются при изготовлении обивочных материалов для автомобильной промышленности и кабельной изоляции [94, с. 13; 95].

Тримеллитаты менее эффективны, чем фталаты. Морозостойкость содержащих их резин на 3–4 °С меньше, чем у фталатов. Однако они имеют почти в 10 раз меньшую летучесть при +100 °С по сравнению с фталатами и характеризуются лучшей термостойкостью. По летучести и термостойкости тримеллитаты можно сравнить с полиэфирными пластификаторами. Но в отличие от них тримеллитаты меньше мигрируют на поверхность, имеют более низкую стоимость. В связи с этим они активно вытесняют полиэфиры, которые используются при изготовлении проводов кабелей.

Тетраоктилпиромеллитаты можно применять для замедления кристаллизации резин на основе НК, ПХП, СКУ-8 и СКД [57, с. 70].

На производстве иногда возникает необходимость замены одних пластификаторов другими. Анализ данных о влиянии дибутилфталата (ДБФ), диоктилфталата (ДОФ), дибутилсебагината (ДБС) и диоктилсебагината (ДОС) на свойства резин на основе бутадие-нитрильных и хлоропеновых каучуков позволил сделать следующие выводы [57, с. 21]:

пластификаторы ДБФ и ДОФ, так же как и ДБС и ДОС, практически одинаково влияют на прочность, эластичность и теплостойкость резин (табл. 3.2);

перечисленные пластификаторы придают резинам различную морозостойкость.

При добавлении в резиновую смесь ДБС и ДБФ достигается несколько более высокая морозостойкость резин (оцениваемая до их теплового старения по сравнению с ДОС и ДОФ и более низкая температура хрупкости резин (на 3–6°C в случае ДБФ и на 7–9°C в случае ДБС). После старения при 100°C в течение 3 сут более высокую морозостойкость имеют резины с ДОС и ДОФ (за счет их меньшей летучести по сравнению с ДБС и ДБФ соответственно).

Таким образом, замена ДБФ на ДОФ и ДБС на ДОС в резинах общего назначения на основе бутадиен-нитрильных и хлоропреновых каучуков возможна лишь в тех случаях, когда некоторое ухудшение морозостойкости не имеет решающего значения для эксплуатации резиновых технических изделий.

3.2. Специальные пластификаторы

Хотя некоторые из описанных выше пластификаторов широко применяются в составе резиновых смесей (прежде всего это дибутилфталат и дибутилсебагинат), разработка новых сложноэфирных пластификаторов для резиновой промышленности продолжается. Это связано с несоответствием описанных выше пластификаторов требованиям резиновой промышленности (повышенная летучесть фталатов и себагинатов из резин, высокая температура застывания ДБС, недостаточная морозостойкость резин, пластифицированных ДБФ, и т.д.), дефицитом исходного сырья, высокой стоимостью себагинатов, адипинатов, фосфатов, азелагинатов и пр.

В этом направлении достигнуты определенные успехи.

Для резин на основе каучуков специального назначения фирмой «Thiokol» (США) разработан пластификатор ZP-759, в молекулах которого содержатся группы сложных и простых эфиров [96, 97]. Он характеризуется относительно низкой вязкостью (25 мПа·с при 25°C), высокой температурой вспышки, малой экстрагируемостью маслами и топливами и низкой летучестью из резин при повышенных температурах. Введение пластификатора ZP-759 позволяет эффективно повысить морозостойкость резин для топливных рукавов, уплотнительных деталей, шланговой оболочки кабеля на основе бутадиен-нитрильного, акрилатного, уретанового, эпихлоргидринового каучуков, а также хлорсульфированного полиэтилена (упругие свойства резин сохраняются до температуры около –51°C), причем высокая морозостойкость резин сохраняется и после теплового старения при температурах около 149°C.

В Советском Союзе также разработан ряд новых пластификаторов – эфир ЛЗ-7, ди(бутилкарбитол)формаль, оксопласты, сульфозфиры и др. Синтез эфира ЛЗ-7 и оксопласта основан на использовании доступного сырья – различных фракций синтетических жирных кислот (СЖК), диэтиленгликоля и диоксановых спиртов (многоатомных отходов производства изопрена).

На основе СЖК фракции C_5 – C_9 и диэтиленгликоля получен сложноэфирный пластификатор эфир ЛЗ-7 [98, 99]. Выбор этого пластификатора основывался на изучении эффективности действия в резинах двух

рядов соединений (кислотных и спиртовых составляющих) (табл. 3.3). Один ряд составляли сложные эфиры диэтиленгликоля с СЖК разных фракций от C_5 – C_6 до C_{10} – C_{16} , другой ряд включал сложные эфиры СЖК фракции C_5 – C_9 , с многоатомными спиртами различного химического строения – бутандиолом-1,4, глицерином, триэтиленгликолем и т.д. Как видно из табл. 3.3, коэффициент морозостойкости резин уменьшается, если в применяемом пластификаторе увеличивается размер алкильного заместителя СЖК (до C_{10} – C_{16}) или вместо спиртов линейного строения используются спирты разветвленного строения – глицерин, пентаэритрит и т.д. Наилучший комплекс упруго-прочностных свойств и морозостойкости достигается у резин с эфиром диэтиленгликоля и СЖК фракции C_5 – C_9 (эфир ЛЗ-7). Резины на основе бутадиен-нитрильных, хлоропреновых и бутадиен-стирольных каучуков с этим пластификатором превосходят по морозостойкости аналогичные резины с ДБФ и приближаются к резинам с ДБС.

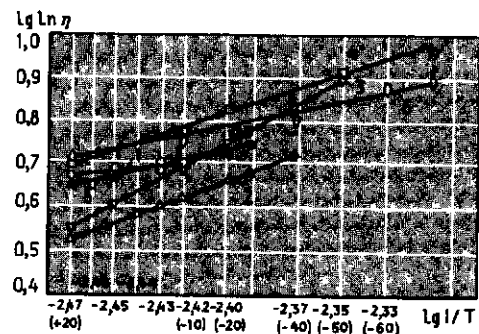
Важной особенностью пластификатора эфира ЛЗ-7 является небольшое по сравнению с другими сложноэфирными пластификаторами изменение его вязкости с температурой (рис. 3.1). Показано [98], что эффективность повышения морозостойкости резин на основе полярных каучуков при введении сложноэфирного пластификатора тем больше, чем меньше возрастает его вязкость с понижением температуры. Это согласуется с результатами испытания конкретных резин с эфиром ЛЗ-7, из которых следует, что по влиянию на морозостойкость резин

Таблица 3.3

Влияние фракционного состава синтетических жирных кислот (СЖК) и строения спирта на эффективность действия пластификаторов (30 масс. ч.)

Пластификатор	Исходное сырье для синтеза пластификатора	Коэффициенты морозостойкости резин при растяжении	СКН-26				Наирит Б	
			СЖК		спирт			
			при –25°C	при –35°C	при –25°C	при –35°C	при –25°C	при –35°C
1	C_5 – C_6	Диэтиленгликоль	0,73	0,42	0,58	0,43		
2	C_7 – C_9	То же	0,75	0,44	0,62	0,50		
3	C_5 – C_9	»	0,69	0,38	0,56	0,39		
4	C_5 – C_{13}	»	0,61	0,33	0,54	0,37		
5	C_5 – C_{16}	»	0,35	0,30	0,47	0,35		
6	C_{10} – C_{16}	»	0,17	0,07	0,20	0,10		
7	C_7 – C_9	Триэтиленгликоль	0,63	0,31	0,58	0,47		
8	То же	Бутандиол-1,4	0,73	0,41	0,58	0,45		
9	»	Глицерин	0,61	0,34	—	—		
10	»	Метриол	0,51	0,27	0,53	0,39		
11	»	Этриол	0,41	0,20	0,53	0,40		
12	»	Пентаэритрит	0,43	0,18	0,51	0,36		
Дибутилфталат	—	—	0,38	0,22	0,54	0,44		
Дибутилсебагинат	—	—	0,61	0,47	0,59	0,45		

Рис. 3.1.
Температурная зависимость вязкости для различных пластификаторов:
1 – ДБС; 2 – ДБФ; 3 – бутиловый эфир жирных кислот таллового масла; 4 – ДОС; 5 – эфир ЛЗ-7; 6 – ди(2-этилгексил)адипинат.



эфир ЛЗ-7 значительно превосходит ДБФ и приближается к ДБС. Учитывая положительное влияние эфира ЛЗ-7 и на другие свойства резин, включая морозостойкость, применение его оказывается предпочтительнее, чем ДБФ, а в некоторых случаях им можно заменять и ДБС (табл. 3.4). Достоинством эфира ЛЗ-7 является меньшая летучесть из резин при тепловом старении по сравнению с ДБФ и ДБС.

При использовании эфира ЛЗ-7 вместо ДБФ содержание пластификатора в резиновой смеси можно уменьшить в 1,5–2 раза. При использовании вместо ДБС содержание эфира ЛЗ-7 должно быть увеличено на 25–50% (табл. 3.4). При равновесовой замене ДБС на эфир ЛЗ-7 (особенно при содержании 20–30 масс. ч. пластификатора) резины с эфиром ЛЗ-7 имеют $T_{кр}$ примерно на 5–10 °С выше и несколько меньшие показатели коэффициента морозостойкости резин.

При содержании пластификатора в смеси не более 5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука ДБС можно заменить эфиром ЛЗ-7 в соотношении 1 : 1.

В настоящее время эфир ЛЗ-7 широко применяется в производстве РТИ вместо ДБФ и частично ДБС для изготовления рукавов и формовых изделий, в некоторых деталях железнодорожного транспорта (патрубки для тепловозов), клиновых ремнях и др.

Влияние пластификаторов (в масс. ч.) на свойства

Показатель	СКН-26 + СКН-18			
	ДБС 7,5	эфир 7,5	ЛЗ-7 11,25	норма по техно- логическому регламенту
Наименование резиновых изделий	Уплотнительные детали			
Пластичность по ГОСТ 415-75	0,18	0,21	0,24	—
Прочность при растяжении, МПа	13,3	12,6	11,0	Не менее 11,0
Относительное удлинение при разрыве, %	300	310	340	Не менее 150
Температура хрупкости, °С	– 34	– 32	– 35	Не выше – 32
Степень набухания в масле АМГ-10 (70 °С, 24 ч), %	—	—	—	—
Коэффициент теплового старения (70 °С, 6 сут) по относительному удлинению при разрыве	—	—	—	—

Еще больше, чем эфир ЛЗ-7, к свойствам ДБС приближается новый пластификатор МП-604 [а.с. 1014851, 1983 (СССР)], который создан на основе эфира ЛЗ-7 в комбинации с нефтяным ароматизованным маслом. Он более эффективен в отношении улучшения морозостойкости резин и имеет более низкую стоимость. Свойства резин с различными пластификаторами представлены в табл. 3.5.

Другими пластификаторами, полученными на основе СЖК, являются продукты под условным названием «оксопласты». Эти пластификаторы, так же как и эфир ЛЗ-7, получают на основе СЖК разных фракций, но для этерификации СЖК вместо диэтиленгликоля используются диоксановые спирты – многотоннажные отходы первой стадии производства изопрена [100]. Наиболее перспективным пластификатором является эфир СЖК фракции C_7-C_9 и диоксанового спирта – пластификатор оксопласт-8.

Сравнительное изучение оксопласта-8 и ДБФ в резинах на основе СКН и наирита в лабораторных и производственных условиях показало [101], что оксопласт-8 равноценен ДБФ и может быть использован в производстве РТИ (конвейерные ленты, клиновые ремни, рукава, техническая пластина и др.) в качестве равновесового заменителя ДБФ. Однако морозостойкость резин с оксопластом-8 несколько хуже, чем с эфиром ЛЗ-7. Кроме того, при тепловом старении оксопласт-8 быстрее улетучивается из резин [57, с. 32].

Для получения резин с высокой морозостойкостью (аналогичной той, которая достигается при использовании ДБС) разработан новый пластификатор – ди(бутилкарбитол)формаль (ДБКФ), который синтезируют конденсацией монобутилового эфира диэтиленгликоля (бутилкарбитола) с формальдегидом в присутствии кислого катализатора – n -толуолсульфокислоты [а.с. 477994, 1975 г. (СССР)]. Конечный продукт имеет следующее строение [102]:



ДБКФ представляет собой легкоподвижную жидкость с вязкостью

Таблица 3.4

резиновых смесей и резин

СКН-18				СКН-18 + наирит			
ДБС 20	эфир 20	ЛЗ-7 30	норма по техно- логическому регламенту	ДБС 20	эфир 20	ЛЗ-7 25	норма по техно- логическому регламенту
Автодетали				Рукава			
0,13	0,12	0,20	—	0,30	0,34	0,34	0,43
15,1	15,6	13,6	Не менее 12,0	11,8	12,5	10,9	10,7
210	212	220	Не менее 160	400	410	420	450
– 55	– 58	– 59	Не выше – 50	– 63	– 58	– 60	– 62
+ 7,05	+ 6,52	+ 3,94	– 1 – + 10	+ 12,05	+ 12,52	+ 15,0	–
0,92	0,80	0,89	Не менее 0,6	0,93	0,94	0,87	0,82

7–12 МПа · с при 20 °С, с температурой вспышки не ниже 175 °С и температурой застывания не ниже – 63 ÷ – 64 °С.

За рубежом пластификаторы подобного типа выпускают под названиями Реомол-БЦФ (фирма «Geigy», Великобритания), Тиокол ТП-90Б (фирма «Thiokol», США) и др. [103, с. 192].

ДБКФ хорошо совмещается с ненасыщенными каучуками – бутадиен-нитрильным, хлоропреновым, эпихлоргидриновым, бутадиен-стирольным и значительно хуже с этилен-пропиленовым и бутилкаучуком. В последнем случае при содержании в смеси более 20 масс. ч. ДБКФ происходит выпотевание пластификатора на поверхность резин.

По технологическим и пластозластическим характеристикам резиновые смеси на основе СКН-26 и наирита с ДБКФ, ДБС и Тиоколом ТП-90Б практически аналогичны [57, с. 32]. При серной вулканизации ДБКФ не влияет на процесс, а пероксидная вулканизация смесей, содержащих более 20 масс. ч. ДБКФ, замедляется. В связи с этим при составлении рецептуры резин с ДБКФ дозировка пероксида должна быть увеличена.

Таблица 3.5

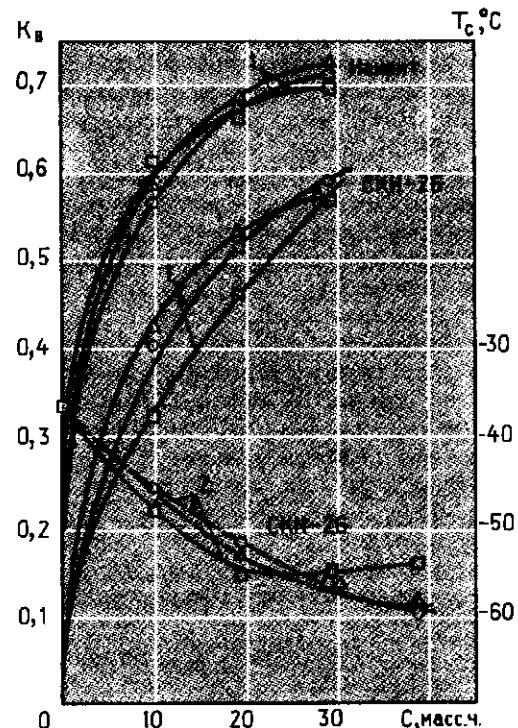
Влияние пластификаторов (в масс. ч.) на свойства наполненных резиновых смесей и резин на основе различных каучуков

Показатель	Каучук	ДБС		Эфир ЛЗ-7		МП-604	
		20	30	20	30	20	30
Вязкость, ед. по Муни	СКН-26М	41	30	39	28	42	31
	Наирит CP-50	37		35		38	
Напряжение при удлинении 300%, МПа	СКН-26М	4,1	3,4	4,2	3,0	4,9	3,8
	Наирит CP-50	9,2	6,0	8,9	5,7	9,0	5,9
Прочность при растяжении, МПа	СКН-26М	17,0	11,5	19,2	12,3	21,7	15,2
	Наирит CP-50	10,8	9,0	10,1	8,0	11,0	9,1
Относительное удлинение при разрыве, %	СКН-26М	730	797	670	720	740	770
	Наирит CP-50	557	690	530	580	610	660
Твердость по Шору А, усл. ед.	СКН-26М	47	41	52	45	47	42
	Наирит CP-50	40	33	44	37	39	31
Эластичность по отскоку, %	СКН-26М	42	45	40	41	40	44
	Наирит CP-50	43	48	41	43	43	47
Температура хрупкости, °С	СКН-26М	52	58	50	51	51	57
	Наирит CP-50	55	60	54	56	54	58
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при – 25 °С	СКН-26М	0,69	0,76	0,61	0,63	0,65	0,71
	Наирит CP-50	0,73	0,81	0,70	0,73	0,72	0,79
	СКН-26М	0,50	0,56	0,45	0,50	0,50	0,54
	Наирит CP-50	0,68	0,73	0,61	0,69	0,67	0,70
при – 35 °С	СКН-26М	0,24	0,39	0,18	0,30	0,20	0,32
	Наирит CP-50	0,43	0,59	0,32	0,46	0,41	0,50
Коэффициент теплового старения (100 °С, 3 сут)	СКН-26М	1,22	1,54	1,03	1,37	1,14	1,25
	Наирит CP-50	0,88	0,95	0,81	0,90	0,80	0,91
	СКН-26М	0,58	0,69	0,56	0,58	0,54	0,60
	Наирит CP-50	0,76	0,82	0,72	0,80	0,70	0,78

Рис. 3.2.

Зависимость низкотемпературных свойств резин от содержания пластификаторов ДБКФ (○), ДБС (□) и тиокола ТП-90Б (△):

1 – коэффициент морозостойкости по высокоэластическому восстановлению резин при – 35 °С; 2 – температура стеклования.



Летучие вещества из резин с ДБКФ выделяются медленнее, чем из резин с ДБС [104]. Основные физико-механические показатели резин с ДБКФ, ДБС и Тиоколом ТП-90Б довольно близки. Морозостойкость резин с ДБКФ выше, чем резин с ДБС. Так, температура стеклования смеси с ДБКФ монотонно снижается с увеличением содержания пластификатора. При применении ДБС этого не наблюдается (рис. 3.2). Предполагают [105], что в данном случае проявляется влияние разной температуры застывания пластификаторов (– 12 °С для ДБС и – 63 °С для ДБКФ). При большом содержании ДБС в смеси (более 30 масс. ч.) часть пластификатора, по-видимому, закристаллизовывается и не влияет на свойства резин при пониженных температурах. Поэтому применение ДБКФ в резинах на основе СКН и наирита, по сравнению с ДБС, является более предпочтительным также и в том случае, когда необходимо ввести в резиновую смесь большое количество пластификатора (до 30–40 масс. ч.) при сохранении высокой морозостойкости резин. Как и ДБС, ДБКФ несколько ускоряет кристаллизацию резин из кристаллизующихся каучуков.

В производстве резиновых изделий применяется комбинация пластификаторов ДБКФ и ДБС, суммарная концентрация которых в резиновой смеси достигает 60–70 масс. ч. Эта комбинация эффективна в том случае, когда резиновое изделие должно сочетать высокую морозостойкость и твердость, незначительное набухание в маслах и консистентных смазках и малое значение накопления остаточных деформаций сжатия. Такие требования предъявляются, например, к резинам на основе бутадиен-нитрильного каучука, применяющимся при изготовлении манжет автотормозов подвижного состава железных дорог и др. Было установлено [106], что для указанных резин ДБКФ можно применять в комбинации с ДБС вместо ДБС с некоторой корректировкой содержания ДБКФ.

Пластификатор ДБКФ может быть также использован [107] при создании резин с повышенной морозостойкостью (до -56°C) и малой газопроницаемостью на основе комбинации БК со СКЭПТ (70:30) с заменой 10–15 масс. ч. вазелинового масла 10–15 масс. ч. ДБКФ (табл. 3.6).

Пластификатор ДБКФ может быть успешно использован в качестве равновесового заменителя ДБС в рецептуре резиновых изделий для автомобилей, в рукавном производстве, в некоторых формовых изделиях, в деталях железнодорожного транспорта и др.

Таблица 3.6

Влияние пластификатора (15 масс. ч.) на свойства резиновых смесей и резин на основе БК + СКЭПТ (70:30)

Показатель	Без олигомерной добавки	ДБКФ	индустриальное масло И-8А
Вязкость, ед. по Муни, при 100°C (на 10 мин)	48	24	30
Прочность при растяжении, МПа	9,2	9,1	7,0
Относительное удлинение при разрыве, %	527	644	557
Остаточное удлинение, %	38	40	39
Сопротивление раздиру, кН/м	17	13	13
Твердость по Шору А, усл. ед.	54	46	50
Эластичность по отскоку, %	16	20	20
Температура хрупкости, $^{\circ}\text{C}$	-45	-56	-50
Коэффициент морозостойкости при растяжении образцов при -50°C	0,13	0,27	0,14
Коэффициент газопроницаемости $k \cdot 10^{-17}$, $\text{м}^2/\text{сПа}$	15,2	30,5	25,8

Таблица 3.7

Влияние химического строения сульфозфиров на морозостойкость вулканизатов (содержание пластификатора 20 масс. ч.)

№ пп	Сульфозфир	Коэффициенты морозостойкости по эластическому восстановлению			
		наирит		СКН-26	
		при -25°C	при -35°C	при -25°C	при -35°C
1	Изооктилфенилхлорбутансульфонат $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_8\text{H}_{17}$	0,68	0,20	0,46	0,05
2	Фенилпентадекансульфонат $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_5$	0,70	0,49	0,50	0,09
3	Изооктилфенилпентадекансульфонат $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_8\text{H}_{17}$	0,59	0,30	0,41	0,03
4	Изооктилфенилпентасульфенат $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_8\text{H}_{17}$	0,65	0,39	0,44	0,06
5	Без пластификатора	0,58	0,14	0,09	0,03

С целью расширения сырьевой базы в качестве пластификаторов для резин были испытаны эфиры алкилсульфоновых кислот, которые получают этерификацией алкилсульфохлоридов спиртами, фенолами или алкилфенолами [108].

Влияние сульфозфиров на морозостойкость резин показано в табл. 3.7 на примере стандартных резиновых смесей на основе СКН-26 и наирита [109]. Видно, что сульфозфиры заметно улучшают морозостойкость вулканизатов, и эффективность их действия зависит от химического строения. Наиболее эффективные сульфозфиры фенилпентадекансульфонат и изооктилфенилпентансульфонат оказывают несколько меньшее влияние на пластоэластические свойства вулканизатов, чем ДБКФ, однако прочностные свойства резин, особенно при большом содержании пластификаторов в смеси (40–70 масс. ч.), сохраняется на более высоком уровне [110]. Введение изооктилфенилпентансульфоната в рецептуру резин на основе комбинации СКН-26 и наирита для клиновых ремней и на основе наирита для формовых изделий показало, что по основным физико-механическим свойствам опытные резины практически не отличаются от контрольных резин с ДБКФ, за исключением температуры хрупкости, которая на $4\text{--}10^{\circ}\text{C}$ выше, и эластичности, которая на 7% ниже у резин с сульфозфиром. Резины с сульфозфиром имеют несколько лучшие масло- и бензостойкость, теплообразование и динамическую выносливость.

В табл. 3.8 приведены рекомендации по выбору пластификатора для придания резиновым смесям и резинам тех или иных свойств. Однако при применении выбранного пластификатора следует учитывать требование соответствия комплекса физико-механических свойств резин нормируемым показателям на данное резиновое изделие.

3.3. Насыщенные сложные олигоэфиры

Насыщенные олигоэфиры на основе различных алкиленгликолей и адипиновой кислоты (табл. 3.9) применяются в резинах в качестве малолетучих и маловывмывающихся в агрессивных средах пластификаторов. Они рекомендуются для резиновых смесей, предназначенных для высокотемпературной вулканизации (например, вулканизуемых литьем под давлением) или для получения агрессивностойких резин.

В табл. 3.9 перечислены насыщенные полиэфиры, выпускаемые промышленностью и применяемые в производстве полимеров. Из этих полиэфиров в резиновой промышленности в настоящее время используется лишь олигомер ПДЭА-4 – дибутиловый эфир олигодизтиленгликоль-адипината.

Олигогликольадипинаты (ОГА) оказывают не только пластифицирующее действие, но и являются активными технологическими добавками. Они способствуют снижению вязкости и улучшению шприцуемости и каландруемости резиновых смесей, уменьшают адгезию смесей к металлу и облегчают извлечение изделий из пресс-форм (рис. 3.3). В присутствии ОГА вязкость резиновых смесей уменьшается в большей степени, чем в присутствии эфирных пластификаторов с меньшей

Рекомендации по выбору пластификаторов

Условные обозначения: ДБКФ – ди(бутилкарбитол)формаль;
 НМПБ – жидкий низкомолекулярный полибутадиен;
 НПС – нефтёполимерная смола; СКД-0 – жидкий бутадиеновый каучук
 октофор В – алкилфеноламинная смола; 101К – алкилфенолоформальдегидная
 фритит – бутиловый эфир олеиновой кислоты;
 АСМГ – асфальтено-смолистый

Каучук	Улучшение совместимости с каучуком	Улучшение процессов переработки резиновых смесей, снижение вязкости и др.	Улучшение диспергирования наполнителей в резиновых смесях	Улучшение шприцевания, каландрования, каркаемости
Натуральный	Парафино-нафтеновые и ароматизованные нефтяные масла (стабилоил-18, нафтопласт, стабилпласт-62, ПН-6 и др.), низкомолекулярный ПЭ	Нефтяные масла (стабилоил-18, стабилпласт-62, ПН-6, ренацит 1У*)	Стеариновая кислота, СЖК фракции $C_{17}-C_{21}$ (очищенные)	Рубракс, АСМГ
Изопреновый	Стабилоил-18, стабилпласт-62 и др.	Стабилоил-18, стабилпласт-62, ПН-6, эмульфин	Канифоль, стеариновая кислота, эмульфин	Рубракс, АСМГ, эмульфин
Бутадиен-нитрильный	Простые и сложные эфиры, галогенсодержащие соединения, нефтяные масла (ПН-6)	НМПБ, рубракс, АСМГ, низкомолекулярный ПЭ, эмульфин	Стеариновая кислота, СЖК фракции $C_{17}-C_{21}$ (очищенные), эмульфин, рубракс, АСМГ	Рубракс, АСМГ, эмульфин, ИКС, НПС
Хлорпреновый	Нафтенароматические масла (ПН-6), нафтопласт и др., хлорированные углеводороды, простые и сложные эфиры	ИКС, СТИС, НПС, низкомолекулярный ПЭ, масло ПН-6 и др.	Стеариновая кислота, СЖК фракции $C_{17}-C_{21}$ (очищенные), канифоль, ИКС, масло ПН-6	Рубракс, АСМГ, ИКС, НПС

* Пластификаторы и мягчители, применяемые за рубежом.

для резин на основе различных каучуков

ХП-333 – жидкий хлорпарафин с содержанием хлора 24%;
 ИКС – инден-кумароновая смола; СТИС – стирольно-инденовая смола;
 с молекулярной массой 2000; эмульфин (марки К и КС);
 смола; пластификатор МП-604 – смесь эфира ЛЗ-7 с нефтяным маслом;
 полиэфир ПДЭА-4 – либутиловый эфир полиэтиленгликолядипината;
 мягчитель, гранулированный

Повышение клейкости и улучшение адгезионных свойств резиновых смесей	Устранение прилипания резиновых смесей к рабочей поверхности оборудования	Сохранение высокой прочности и сопротивления раздиру	Повышение эластичности и морозостойкости	Улучшение теплостойкости
Окисленная канифольная смола, канифоль, НПС	Стеариновая кислота, низкомолекулярный ПЭ, парафиновый микрокристаллический воск	Рубракс, АСМГ, ИКС, СТИС, НПС	Себацинаты (ДБС, ДОС), фталаты (ДБФ, ДОФ), адипинаты (эфир ЛЗ-7, ДБКФ)	Стабилоил-18, стабилпласт-62, высокоароматизованные масла не рекомендуются
Канифоль, ИКС, СТИС, НПС, смола октофор В, окисленная канифольная смола	Парафин, низкомолекулярный ПЭ, высокостирольные смолы, парафинонафтеновые масла, стеариновая кислота, эмульфин	Масло ПН-6 и др., рубракс, АСМГ, ИКС, СТИС, НПС	Себацинаты, фталаты, эфир ЛЗ-7, ДБКФ	Рубракс, АСМГ
ИКС, СТИС, НПС, канифоль, октофор В, 101К, окисленная канифольная смола, ярезин	Эмульфин Не рекомендуется вводить много смол, эфиров и масел	Высокоароматизованные нефтяные масла (ПН-6 и др.), рубракс, АСМГ, ИКС, СТИС, НПС	Себацинаты, фталаты, ДБКФ, эфир ЛЗ-7, адипинаты, фосфаты, рипинолаты*, ХП-333, МП-604	Рубракс, АСМГ, ИКС, СТИС, полиэфиры типа гексаплак РРА, РРЛ*, нафтолен*, жидкий СКН, полиэфир ПДЭА-4
Канифоль, ИКС, НПС, СТИС, смола октофор В, смола 101К, канифоль, ярезин, окисленная канифольная смола	Стеариновая кислота, парафиновый воск (микрокристаллический), стеараты цинка, эмульфин	Рубракс, АСМГ, ИКС, СТИС, НПС	Себацинаты, фталаты, адипинаты, фритит, эфир ЛЗ-7, ХП-333, ДБКФ, МП-604	Полиэфиры* типа геркафлекс-600*, сульфиды*, рубракс, АСМГ, ИКС, НПС, полиэфир ПДЭА-4

Каучук	Улучшение совместимости с каучуком	Улучшение процессов переработки резиновых смесей, снижение вязкости и др.	Улучшение диспергирования наполнителей в резиновых смесях	Улучшение шприцевания, каландрования, каркасности	Повышение клейкости и улучшение адгезионных свойств резиновых смесей	Устранение прилипания резиновых смесей к рабочей поверхности оборудования	Сохранение высокой прочности и сопротивления раздиру	Повышение эластичности и морозостойкости	Улучшение теплостойкости
Бутадиеновый	Нафтенно-ароматические масла (ПН-6 и др.), НМПБ	Стабилоил-18, стабил-пласт-62, ПН-6, НМПБ	Масло ПН-6, стабил-пласт-62, рубракс, АСМГ	Рубракс, АСМГ, высокоэтильные смолы	Канифоль, ИКС, СТИС, НПС, смола октофор В, окисленная канифольная смола	Стеариновая кислота	Масло ПН-6, рубракс, АСМГ	Стабилоил-18, стабил-пласт-62 (для повышения эластичности), эфир ЛЗ-7, фталаты (для повышения морозостойкости)	Рубракс, АСМГ
Бутадиен-стирольный	Нафтенно-ароматические масла (ПН-6 и др.), парафино-нафтенные масла (нафтопласт)	Масла ПН-6 и др., СКД-0, ИКС, СТИС, эмульфин	Стеариновая кислота, СЖК фракции C ₁₇ -C ₂₁ (очищенные), эмульфин, рубракс, АСМГ, масла ПН-6 и др.	Рубракс, АСМГ, эмульфин, ИКС, СТИС, СКД-0	Окисленная канифоль, ИКС, СТИС, НПС, канифоль, фенолоформальдегидные смолы (амберол ST-137*), яррезин, смола SP-1047*, смолы октофор В и 101К	Стеариновая кислота, низкомолекулярный ПЭ, эмульфин	Рубракс, АСМГ, масло ПН-6	Фталаты, фосфаты, адипинаты, эфир ЛЗ-7, ХП-333, ДБКФ, МП-604	Рубракс, АСМГ, ИКС, СТИС, СКД-0, канифоль
Бутилкаучук	Парафино-нафтенные масла, парафин	Стабилоил-18, стабил-пласт-62, парафин, низкомолекулярный ПЭ	Стеариновая кислота, НПС	Низкомолекулярный ПЭ	ИКС, СТИС, НПС, фенолоформальдегидные (амберол ST-137*, кенфлекс*), яррезин, октофор В	Парафин, низкомолекулярный ПЭ, стеариновая кислота, стеараты цинка	ИКС, СТИС, НПС	Фталаты, себагинаты, ДБКФ, трихлордифенил*, стабил-пласт-18 (для улучшения эластичности)	ИКС, СТИС, НПС, полиэфир*
Этилен-пропиленовый	Парафино-нафтенные масла, алкилбензолное масло ВА-8	Стабилоил-18, стабил-пласт-62, масло ВА-8, полиэтиленгликоль (ПЭГ-115), эмульфин	Стеариновая кислота, эмульфин	Рубракс, АСМГ, эмульфин	НМПБ, фенолоформальдегидные смолы (дурез-22890*, SP-1047*, эфиры канифоли*, смолы октофор В и 101К	Эмульфин	Рубракс, АСМГ	Фталаты, себагинаты, ДБКФ	Рубракс, АСМГ

молекулярной массой – типа ДБФ. Полярные олигомеры с концевыми гидроксильными группами более эффективны, чем полярные олигомеры с алкильными концевыми группами (ОГА, этерифицированные одноатомными спиртами), которые по влиянию на вязкость композиции приближаются к ДБФ.

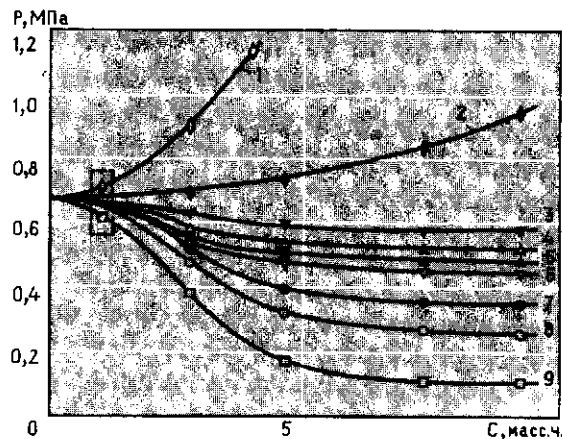
Более полярные гидроксилсодержащие ОГА сильнее уменьшают и адгезию резиновых смесей к металлу. Заметное снижение прилипания

к металлу резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука наблюдается при введении 3–5 масс. ч. гидроксилсодержащих ОГА и 10–15 масс. ч. его этерифицированных производных. Полученные данные показывают, что более эффективными технологическими добавками оказываются менее совместимые с каучуком гидроксилсодержащие ОГА, образующие в эластической среде ассоциаты молекул олигомера. ОГА лучше совмещаются с полярными каучуками (бутадиен-ни-

Рис. 3.3.

Зависимость усилия сдвига с пресс-форм вулканизаторов на основе СКН-26М от содержания модифицирующих добавок:

1-ОЭА Д20/50; 2-СКН-1; 3-ДБФ; 4-ПДЭА-4; 5-стеарин; 6-парафин; 7-НМПЭ; 8 П-6; 9-ПДА-800.



трильные и фторкаучуки, полихлоропрен), чем с неполярными. В случае неполярных каучуков совместимость ухудшается при переходе от бутадиен-стирольных к этилен-пропиленовым и, особенно, изопреновым каучукам. Так, степень набухания (20 °С, 30 сут) олигомеров ПДА-800 и ПДЭА-4 в СКН-26 составляет 34 и 56%, а в СКН-3 соответственно 3 и 7% [111]. Установленные закономерности характерны для композиций с ОГА на основе большинства каучуков. Однако в композициях на основе фторкаучуков, прежде всего СКФ-32, происходит повышение вязкости при малых дозировках этерифицированного ОГА [112]. При переходе к гидроксилсодержащему ОГА эффект аномального повышения вязкости не наблюдается. Это подтверждается данными о влиянии типа и дозировки олигомеров на скорость шприцевания резиновых смесей на основе СКФ-32 (табл. 3.10).

Видно, что аномальное повышение вязкости (уменьшение скорости шприцевания) композиции происходит при использовании не только этерифицированных ОГА, но также олигоэфиракрилата и дибутилфталата. Можно полагать поэтому, что наблюдаемое явление подчиняется тем же закономерностям, которые описаны для композиции каучук-ли-

нейный олигоэфиракрилат, и объясняются в общем более полным вовлечением материала в процесс течения без существенного разрушения флуктуационной сетки зацеплений в результате ускорения релаксации напряжений деформируемой композиции в присутствии олигомерного пластификатора.

ОГА влияют на вулканизацию диеновых каучуков ускорительно-серными системами в целом так же, как и другие пластификаторы (табл. 3.11). Вместе с тем, в композициях с 3–10 масс. ч. гидроксилсодержащих ОГА (ПДА-800, П-9) наблюдается [111, 113] некоторое повышение скорости и степени вулканизации. Установлено, что ОГА при вулканизации не реагируют с серой или каучуком, поэтому ускорение вулканизации объясняют воздействием гидроксилсодержащих ОГА на коллоидно-химические факторы процесса.

Резины из композиций каучук-ОГА превосходят резины с эфирными и углеводородными пластификаторами по прочностным показателям, сопротивлению истиранию и старению. Важным преимуществом резин с ОГА является меньшая экстракция пластификатора в топливе и других агрессивных средах (табл. 3.11) и меньшее улетучивание ОГА при повышенных температурах. Поэтому, если вначале морозостойкость резин с ДБФ или ДБС выше, чем у резин с ОГА, то уже после небольшой выдержки в топливе или другой агрессивной среде резины с ОГА оказываются более морозостойкими. Для повышения морозо- и теплостойкости резин, а также стойкости к агрессивным средам предложено использовать комбинации ОГА и ДБС, например комбинации ППА-4:ДБС или ПДА-800:ДБС в соотношении 2:1 [а.с. 759553, 1978 г. (СССР)]. Этерифицированные ОГА позволяют улучшить динамическую выносливость при многократном сжатии резин на основе фторкаучуков.

Недостатком резин на основе комбинации каучук-ОГА являются пониженные адгезия и прочность крепления к металлу с помощью клеев. Если для резин на основе СКН-26М прочность крепления к металлу клеем типа хемосил при введении 15 масс. ч. ДБФ уменьшается на 10%, то при введении такого же количества ПДЭА-4 и ПДА-800-со-

Таблица 3.9

Характеристика насыщенных полиэфиров, перспективных для применения в каучук-олигомерных композициях

Полиэфир

Диоксиолигоэтиленгликольадипинат (П-6)
Диоксиолигодиэтиленгликольадипинат (ПДА-800)
Диоксиолигодиэтиленгликольадипинат (П-9)
Дибутиловый эфир олигодиэтиленгликольадипината (ПДЭА-4)
Диоксиолигодибутиленгликольадипинат (П-6БА)
Дибутиловый эфир олигопропиленгликольадипината (ППА-4)
Дибутиловый эфир олигопропиленгликольадипината (ППА-7)

Формула

Молекулярная масса
Кислотное число, мг КОН/г
Содержание ОН-групп, %

$\text{H}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1200	0,8	1,9
$\text{H}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	800	0,8	4,3
$\text{H}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1600	0,8	2,2
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n\text{OC}_4\text{H}_9$	800	2,0	0,3
$\text{H}[(\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CO})_n(\text{CH}_2)_4\text{OH}]$	900	1,0	1,7
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}[\text{OCH}_2\text{CHCH}_3\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n\text{OC}_4\text{H}_9$	800	1,8	0,3
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}[\text{OCH}_2\text{CHCH}_3\text{OSO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n\text{OC}_4\text{H}_9$	1300	2,9	0,33

Таблица 3.10

Влияние содержания олигомера на скорость шприцевания резиновых смесей на основе СКФ-32

Олигомер	Скорость шприцевания, м/мин			
	содержание олигомера, масс. ч.			
	без добавки	5	10	15
Дибутилфталат	1,8	0,7	1,0	1,9
Олигоэфиракрилат Д 20/50	,8	0,7	0,9	1,8
Олигогликольадипинат				
этерифицированный ПДЭА-4	1,8	1,1	1,4	2,0
гидроксилсодержащий ПДА-800	1,8	2,0	3,6	3,9
гидроксилсодержащий П-6	1,8	2,4	3,1	4,8
Олигодиеп СКН-18-1	1,8	1,8	2,1	2,6

ответственно на 16,5 и 68%. Для резин на основе НК с 15 масс. ч. олигомера это уменьшение составляет 9,6, 17,8 и 15% соответственно.

Резиновые смеси с ОГА применяются при производстве большого числа формовых (прежде всего получаемых литьем под давлением) и неформовых автомобильных деталей. Смеси отличаются хорошей технологичностью и повышенной скоростью вулканизации, а резиновые изделия характеризуются высокой эксплуатационной надежностью при работе в условиях циклических нагрузок, бензомасляных сред и высоких частот вращения.

Таблица 3.11

Свойства резиновых смесей и резин на основе композиций СКН-26 с олигоэфирами

Показатель	
Вязкость, ед. по Муни, при 120°C	
Пластичность по Уоллесу	
Время до начала подвулканизации по Муни при 120°C, мин	
Прочность при растяжении, МПа	
Относительное удлинение при разрыве, %	
Твердость по Шору А, усл. ед.	
Коэффициент теплового старения (100°C, 72 ч) по относительному удлинению при разрыве	
Накопление остаточной деформации при старении (100°C, 72 ч), %	
Содержание экстрагируемой фракции (в %) после обработки	
в смеси бензин-бензол (20°C, 24 ч)	
в смеси бензин-бензол (20°C, 120 ч)	
Степень набухания, %	
в масле АС-8 (100°C, 72 ч), %	

3.4. Насыщенные простые полиэфиры

Олигооксиалкиленгликоли, прежде всего олигооксиэтиленгликоли и олигооксипропиленгликоли разной молекулярной массы, широко используются для получения смазочных, умягчителей и антистатических агентов в текстильной промышленности, связующих в фармацевтической промышленности, полиуретанов, поверхностно-активных веществ и т.д. [114].

В резиновой промышленности применение олигооксиалкиленгликолей только начинается. Так, олигомер ПЭГ-115 используется в резинах для автомобильных уплотнительных деталей на основе этилен-пропиленового каучука. В его присутствии облегчается переработка резиновых смесей литьем под давлением и уменьшается выпадение продуктов разложения пероксидов из резин. Быстро возрастает применение для производства монолитных и пористых резин различных олигооксиэтиленгликолей с меньшей молекулярной массой, которые одновременно являются технологическими добавками, поверхностно-активными веществами и модификаторами свойств резин. Ассортимент олигооксиэтиленгликолей (ОЭГ), перспективных для применения в резиновой промышленности, приведен в табл. 3.12.

ОЭГ с молекулярной массой менее 1500 представляют собой вазелиноподобные жидкости, а более высокомолекулярные продукты являются кристаллическими веществами.

По своему строению ОЭГ близки к олигогликольадипинатам, рассмотренным в предыдущем разделе. Оба типа олигомеров содержат в цепи эфирные и концевые гидроксильные группы. Однако в ОЭГ содержатся не сложноэфирные, а простые эфирные группы. Они менее полярны и молекулы ОЭГ характеризуются большей дифильностью (разностью в полярности концевых ОН-групп и основной цепи)

Содержание олигомеров (ПДА-800/ПДЭА-4/ДБФ), масс. ч.

без добавки	5	15	30
86	59/63/70	27/35/45	7/18/25
62	54/52/52	39/40/35	26/22/20
35	30/36/36	39/43/45	42/45/45
28,5	29,0/22,8/22,0	25,4/20,3/19,5	10,5/18,2/11,5
650	590/675/680	620/730/780	540/755/825
70	70/68/68	68/64/58	60/54/50
0,45	0,45/0,45/0,43	0,45/0,43/0,34	0,40/0,40/0,32
32	29/32/33	31/30/37	33/37/46
—	1,4/0,7/4,7	6,0/1,7/6,6	9,0/4,2/17,0
—	1,6/1,0/5,9	8,0/5,9/10,5	16,0/7,1/20,0
1,1	1,2/1,4/— 1,0	1,6/1,9/— 3,6	3,8/4,3/— 12

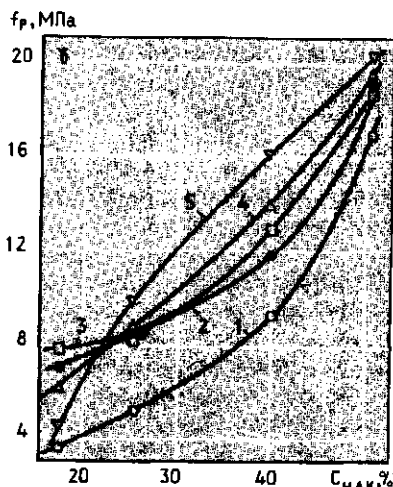
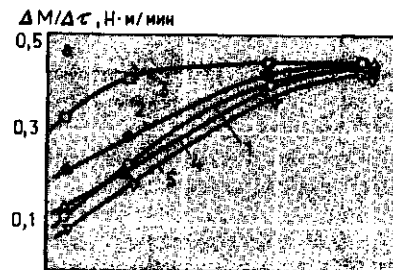


Рис. 3.4. Зависимость скорости вулканизации $\Delta M/\Delta t$ резиновых смесей (а) и прочности при растяжении вулканизатов (б) на основе бутадиен-нитрильных каучуков с различным содержанием звеньев акрилонитрила от содержания ПЭГ-13 и ПЭГ-115: 1—без ПЭГ; 2—0,5 масс. ч. ПЭГ-13; 3—2,5 масс. ч. ПЭГ-13; 4—2,5 масс. ч. ПЭГ-115; 5—5,0 масс. ч. ПЭГ-115.

и соответственно более выраженными поверхностно-активными свойствами. Эффективность ОЭГ как ПАВ в резиновых смесях зависит от молекулярной массы олигомера и полярности каучука [14]. Чем ниже полярность каучука и меньше молекулярная масса ОЭГ, тем сильнее проявляется его действие в резиновой смеси как ПАВ.

Этот вывод сделан, в частности, на основании изучения вулканизации ряда бутадиен-нитрильных каучуков, различающихся по полярности, ускорительно-серными системами в присутствии ОЭГ. В резиновых смесях на основе менее полярных каучуков СКН-18 и СКН-26 при введении ПЭГ-13 скорость вулканизации заметно возрастает, а в присутствии ПЭГ-115 не изменяется. В резиновых смесях на основе более полярных СКН-40 и СКН-50 при введении как ПЭГ-13, так и ПЭГ-115 ускорения вулканизации не наблюдается (рис. 3.4). В менее полярных каучуках ОЭГ уже при небольшом содержании в смеси образуют ми-

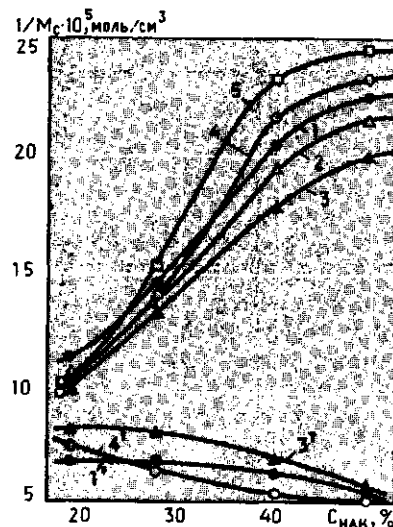


Рис. 3.5. Зависимость содержания прочных (I' , $3'$, $4'$) и «слабых» (I , 2 , 3 , 4 , 5) связей в вулканизатах бутадиен-нитрильных каучуков с различным содержанием звеньев нитрила акриловой кислоты от содержания ПЭГ-13 и ПЭГ-115: I, I' —без ОЭГ; 2—0,5 масс. ч. ПЭГ-13; 3, $3'$ —2,5 масс. ч. ПЭГ-13; 4, $4'$ —2,5 масс. ч. ПЭГ-115; 5—5 масс. ч. ПЭГ-115.

целлы, которые ускоряют гетерогенную серную вулканизацию эластомеров. С увеличением молекулярной массы ОЭГ его поверхностно-активные свойства ухудшаются (уменьшается концентрация полярных концевых групп в молекуле) и он меньше влияет на скорость вулканизации. В более полярных каучуках улучшается растворимость ОЭГ, вследствие чего уменьшается склонность к ассоциации и мицеллообразованию и соответственно его влияние на скорость вулканизации.

В резинах на основе полярных (бутадиен-нитрильных) каучуков в присутствии ОЭГ обнаружен специфический эффект повышения прочности, проявляющийся сильнее в более полярных каучуках и при использовании ОЭГ с более высокой молекулярной массой (см. рис. 3.4). Это объясняется образованием прочных межмолекулярных связей между эфирными группами ОЭГ и нитрильными группами каучука. Если молекулярная масса олигомера сравнительно невелика, а его содержание в композиции высоко, то межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами каучука уменьшается и происходит эластификация системы. При уменьшении дозировки олигомера или увеличении его молекулярной массы эфирные группы одной молекулы ОЭГ взаимодействуют с нитрильными группами разных молекул каучука. При этом образуются своеобразные адсорбционные поперечные связи, относящиеся к «слабым» вулканизационным связям [8]. Число таких связей, определяемых по разности между квазиравновесным модулем упругости при сжатии ненабухших и набухших в m -ксилоле образцов, как следует из рис. 3.5, действительно возрастает при увеличении молекулярной

Таблица 3.12

Характеристики олигоэтиленгликолей, перспективных для каучук-олигомерных композиций

Марка	Молекулярная масса	Степень полидисперсности M_w/M_n	Гидроксильное число, мг КОН/г	$T_{пл}$, °C
ПЭГ-9	400	1,05	260–290	14–16
ПЭГ-13	600	1,05	178–204	18–20
ПЭГ-35	1550 ± 100	1,1	70–76	34–38
ПЭГ-68	3000 ± 100	1,1	34–39	47–50
ПЭГ-115	5000 ± 100	1,1–1,2	23–25	48–53

Примечание. Содержание примесей в ПЭГ составляет 1%.

Таблица 3.13

Влияние содержания олигоэтиленгликоля (в масс. ч.) на температуру стеклования серных вулканизатов бутадиен-нитрильного каучука

Композиция	Температура стеклования, °C			
	без добавки	0,5	1,0	2,5
СКН-18 + ПЭГ-13	–49	–47	–49	–57
СКН-18 + ПЭГ-115	–49	–44,5	–47	–47
СКН-40М + ПЭГ-13	–22	–16,5	–21	–26,5
СКН-40М + ПЭГ-115	–22	–15,5	–16	–16

массы ОЭГ и содержания нитрильных групп в макромолекулах каучука. С таким объяснением согласуются и результаты [14] определения температуры стеклования серных вулканизатов из композиции БНК–ОЭГ (табл. 3.13).

В невулканизованных композициях введение ПЭГ-13 (до 1 масс. ч.) или ПЭГ-115 (во всем изученном интервале концентраций до 7,5 масс. ч.) приводит к увеличению их вязкости, которое можно объяснить повышением плотности флуктуационной сетки вследствие образования дополнительных межмолекулярных связей каучук–ОЭГ–каучук. В композициях на основе неполярных каучуков этот эффект не обнаруживается [115]. Однако его проявление, очевидно, может наблюдаться в самых

Таблица 3.14

Свойства резин, получаемых вулканизацией серой и ускорителями с различными активаторами

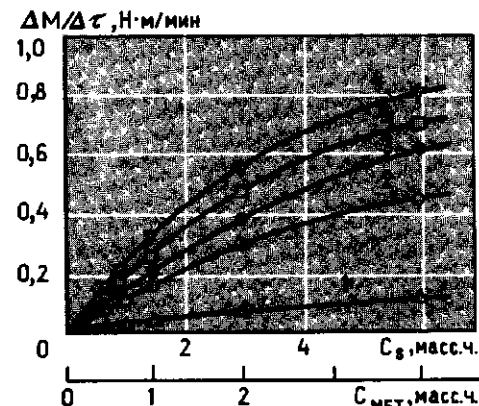
Активаторы вулканизации	Оптимальное время вулканизации при 150 °С, мин	Прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
		исходная	после старения (100 °С, 5 сут)	исходное	после старения (100 °С, 5 сут)
Резина на основе СКМС-30 АРКМ-15, наполненная 50 масс. ч. мела и 70 масс. ч. технического углерода ПМ-15					
ZnO (5 масс. ч.) + стеариновая кислота (1 масс. ч.)	30	6,6	7,9	390	145
MgO (10 масс. ч.) + ПЭГ-9 (2,5 масс. ч.)	30	5,8	6,7	320	180
CaSiO ₃ (10 масс. ч.) + ПЭГ-9 (2,5 масс. ч.)	30	6,0	7,1	340	170
Резина на основе СКН-18, наполненная 115 масс. ч. технического углерода ПМ-15					
ZnO (5 масс. ч.) + стеариновая кислота (1 масс. ч.)	20	13,3	17,2	280	80
CaCO ₃ (10 масс. ч.) + ПЭГ-9 (2,5 масс. ч.)	30	12,3	14,3	340	70
CaSiO ₃ (10 масс. ч.) + ПЭГ-9 (2,5 масс. ч.)	20	13,7	15,9	270	90
Резина на основе СКН-26, наполненная 40 масс. ч. технического углерода ПМ-75					
ZnO (5 масс. ч.) + стеариновая кислота (1 масс. ч.)	25	17,3	14,6	515	175
CaCO ₃ (10 масс. ч.) + ПЭГ-9 (2,5 масс. ч.)	45	11,7	9,7	640	160
CaSiO ₃ (10 масс. ч.) + ПЭГ-9 (2,5 масс. ч.)	25	17,3	14,8	520	180

разных по составу композициях полярного каучука и полярного олигомера.

Характерной особенностью композиций бутадиен-нитрильных и бутадиен-стирольных каучуков и ОЭГ является их способность вулканизоваться серой и ускорителями серной вулканизации в присутствии солей

Рис. 3.6. Зависимость скорости вулканизации при 150 °С (по реометрическим данным) от содержания серы, ускорителя и активатора в ненаполненной резиновой смеси на основе СКН-26:

1 – без активаторов; 2 – 2 масс. ч. ПЭГ-9; 3 – 10 масс. ч. CaSiO₃; 4 – 10 масс. ч. CaSiO₃ + 2 масс. ч. ПЭГ-9; 5 – 5 масс. ч. ZnO + 1 масс. ч. стеариновой кислоты.



и оксидов щелочно-земельных металлов (карбоната и силиката кальция, гидроксидов и оксидов кальция и магния) вместо оксида цинка [82, препринт А-93]. При этом активирующая система силикат кальция – ПЭГ-9 обеспечивает даже более высокую скорость ускорительно-серной вулканизации, чем смесь оксида цинка и стеариновой кислоты (рис. 3.6). Полагают, что в результате координационного связывания ионов Ca²⁺ по эфирным группам ОЭГ становится катализатором межфазного переноса, который способствует повышению скорости и эффективности гетерогенной ускорительно-серной вулканизации [82, препринт А-93]. Получаемые резины по скорости вулканизации и комплексу свойств не уступают резинам с оксидом цинка и стеариновой кислотой (табл. 3.14). Поэтому этот путь ускорения серной вулканизации представляется перспективным для понижения содержания дефицитного оксида цинка в рецептуре резин.

Фактически известные методы вулканизации в той или иной мере представляют собой разновидности межфазного катализа. В состав вулканизирующих систем наряду с агентами вулканизации входят оксиды или гидроксиды щелочноземельных и комплексобразующих металлов в комбинации с добавками типа стеариновой кислоты, ОЭГ, органических четвертичных аммониевых солей, ди- и полиолов, которые с той или иной эффективностью выполняют функции катализатора межфазного переноса.

Метод межфазного катализа позволяет активировать практически все известные типы химических реакций, протекающих при вулканизации. Активаторы межфазного переноса сохраняют эффективность при использовании технических (содержащих примеси) каучуков и агентов вулканизации, они не боятся присутствия влаги. В последнее время показана эффективность метода межфазного катализа при модификации каучука дигалогенкарбенами, вулканизации фторкаучуков бисфенолами и получении высококачественного регенерата путем избирательного разрушения полисульфидных поперечных связей [см. 82, препринт А-93].

Композиции с олигомерными ненасыщенными полиэфирами

Для получения каучук-олигомерных композиций с реакционноспособными олигомерами используют в основном олигоэфиракрилаты и олигоэфирмалеинаты. Общим признаком олигоэфиракрилатов является наличие на концах молекулы или в регулярно расположенных боковых ответвлениях остатков акриловой (метакриловой) кислоты.

В зависимости от строения основной цепи олигомера, наличия в его молекулах сложноэфирных ($-\text{OCO}-$), карбонатных ($-\text{OSCOO}-$), уретановых ($-\text{NHCOO}-$), амидных ($-\text{CONH}_2$), фосфатных ($-\text{OPOO}-$) или простых эфирных групп ($-\text{COC}-$) акриловые олигомеры подразделяют на олигоэфиракрилаты, олигокарбонатакрилаты, олигоуретанакрилаты и т. д. [31, 116]. Кроме того, к этому классу соединений обычно относят различные производные акриловой и метакриловой кислот (соли, амиды, аминоэфиры), органические соединения с винильными и аллильными связями (комплексные соединения винилпиридинов, дивинилбензол, диаллилфталат, триаллилизоцианурат) и т. п. Малеиновые олигомеры разделяют на олигоэфирфумараты и олигоэфирмалеинаты.

Закономерности физико-химических процессов, протекающих при получении резин с полимеризационноспособными акриловыми соединениями, структура и специфический комплекс свойств резин рассмотрены в гл. 1. Общим для этих процессов является образование микрочастиц привитого полимера неопределенного соединения, а улучшенные свойства резин обусловлены эффектом усиления дисперсными частицами — полифункциональными узлами сетки [8, 17]. Свойства полученных резин зависят от строения и размера частиц дисперсной фазы, числа межфазных химических связей и степени сшивания эластической среды, а также молекулярного строения эластомера.

Ниже описаны основные классы полимеризационноспособных соединений, представляющие интерес для практического использования в резинотехнической промышленности, а также свойства каучук-олигомерных композиций с этими соединениями.

4.1. Олигомерные производные акриловой и метакриловой кислот

Олигоэфиракрилаты (ОЭА) и их аналоги в промышленности синтезируют методом конденсационной теломеризации, разработанным А. А. Берлиным [31, 116]. При этом получают смесь олигомер-гомологов с относительно узким молекулярно-массовым распределением. Физико-химические константы, характеризующие выпускаемые в настоящее время в Советском Союзе олигоэфиракрилаты (табл. 4.1), отвечают средней формуле олигомера, содержащего гомологи, которые различаются

на одно-четыре звена. В табл. 4.2 приведены основные характеристики неопределенных соединений, рекомендуемых для использования в смеси с ОЭА.

Исходным сырьем для получения ОЭА являются гидроксилсодержащие соединения (гликоли или многоатомные спирты), насыщенные алифатические или ароматические двухосновные кислоты и α , β -ненасыщенные кислоты акрилового ряда. Полученные ОЭА содержат алифатический, жирноароматический или ароматический олигомерный блок и имеют линейное (тетрафункциональные) или разветвленное (поли-

Таблица 4.1

Основные характеристики олигоэфиракрилатов

Олигоэфиракрилат	Средне- числовая молеку- лярная масса	Плот- ность при 20°C, кг/м ³	Кислот- ное чис- ло, мг КОН/г	Эфир- ное чис- ло, мг КОН/г	Функци- ональ- ность	Кинемати- ческая вяз- кость (при 20°C) $\gamma \cdot 10^6$, м ² /с
Три(оксипропил)- α , ω -ди- метакрилат (ТГМ-3)	286	1092	1,6	384,0	4	10–30
α , ω -Диметакрилат(бис- этиленгликольфталат) (МГФ-1)	390	1165	0,6	500,0	4	20–60
α , ω -Диметакрилат(бис- диэтиленгликольфталат) (МДФ-1)	492	1165		466,0	4	40–80
α , ω -Диметакрилат(бис- триэтиленгликольфталат) (МГФ-9)	566	1165	0,6	391,8	4	100–150
α , ω -Диметакрил-(1,3- бисглицерин)-2-фталат (ТМГФ-11)	586	1180	5,6	549,0	8	1,815 мПа·с
α , ω -Триметакрил(бис- пентаэритрит)адипинат (n = 1) (7-1)	790	1183	2,1	504,4	12	11 мПа·с
α , ω -Триметакрилпента- эритрит- ω -метакрил(ди- метакрилпентаэритрит)- адипинат (n = 2) (7-20)	1172	1220	2,5	579,2	16	19 мПа·с
α , ω -Триметакрил(бис- пентаэритрит)себацинат (7-10)	847	1157	2,7	475,1	12	—
α , ω -Диметакрил-(1,3)бис- глицерин-2-себацинат (ТМГС-11)	644	1181	3,4	348	8	—
α , ω -Диметакрилатполи- этиленгликоль (ТГМ-13)	726	—	0,54	154,8	4	80–100
Смесь олигоэфиракрила- тов 7-1 и МДФ-1 в мас- совом соотношении 65 : 35 (Д-35)	686	11767	10	—	—	240–270
Смесь олигоэфиракрила- тов 7-20 и МДФ-1 в массовом соотношении 50 : 50 (Д 20/50) 30 : 70 (Д 20/70)	832	11920	10	—	—	1000–1200

функциональные) строение. Большинство ОЭА представляют собой слабоокрашенные, прозрачные нелетучие жидкости различной вязкости и являются нетоксичными веществами.

Анализ результатов работ различных авторов [33; 34, с. 362; 40; 51; 117–119] позволил выделить следующие основные особенности влияния ОЭА на свойства резин.

Все ОЭА улучшают технологические свойства резиновых смесей, причем при использовании линейных тетрафункциональных уменьшение вязкости больше, чем в случае полифункциональных олигомеров.

Влияние химического строения ОЭА на свойства резин из композиций каучук–ОЭА определяется совместимостью компонентов резиновой смеси и степенью полимеризации олигомеров при вулканизации и в меньшей степени зависит от присутствия тех или иных фрагментов – остатков гликолей и многоатомных спиртов. С увеличением содержания акриловых двойных связей в молекулах ОЭА возрастает их активность в реакциях сшивания каучука. Соответственно пропорционально функциональности ОЭА повышаются прочность при растяжении (рис. 4.1) и раздире, твердость, прочность крепления резин к металлу.

Эффективность усиливающего действия ОЭА сильно зависит от его концентрации в смеси и типа каучука, определяющих фазовое состояние системы. Как правило, с ухудшением совместимости увеличиваются размеры микрообластей отвержденного ОЭА в матрице эластомера и их дефектность вследствие возникновения локальных напряжений в густосетчатом полимере ОЭА. Дефектные частицы менее прочны, они легче разрушаются при деформации и для резин, содержащих такие микрочастицы заполимеризованного ОЭА, наблюдается заметное снижение сопротивления старению и ухудшение физико-механических показателей. Сопротивление утомлению резин в большей степени возрастает при использовании линейных ОЭА типа МГФ-9, МДФ-1. Наличие кис-

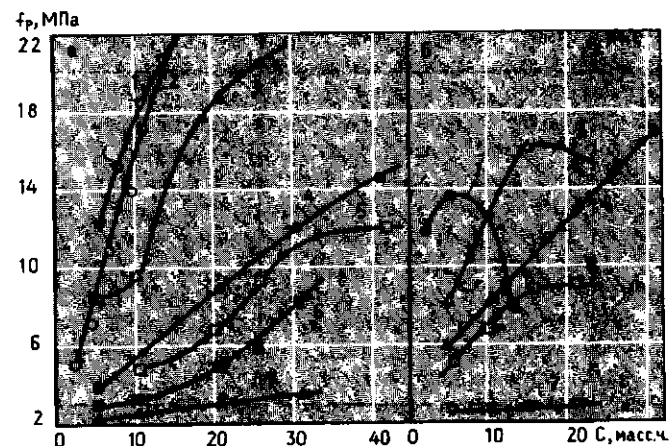


Рис. 4.1.

Зависимость прочности при растяжении вулканизатов на основе СКН-26 (а) и СКМС-30 (б) от содержания ОЭА:

1 – октаметакрилат (дипентаэритрит) адипинат; 2 – тетраметакрилат (биссилиган) фталат; 3 – тетраметакрилат (бисглицерин) фталат; 4 – триэтиленгликольдиметакрилат; 5 – диметакрилат (бисэтиленгликоль) фталат; 6 – диметакрилат (бис-триэтиленгликоль) фталат; 7 – диметакрилат (бисбутиленгликоль) себацинат.

лородных мостиков в ди- и триэтиленгликольном остатках придает большую гибкость как исходным молекулам этих ОЭА, так и привитым к каучуку микрочастицам заполимеризованных ОЭА. Чем эластичнее частицы дисперсной фазы, тем лучше динамические показатели резин, но соответственно меньше проявляется их влияние на статическую прочность резин.

Для получения резин, сочетающих высокие физико-механические и усталостные показатели, рекомендуется использовать смеси ОЭА. Такие смеси (компаунды) обычно состоят из тетрафункциональных ОЭА с относительно низкой вязкостью и полифункциональных ОЭА. Для применения в резинотехнической промышленности разработаны специальные компаунды ОЭА заданного состава и соотношения компонентов. Эти компаунды называются совмещенными полиэфирами и выпускаются под маркой Д-35, Д 20/50, Д 20/70 (см. табл. 4.1).

Компаундирование олигомеров позволяет стабилизировать их свойства, поскольку при этом в процессе получения в результате уменьшения вязкости реакционной массы облегчается выделение полифункциональных ОЭА и снижается содержание остаточного растворителя в конечном продукте.

Влияние химического строения олигомерного блока на свойства резин изучено недостаточно, так как это изучение осложняется изменением фазового состава каучук-олигомерной композиции при переходе от одной пары каучук–ОЭА к другой. Однако определенно установлено, что уменьшение полярности олигомерного блока способствует улучшению совместимости ОЭА с каучуками и тем самым уменьшает размеры и дефектность микрообластей отвержденного ОЭА. При исполь-

Таблица 4.2

Основные характеристики непредельных соединений, рекомендуемых для использования в смеси с олигоэфиракрилатами

Соединение	Молекулярная масса	$T_{кип}$, °С/Па	$T_{пл}$, °С	Показатель преломления, n_D^{20}	Плотность, кг/м ³
Акриламид (АА)	86	—	84–85	1,460	1122
Метакриламид (МАО)	101	—	101–103	—	1135
Диметиламиноэтиловый эфир метакриловой кислоты (ДМАЭМА)	157	65,8/1064	—	1,4345	932
Диэтиламиноэтиловый эфир метакриловой кислоты (ДЭАЭМА)	185	70,6/798	—	1,4425	925
Фениламиноэтилметакрилат (ФАЭМА)	205,2	118–120/133	—	1,5440	780
Цианэтилметакрилат (ЦЭМА)	139	78–80/133	—	1,0139	1445
Хлорэтилметакрилат (ХЭМА)	148,5	—	—	—	—
Эфир метакриловой кислоты и спиртов с алкилом C ₇ –C ₁₂ (МВС)	—	—	—	—	890

зовании олигомеров на основе адипиновой и себадиновой кислот можно получить вулканизаты на основе неполярных каучуков, содержащие до 30 масс. ч. олигомера с более высокими физико-механическими показателями, чем в присутствии олигомеров с фталатными полярными фрагментами в цепи. Эффективное улучшение прочностных свойств достигается при введении полифункциональных ОЭА типа 7-10 и ТМГС-11 со степенью конденсации $n = 1$ или 2. Вулканизаты на основе как неполярных, так и полярных каучуков с этими олигомерами отличаются лучшими эластическими и динамическими свойствами, а также повышенной морозостойкостью по сравнению с вулканизатами, содержащими полярные олигомеры типа ТГМ-3 и ТМГФ-11.

Использование небольших добавок олигомеров на основе адипиновой и себадиновой кислот способствует улучшению усталостных свойств резин, содержащих олигоэфиракрилаты с полярными блоками (табл. 4.3). Эффект упрочнения и усиления в таких резинах проявляется в большей степени при увеличении концентрации композиции олигомеров с различной полярностью свыше 20 масс. ч. При такой же концентрации наблюдается максимальная степень превращения олигомеров в вулканизатах (степень полимеризации ОЭА в резине составляет 40–50% при содержании 5–10 масс. ч. олигомеров и возрастает до 75–87% при концентрации ОЭА 20–30 масс. ч.), увеличение общей степени сшивания и выделение ОЭА в виде отдельной фазы. По-видимому, обладая более выраженными поверхностно-активными свойствами, олигомеры с малополярной основной цепью повышают растворимость ОЭА в каучуке и, следовательно, меняют условия формирования и размер частиц отвержденного олигомера. Наряду с этим олигомеры различной полярности при сополимеризации образуют трехмерный полимер с меньшим модулем упругости и большей эластичностью, чем при отверждении полярных ОЭА.

Свойства резин из СКН-26, СКМС-30 АРК, СКЭПТ с композициями и СКМС-30 в масс. ч.: наполнителя 50, олигомера 10, пероксидона 1,25; олигомера 10, оксида

Для повышения эластичности трехмерного заполимеризованного в дисперсных частицах ОЭА наиболее простым способом является добавление в каучук-олигомерную композицию сложноэфирных пластификаторов, которые близки к ОЭА по химической природе и хорошо с ними совместимы. Представление о свойствах резин из каучук-олигомерных композиций, содержащих ОЭА типа ТГМ-3 и пластификатор эфир ЛЗ-7 в разных соотношениях, дает рис. 4.2. Хотя при увеличении доли пластификатора в олигомерной смеси эластичность резины несколько возрастает, одновременно уменьшаются степень сшивания, прочность и, что очень важно, снижается ее твердость. Наблюдаемое повышение морозостойкости резины (очевидное в присутствии сложноэфирного пластификатора) не компенсирует отмеченных недостатков. Поэтому, хотя в аналогичных композициях, наполненных активным техническим углеродом, ухудшение свойств, связанных с введением пластификатора, не так заметно, смеси ОЭА со сложноэфирными пластификаторами в этом плане не представляются перспективными.

На практике оправдало себя применение смесей ОЭА с полимеризационноспособными полярными соединениями, содержащими одну двойную связь (цианэтил- и хлорэтилметакрилаты, амиды и аминокислоты акриловых и других непредельных кислот [120, с. 190; а.с. 834011, 1981 г. (СССР), метакриловые эфиры синтетических жирных спиртов [40, 117]). Эти соединения подобно сложноэфирным пластификаторам совмещаются с ОЭА, но в результате сополимеризации удерживаются в трехмерном заполимеризованном ОЭА и перманентно повышают его упругость и эластичность. Как видно из табл. 4.3, смеси непредельных соединений обеспечивают синергетическое улучшение свойств резин по сравнению с ожидаемыми при аддитивном действии компонентов.

Таблица 4.3

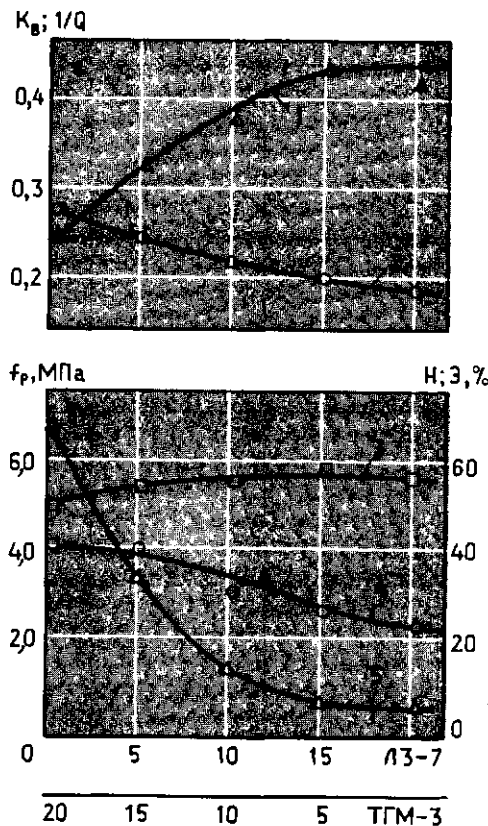
полимеризационноспособных соединений (состав смеси СКН-26 смесь СКЭПТ содержит в масс. ч.: наполнителя 50, пероксидона 1,25; цинка 5, пероксидона 4)

Показатель	СКН-26					СКМС-30 АРК					СКЭПТ			
	ТГМФ-11	ТГМФ-11 + ЦЭМА (7:3)	ТГМФ-11 + АА (7:3)	ТГМФ-11 + МАА (1:1)	ТГМГ-3 + ЦЭМА (7:3)	ТГМ-3	ТГМ-3 + ЦЭМА (7:3)	ТГМ-3 + ДМАЭМА (7:3)	ТГМ-3 + ХЭМА (7:3)	ТГМ-3 + 7-10 (1:1)	ТГМ-3 + 3 + ТМГ-С-11 (1:1)	ТГМ-3	ТГМ-3 + ЦЭМА (6,7:3,3)	ТГМ-3 + МАА (6,7:3,3)
Прочность при растяжении, МПа	16,6	19,8	17,9	16,2	12,5	14,0	16,8	13,0	16,4	14,7	18,1	8,5	14,1	12,7
Относительное удлинение при разрыве, %	260	270	360	300	300	270	460	400	380	300	280	250	380	325
Степень сшивания 1/Q	0,23	0,28	0,21	0,24	0,21	0,26	0,21	0,24	0,24	0,27	0,28	—	—	—
Динамический модуль, МПа	4,81	5,33	4,77	5,82	4,30	6,96	8,50	6,83	—	—	—	7,75	9,17	8,50
Модуль внутреннего трения, МПа	0,38	0,22	0,20	0,24	0,22	0,34	0,39	0,26	—	—	—	0,25	0,22	0,20
Твердость по ТИР, усл. ед.	68	75	65	67	65	66	68	65	66	68	70	72	67	67
Сопротивление многократному растяжению при ε = 120%, тыс. циклов	3,6	13	20,8	27,4	844	1,0	9,0	14,1	12,3	16,2	18,4	1,75	520	380

Рис. 4.2.

Зависимость физико-механических свойств композиций на основе СКМС-30 АРК, содержащих 1,5 масс. ч. пероксидона, 5 масс. ч. оксида цинка и 50 масс. ч. технического углерода ПМ-75 от соотношения олигомеров ТГМ-3 и ЛЗ-7:

a — коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при -45°C (1) и степень сшивания (2), b — эластичность по отскоку (3); твердость (4) и прочность при растяжении (5) вулканизатов.



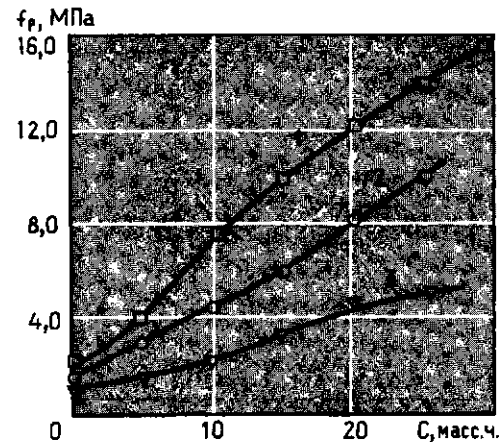
Наполненные техническим углеродом резины имеют высокие прочность и эластичность, а усталостные характеристики в несколько раз превышают аналогичные показатели для резин с индивидуальными ОЗА. Оптимальными являются смеси ОЗА с 25–30% полярных полимеризационноспособных соединений с одной двойной связью. Небольшая добавка (5–10%) к ОЗА малополярных метакрилатов спиртов приводит к росту динамических показателей резин на основе неполярных каучуков [117].

Увеличение равновесной степени набухания вулканизатов в ОЗА в присутствии добавок метакрилатов спиртов свидетельствует о повышении совместимости каучуков со смесью нескольких олигомеров (см. гл. 1) [40, 117]. По-видимому, метакрилаты жирных спиртов, концентрируясь на поверхности раздела фаз каучук–ОЗА улучшают условия диспергирования ОЗА в каучуке. При вулканизации они сополимеризуются с ОЗА и способствуют частичному разрыхлению сетки в микрочастице отвержденного ОЗА. В результате этого уменьшается размер частиц дисперсной фазы, возрастает число межфазных химических связей каучук–отвержденный ОЗА и изменяются свойства частиц ОЗА вследствие уменьшения их модуля упругости [120, с. 190]. Введение полимеризационноспособных соединений с поверхностно-активными свойствами в смеси полярных каучуков с ОЗА, в которых совместимость компонентов достаточно высока, не оказывает такого заметного влияния на структуру и свойства резин, как на основе неполярных каучуков.

В табл. 4.2 перечислены непрелельные соединения, которые можно использовать в смеси с ОЗА. Эти соединения, однако, оказываются эффективными в каучуках и без ОЗА. Под влиянием радикальных инициа-

Рис. 4.3.

Зависимость прочности при растяжении вулканизатов СКМС-30 АРК с 0,5 масс. ч. пероксида дикумила от содержания метакриламида при 20° (1), 40° (2), 70°C (3).



торов они присоединяются к каучуку с образованием привитых олигомерных или полимерных цепей. Вследствие избирательного взаимодействия друг с другом полярных групп в их молекулах в среде малополярного каучука происходит ассоциация линейных привитых цепей в дисперсные частицы, устойчивые при комнатной и повышенной температурах. Температуростойкость таких ассоциатов возрастает с увеличением полярности групп в полимеризационноспособном соединении и молекулярной массы привитого олигомера. Так, температуростойкость вулканизатов, полученных с акриламидом (содержащих привитой полиакриламид), выше, чем для вулканизатов с цианэтилметакрилатом или хлорэтилметакрилатом, так как межмолекулярное взаимодействие между нитрильными группами и хлорэтильными группами в цепях соответствующих привитых олигомеров заметно меньше, чем в привитом полиакриламиде. Повышение молекулярной массы привитого полимера свыше определенного предела оказывает отрицательное влияние на свойства, так как для функционирования образовавшейся частицы в качестве наполнителя важна и прочность, определяемая суммарной энергией ассоциации полярных групп в цепях, и число межфазных связей частицы с каучуком. При слишком большой молекулярной массе привитых цепей число межфазных связей недостаточно, и при деформации вулканизата они отрываются раньше, чем проявится ее действие как усиливающего наполнителя [121]. Прочностные свойства таких вулканизатов ухудшаются.

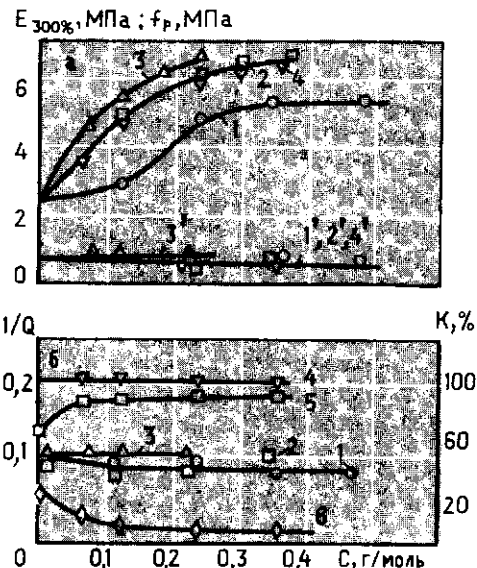
Таким образом, получаемые вулканизаты по характеру двухфазной структуры приближаются к термоэластопластам и во многом аналогичны им по свойствам. Они характеризуются повышенными прочностью, которая, однако, быстро уменьшается при повышении температуры испытания (рис. 4.3) и ползучестью при деформации.

Повышение эффективности непрелельных соединений с относительно менее полярными группами осуществляется в двух направлениях. По первому направлению полярность этих соединений повышается путем направленных химических превращений. Так, вместо монофункциональных аминоэтилметакрилатов, которые при вулканизации превращаются в сравнительно слабодействующие привитые олигомеры с аминоэтильными группами в боковых подвесках и не повышают прочность вулканизатов, применяют их хлоргидраты, иодметилаты, бром-

Рис. 4.4.

Зависимость физико-механических свойств композиций на основе СКМС-30 АРК, содержащих 0,5 масс. ч пероксида дикумила и 11,5 масс. ч гидрохлорида диэтиламиноэтилметакрилата (1, 2, 3) или 10 масс. ч гидрохлорида диметиламиноэтилметакрилата (4, 5, 6) от концентрации оксидов магния (1), цинка (2, 4) и кадмия (3):

а — прочность при растяжении (1, 2, 3, 4) и модуль при удлинении 300% (1', 2', 3', 4');
б — степень сшивания (1, 2, 3, 4), количество привитого полимера (5) и непрореагировавшего мономера (6) в вулканизатах.



и иодаллилаты [122]. Получаемые вулканизаты характеризуются повышенной прочностью (рис. 4.4) и улучшенным комплексом свойств, характерным для резин с ОЭА, другими олигомерами и метакрилатом магния, обуславливающимися формированием в них двухфазной структуры [8]. Однако при получении таких производных трудно избежать потерь вещества вследствие быстрой полимеризации [123].

Поэтому более перспективным является второе направление, заключающееся в применении непредельных соединений с относительно менее полярными группами вместе с твердыми добавками, ассоциация полярных групп на поверхности которых оказывается более высокой, чем при взаимодействии друг с другом. Для резин с ЦЭМА эффективной добавкой оказался оксид кадмия, на поверхности которого нитрильные группы привитого олигоЦЭМА прочно удерживаются в результате комплексообразования. Для таких резин характерны высокие прочностные показатели (рис. 4.5). При использовании оксидов цинка или магния — слабых комплексообразователей по нитрильной группе — увеличение прочности резины при их добавлении в рецептуру менее значительно.

Однако не только хемосорбция, но и сильная адсорбция привитых полярных групп способствует улучшению свойств вулканизатов. При этом вследствие сорбции на полярной поверхности исходных полимеризующихся веществ в ходе изготовления резиновой смеси изменяется их поведение при вулканизации: уменьшаются скорость привитой полимеризации и молекулярная масса привитых цепей и соответственно возрастает число последних. При этом получается вулканизат как с достаточно высоким межмолекулярным взаимодействием привитого олигомера и оксида металла, так и с повышенным числом межфазных химических связей. В результате прочностные показатели вулканизатов повышаются. В этом случае важна не химическая природа, а прежде всего удель-

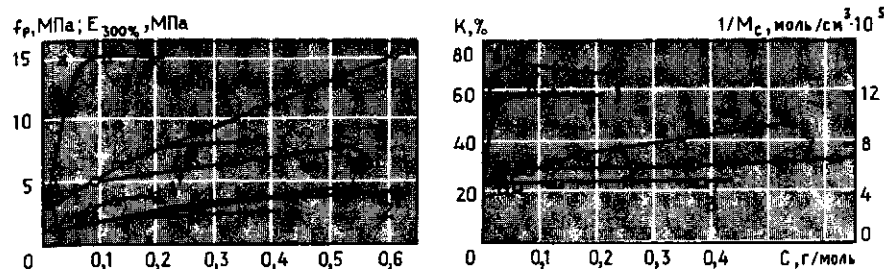


Рис. 4.5.

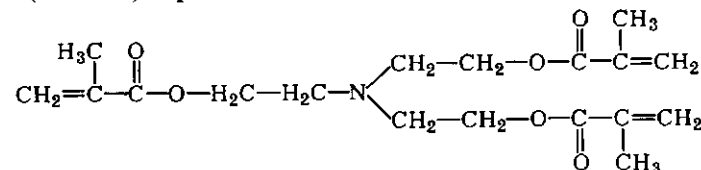
Зависимость физико-механических свойств композиций на основе СКМС-30 АРК, содержащих 10 масс. ч цианэтилметакрилата и 0,5 масс. ч пероксида дикумила от концентрации оксидов кадмия (1, 5), магния (2), цинка (3) и кремния (4):

а — прочность при растяжении (1, 2, 3, 4) и модуль при удлинении 300% (1', 2', 3', 4');
б — концентрация активных цепей (1, 2, 3, 4) и количество привитого полимера в вулканизатах (5).

ная поверхность полярного наполнителя: чем она больше, тем сильнее проявляется влияние полимеризационноспособного соединения на прочностные свойства.

Эффективными полярными добавками являются минеральные наполнители (мел, каолин, аэросил и др.) [8, с. 126; 121; 124]. Композиции, содержащие ОЭА и непредельные соединения в комбинации с минеральными наполнителями, описаны ниже.

Практическое значение имеют также олигомеры на основе этаноламина и азотсодержащих многоатомных спиртов (триэтаноламина и др.) [122, 125]. Наибольшее значение имеет триметакрилат триэтаноламина (ТМТЭА) строения:



Подобно обычным ОЭА, ТМТЭА в матрице каучука в присутствии соединений, распадающихся на свободные радикалы, вступает в реакции привитой и гомополимеризации. Степень превращения его составляет 80–98% и мало зависит от исходной концентрации в смеси. Наибольшая скорость полимеризации наблюдается на начальной стадии вулканизации.

При вулканизации резиновых смесей с ТМТЭА образуется обычный вулканизат с двухфазной структурой. Средний размер частиц дисперсной фазы заполимеризованного ТМТЭА составляет 13,0–15,0 нм, т.е. практически не отличается от размера частиц, образующихся при вулканизации каучуков с ОЭА и другими полимеризационноспособными соединениями. Гетерогенный характер вулканизационной структуры резин с ТМТЭА сохраняется при замене пероксидного инициатора хлорсодержащим соединением, например гексахлор-*n*-ксилолом (ГХПК).

Для получаемых резин характерен специфический комплекс свойств вулканизатов с ОЭА—высокий уровень прочностных и упругогистерезисных свойств, высокая твердость, повышенная усталостная выносливость в различных режимах испытания, пониженное теплообразование и высокая стойкость к термическому старению.

По усталостной выносливости получаемые вулканизаты превосходят серийные протекторные резины, поэтому разработаны рецептуры шинных резин с 10–15 масс. ч. ТМТЭА и инициаторами—пероксидами или органическими галогенсодержащими соединениями (ГХПК, хлорсодержащие полимеры) в сочетании с ускорительно-серной системой вулканизации. ТМТЭА эффективен в комбинации с бутадиен-стирольным каучуком, полибутадиеном, полихлоропреном. Резины на основе композиции полиизопрен—ТМТЭА не обладают удовлетворительными свойствами.

Перспективными олигомерными добавками для эластомеров являются олигокарбонатакрилаты, олигоуретанаакрилаты и олигокарбонатуретанаакрилаты [126–128].

Олигокарбонатакрилаты (ОКА)—аналоги ОЭА, содержащие в олигомерном блоке сложноэфирные карбонатные группы ($-\text{O}-\text{COO}-$). Благодаря низким значениям потенциального барьера вращения эти группы способствуют образованию менее напряженной и жесткой полимерной матрицы при полимеризации ОКА, повышают стойкость полимера к динамическим нагрузкам и улучшают другие свойства.

Олигокарбонатакрилаты получают конденсационной теломеризацией, проводимой в условиях неравновесной низкотемпературной олигоконденсации в растворе или на границе раздела фаз [116, с. 36]. Исходными соединениями для синтеза служат хлоругольные эфиры (хлорформаты) различных гидроксилсодержащих соединений (гликоли, бисфенолы, многоатомные спирты), многоатомные спирты (гликоли, бисфенолы и др.) и акриловая или метакриловая кислота.

Олигокарбонатакрилаты (ОКА) или олигокарбонатметакрилаты (ОКМ) имеют общую формулу



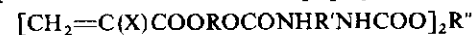
где R, R'—алкильный или арильный радикал; X—H, $-\text{CH}_3$, галоген.

В зависимости от строения исходных реагентов низшие ОКМ и ОКА представляют собой нелетучие, бесцветные или слабоокрашенные жидкости различной вязкости или низкоплавкие кристаллические вещества. Они нетоксичны, хорошо растворяются в большинстве органических растворителей; в воде и циклических углеводородах нерастворимы. При вулканизации каучук-олигомерных композиций ОКМ быстро полимеризуются до высоких степеней превращения, а получаемые вулканизаты характеризуются высокими модулем, твердостью, прочностью при растяжении (табл. 4.4), т. е. практически не отличаются от резин на основе каучук-олигомерных композиций с олигоэфиракрилатами. Однако резины с ОКМ уступают последним по термостойкости, что связано с меньшей температурой разложения заполимеризованных ОКМ по сравнению с полиэфиракрилатами [127].

Важной особенностью ОКМ является образование в продуктах его термического разложения диоксида углерода, что обуславливает их меньшую горючесть и позволяет использовать ОКМ при создании трудновоспламеняемых и негорючих композиционных полимерных материалов.

Наиболее широко опробованный в резинах ОКМ-2 [α , ω -бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)этиленоксиэтилен] имеет следующие характеристики: молекулярная масса 380, $n_D^{20} = 1,4650$, плотность 1,207, вязкость 272 мПа·с. Применение ОКМ целесообразно при разработке резин с повышенной твердостью и высокими динамическими показателями, а также в качестве сенсibilizаторов при радиационной вулканизации.

Олигоуретан(мет)акрилаты (ОУА и ОУМ)—акриловые и метакриловые олигомерные соединения общей формулы



где X—H, $-\text{CH}_3$; R—алкил; R'—алкил или арил; R''—остаток сложного или простого олигоэфира.

Они получают взаимодействием диизоцианатов с олигомерными двухатомными спиртами и оксиалкилакрилатами [128] или бисхлорформатов гликолей или бисфенолов с диаминами и алкил- или арил-

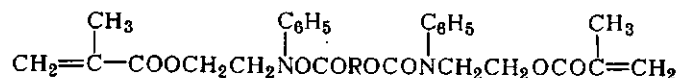
Таблица 4.4

Свойства резин из СКН-26М с различными акриловыми олигомерами ($\sim 0,035$ моль на 100 г каучука) различных классов (состав смеси в масс. ч.: пероксидомона 1,25, оксида цинка 5,0 технического углерода ПМ-75 50,9)

Показатель	Содержание олигомера, масс. ч.						
	ОКМ-2 12,6	ОКУМ-1 ~ 20	ОКУМ-2 ~ 25	ОУМ-2ф 19,8	ОУМ-4ф 23	ТГМ-3 10	ПДИ-4АК 20
Прочность при растяжении, МПа	19,4	20,7	21,0	22,8	20,9	16,8	2,20
Относительное удлинение при разрыве, %	240	550	520	270	290	210	400
Степень сшивания 1/Q (по набуханию в хлороформе)	0,27	0,23	0,22	0,48	0,41	0,47	0,27
Твердость, усл. ед.	69	65	66	66	69	70	67
Сопротивление многократным растяжениям при $\epsilon = 100\%$, тыс. циклов	450	1440	1440	1440	840	27	850
Динамический модуль, МПа	6,7	5,3	7,6	—	—	7,16	6,67
Модуль внутреннего трения, МПа	0,27	0,21	0,29	—	—	0,31	0,24
Коэффициент теплового старения (125°C, 5 сут)							
по прочности при растяжении	0,72	—	—	0,93	0,93	0,79	—
по относительному удлинению при разрыве	0,42	—	—	0,50	0,52	0,42	—

акрилатами, содержащими концевую хлорформиатную или аминогруппу [129].

Олигоуретанакрилаты, получаемые без применения диизоцианатов, взаимодействием бисхлоругольных эфиров гликолей или бисфенолов с 2-фениламиноэтилметакрилатом, отвечают формуле



где R — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (ОУМ-2Ф) или $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (ОУМ-4Ф)

Экранирование уретановой группы фенильным кольцом повышает гидролитическую стойкость, стойкость к термической и термоокислительной деструкции полимеров на основе ОУМ и резин, содержащих ОУМ в качестве модифицирующих добавок. Кроме того, ОУМ способствуют повышению усталостных характеристик резин на основе полярных и неполярных каучуков по сравнению с действием эквивалентных количеств ОЭА (см. табл. 4.4).

При использовании акриловых соединений, содержащих одновременно карбонатные и уретановые группы [олигокарбонатуретан(мет)акрилаты ОКУА и ОКУМ], получены вулканизаты, аналогичные по прочностным показателям ненаполненным резинам с ОЭА, но обладающие повышенными эластическими и усталостными характеристиками [а.с. 910683, 1980 г. (СССР)]. По сопротивлению многократным растяжениям эти резины в 2–5 раз превосходят пероксидные и олигоэфиракрилатные резины.

В наполненных техническим углеродом резинах преимущества ОКУМ сохраняются (см. табл. 4.4).

Чрезвычайно перспективным является использование ОКУМ в сочетании с линейными низковязкими ОЭА (например, ТГМ-3) в виде композиции состава (1:2)–(2:1). Это позволяет понизить вязкость ОКУМ и улучшить условия их диспергирования в каучуке. Получаемые вулканизаты имеют более высокие прочностные и усталостные показатели, чем при использовании индивидуальных олигоэфиракрилатов. Применение компаундов акриловых соединений различных классов перспективно для разработки высокопрочных резин с повышенными динамическими показателями.

Наряду с описанными акрилатными соединениями в качестве добавок полифункционального действия предлагается использовать также ряд производных α , β -ненасыщенных кислот [120, с. 20; 130; 131].

Сложные эфиры метакриловой кислоты с различными функциональными группами в алкоксирадикале [131, с. 45] улучшают комплекс физико-механических свойств наполненных светлыми наполнителями резин из СКН и резин из смеси НК и СК, карбоксиалкиловые эфиры метакриловой кислоты повышают прочность, тепло- и морозостойкость резин из СКН-26 [131, с. 46]; натриевая соль сульфозтилметакрилата улучшает свойства резин из бутадиен-стирольных каучуков и СКН [131, с. 12], а в композиции СКН-3 + СКД предложено использовать окси-

производные метакрилата [131, с. 65] и дисперсии солей ненасыщенных кислот в пластификаторе [131, с. 58]. Применение бисхлорметилсодержащих метакриламидов позволяет повысить стойкость резин к старению, динамическую выносливость, стойкость резиновых смесей к подвулканизации [131, с. 12, 13, 125], а также повышает прочность связи резины с латунью [131, с. 126]. Метакриловые производные левоглюкозана и его олигоэфиров [120, с. 20] также могут найти применение как сшивающие и модифицирующие добавки в каучук-олигомерных композициях.

Влияние инициатора на свойства композиции. Химические превращения в олигомерах при переработке и вулканизации резиновых смесей активируются пероксидами и другими инициаторами радикального типа. Кроме того, катализатором реакций некоторых полимеризующихся соединений являются оксиды металлов и другие наполнители. Поэтому свойства получаемых резин сильно зависят не только от химического строения каучука и олигомера, составляющих композицию, но и от состава резиновых смесей. Основными дополнительными факторами, влияющими на свойства композиций каучук–ОЭА, являются природа инициатора и наполнителя. Природа инициатора в значительной мере определяет также скорость и степень химических превращений ОЭА и поэтому в конечном счете влияет на параметры формирующейся гетерогенной вулканизационной структуры и свойства резин.

Необходимо, чтобы инициатор был нереакционноспособным при температурах получения и переработки резиновых смесей с ОЭА и другими полимеризующимися соединениями, но в условиях вулканизации распадался бы на радикалы с большой скоростью. Такой инициатор позволяет создать в резиновой смеси большое число центров полимеризации в короткое время, в результате чего формируется большее количество микрогетерогенных частиц заполимеризованного ОЭА, причем меньшего размера по сравнению с инициаторами, распадающимися на радикалы с меньшей скоростью (с большим периодом полураспада). При уменьшении размеров дисперсных частиц заполимеризованного ОЭА возрастает их активность как усиливающего наполнителя и свойства вулканизатов улучшаются.

Применение пероксидов обеспечивает высокую степень превращения олигомеров и скорость вулканизации и позволяет получить вулканизаты с повышенными модулем, прочностью и твердостью. При иницировании пероксидом дикумила каучук-олигомерные резины имеют оптимальный комплекс физико-механических свойств. Однако при распаде инициатора в резиновой смеси образуются токсичные продукты, которые даже в очень небольшой концентрации придают резинам неприятный запах. Поэтому в качестве пероксидного инициатора целесообразно применять пероксимон F-40, олигомерные пероксиды и жидкие пероксидатные каучуки [132]. Кроме того, при применении пероксидов из числа ингредиентов резиновой смеси должны быть исключены те соединения, которые способны реагировать с ними [17, с. 247]. В связи с этим усилия исследователей направлены на то, чтобы заменить пероксиды на вещества, менее чувствительные к ингредиентам резиновой смеси [117; 132; а.с. 744012, 1980 г. (СССР); а.с. 854954, 1981 г. (СССР)].

Наряду с пероксидами высокой активностью в реакциях сшивания каучук-олигомерных композиций отличается гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК). Энергия активации процесса полимеризации ОЭА под действием ГХПК и пероксидов одинакова. Полученные резины равноценны по комплексу физико-механических свойств, а по сопротивлению раздиру и динамическим показателям олигоэфиракрилатные резины с ГХПК превосходят пероксидные (табл. 4.5). Эффективность действия ГХПК возрастает в присутствии аминов и серосодержащих ускорителей с оксидами металлов. Для улучшения распределения ГХПК в каучуках целесообразно применять его в смеси с воском (продукт «гексол» содержит около 70% ГХПК и 30% воска). С целью повышения стойкости к подвулканизации в резиновые смеси с ГХПК вводят 0,3–0,7 масс. ч. *n*-нитрозодифениламина.

Наиболее устойчивы к подвулканизации каучук-олигомерные композиции, содержащие в качестве инициатора ускорители серной вулканизации – дибензтиазолилдисульфид (альтакс) и сульфенамид Ц [133]. Время до начала гелеобразования ОЭА при 100 °С с этими ускорителями составляет 60 и 250 мин соответственно, тогда как при использовании пероксида в той же концентрации (0,002 моль) только 5 мин, а тетраметилтиурамдисульфида – 8 мин [117, с. 31]. Степень превращения ОЭА под действием указанных дисульфидов и сульфенамидов ниже, чем с пероксидом, и составляет 30–50%. Для увеличения эффективности иницирующего действия ускорителей рекомендуется использовать их в комбинации друг с другом, например комбинацию альтакса с дитиодиморфолином [а.с. 469716, 1975 г. (СССР)], тройную комбинацию альтакса, дитиодиморфолина и тиурама или сульфенамида Ц. При использовании

комбинации дисульфидов и сульфенамидов в качестве инициатора получаемые сырые резиновые смеси и вулканизаты с ОЭА по комплексу характеристик в некоторых случаях могут превосходить аналогичные композиции, иницируемые пероксидами (см. табл. 4.5). Добавление 0,1–0,3 масс. ч. серы к непероксидным инициаторам способствует увеличению скорости вулканизации каучук-олигомерных композиций и улучшению физико-механических показателей получаемых резин. Небольшие добавки серы (0,2 масс. ч.) с пероксидными инициаторами приводят к уменьшению твердости, повышению относительного удлинения и прочности вулканизатов каучук-олигомерных композиций. При увеличении содержания серы в композиции во всех случаях уменьшается скорость вулканизации и ухудшаются свойства резин с большим количеством ОЭА (свыше 10 масс. ч.). В композициях с небольшими количествами олигомера и серосодержащей вулканизирующей группой, как правило, не требуется корректировка рецептуры.

Полимеризация ОЭА протекает с большой скоростью под действием ионизирующего излучения [134], причем оптимальная глубина полимеризации (70–75%) достигается при весьма малых дозах облучения. Это позволило использовать ОЭА в качестве эффективных сенсibilizаторов при радиационной вулканизации различных эластомеров, снизить дозу облучения и получить резины с повышенными физико-механическими показателями [135]. Основным достоинством использования ОЭА является возможность исключения из рецептуры обычных мягчителей, которые увеличивают необходимую для вулканизации дозу облучения. Изменяя количество ОЭА, можно получать радиационные вулканизаты с различной прочностью при одной и той же плотности

Таблица 4.5

из композиций СКН-26М и ТМГФ-11, наполненных 50 масс. ч. оксида цинка 5, стеариновой кислоты 1)

Показатель	Содержание	
	пероксимон F-40 1,5 ОЭА 10	ГХПК 1,0 ОЭА 10
Вязкость, ед. по Муни, при 120 °С	74	70
Время до начала подвулканизации при 120 °С, мин	18	12
Оптимум вулканизации	160 °С, 20 мин	160 °С, 20 мин
Прочность при растяжении, МПа	19,2	23,2
Напряжение при удлинении 100%, МПа	5,4	5,4
Относительное удлинение при разрыве, %	280	330
Твердость по ТИР, усл. ед.	73	78
Эластичность по отскоку, %	28	29
Сопротивление раздиру, кН/м	35	49
Сопротивление многократному растяжению, тыс. циклов		
при $\epsilon = 120\%$	34	201
при знакопеременном изгибе (на 20%)	16	1164

инициатора, масс. ч.				
пероксидатный каучук 5,0 ОЭА 10	олигомер ПДИ-ВГ 3,0 ОЭА 20	тиурам 2,5 ОЭА 20	сульфенамид Ц 2,0 альтакс 2,0 дитио- диморфолин 2,0 ОЭА 20	АДКА 3,0 ОЭА 20
62	54	56	56	62
17	30	18	13	28
150 °С, 40 мин	150 °С, 40 мин	150 °С, 50 мин	160 °С, 40 мин	160 °С, 30 мин
25,0	21,9	26,0	26,0	23,3
11,0	9,0	2,0	3,0	9,9
360	340	525	400	225
70	—	64	70	78
39	—	38	31	25
46	—	67	44	53
—	—	1000	1040	—
—	—	1000	980	—

пространственной сетки. Следовательно, создается возможность регулирования структуры и свойств резин путем изменения типа и содержания водимого в каучук полифункционального соединения [136].

Помимо указанных инициаторов, имеющих наибольшее практическое значение, изучены и другие инициаторы сшивания каучук-олигомерных композиций. Предлагается, в частности, использовать для иницирования некоторые окислительно-восстановительные системы. Так, диоксид марганца образует окислительно-восстановительную систему с гидропероксидом, имеющимся в ОЭА [137], а сульфат меди взаимодействует с бутадиен-нитрильным каучуком с образованием макрорадикалов, иницирующих полимеризацию ОЭА [117].

Скорость вулканизации эластомерных композиций с полимеризационноспособными соединениями можно повысить применением азодикарбонамида (АДКА или CH_3N_2) [138, 139]. Полученные резины по физико-механическим свойствам не уступают серным и пероксидолигомерным. Однако степень полимеризации ОЭА под действием АДКА не превышает 25–40% (по сравнению с 80–85% при использовании пероксида), а улучшение комплекса свойств резин в этом случае обусловлено тем, что АДКА является агентом вулканизации бутадиен-нитрильных и бутадиен-стирольных каучуков [140]. В табл. 4.5 приведены сравнительные данные для резин с ОЭА, полученных с применением наиболее эффективных иницирующих систем.

4.2. Олигоmaleиаты и олигофумараты

Ненасыщенные полиэфир малеиновой и фумаровой кислот являются олигомерными продуктами различной вязкости и молекулярного состава. Они получают поликонденсацией малеиновой и фумаровой кислот или их производных (часто в сочетании с ароматическими, алициклическими

скими и насыщенными алифатическими двухосновными кислотами) с алифатическими, реже с арилатифатическими и алициклическими гликолями. Кроме того, возможно получение таких олигомеров сополимеризацией малеинового ангидрида с алкиленоксидами [141].

Практическое применение олигоmaleиатов определяется способностью двойных связей в их молекулах полимеризоваться под действием тепла, кислорода, солей переходных металлов, УФ-излучений, пероксидов и т.п. Олигоmaleиаты и олигофумараты нашли широкое применение в качестве связующих для армированных пластиков, а также заливочных и пропиточных смол, клеев и пленкообразующих.

В каучук-олигомерных композициях олигоmaleиаты используют сравнительно недавно, однако полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения этого класса непредельных соединений в качестве модифицирующих добавок.

Использование олигоmaleиатов в резинах в отсутствие других непредельных соединений оказалось малоэффективным из-за сравнительно низкой скорости их полимеризации. Показано, что они не прививаются к каучуку при вулканизации.

При использовании ненасыщенных олигоэфиров с непредельными соединениями акрилового ряда — олигоэфиракрилатами, акрил- и метакриламидами, хлор- и цианэтилметакрилатами наблюдается заметное увеличение степени сшивания, уменьшение содержания золь-фракции и улучшение физико-механических показателей резин (табл. 4.6). Наиболее высокие физико-механические и усталостные показатели обеспечивают композиции олигоmaleиатов с полярными веществами, содержащими одну двойную связь в молекуле (цианэтил- и хлорэтилметакрилаты, акрил- и метакриламид).

Наполненные техническим углеродом резины с композициями непредельных соединений и полиэфиров также имеют высокие физико-механические и усталостные показатели.

В настоящее время в промышленности выпускается широкий ассортимент полиэфирных смол — растворов полиmaleиатов и полифумаратов в различных мономерных. В производстве резиновых изделий наиболее целесообразно использовать смеси полиэфиров с олигоэфиракрилатами (ТГМ-3, МДФ, МГФ).

В табл. 4.7 приведены свойства каучук-олигомерных композиций, содержащих промышленные полиэфирные смолы типа ПН-40, ПН-8, ПЭ-284 А, Б.

При применении этих композиций уменьшается вязкость резиновых смесей, несколько замедляется вулканизация по сравнению с использованием олигоэфиракрилатов, резины имеют повышенные усталостные показатели, но меньшую твердость и прочность, чем аналогичные резины с ОЭА. По-видимому, это обусловлено меньшим модулем упругости дисперсных частиц образующегося привитого сополимера.

4.3. Влияние наполнителей на поведение композиций

Присутствие нерастворимых в эластомере компонентов (оксидов металлов, минеральных наполнителей, технического углерода и т.д.) оказы-

Таблица 4.6
Свойства резиновых смесей и резин на основе СКН-26, содержащих 1,5 масс. ч. пероксидона F 40 и смесь олигоmaleиатов с полимеризационноспособными соединениями

Соединение	Содержание олигомеров, масс. ч.							
Олигоэфиракрилат	10	13	6	10	10	10	10	
Олигомер ТГМ-3	—	7	—	—	—	—	—	
Цианэтилметакрилат	—	—	14	—	—	—	—	10
Акриламид	—	—	—	10	10	—	—	—
Метакриламид	—	—	—	—	—	10	—	—
Оксид магния	—	—	—	—	10	10	—	—
Оксид кадмия	—	—	—	—	—	—	20	—
Оксид цинка	—	—	—	10	—	—	—	—
Оптимум вулканизации	150 °С, 40 мин	150 °С, 60 мин	150 °С, 40 мин	160 °С, 30 мин	160 °С, 30 мин	160 °С, 30 мин	160 °С, 30 мин	
Прочность при растяжении, МПа	2,8	3,6	8,7	6,4	10,9	10,3	13,3	
Относительное удлинение, %	700	500	700	350	650	850	480	
Степень сшивания 1/Q	0,12	0,13	0,12	0,215	0,14	0,18	0,21	

вает различное влияние на характер распределения полимеризационно-способных олигомеров в резиновой смеси и на процессы, протекающие при гетерогенной вулканизации (соответственно и на свойства получаемых вулканизатов) [8, с. 118]. Прежде всего это обусловлено адсорбцией олигомеров и инициаторов привитой полимеризации на поверхности частиц наполнителя и изменением вследствие этого кинетики реакций, протекающих при вулканизации. При этом следует принимать во внимание влияние твердой поверхности на свойства резиновых смесей и вулканизацию эластомеров при применении ОЭА и других жидких полимеризационноспособных соединений.

Достаточно детально изучено влияние на структуру каучук-олигомерных композиций оксидов металлов, на поверхности которых полярные группы полимеризующихся соединений достаточно прочно удерживаются адсорбционными или даже хемосорбционными связями. В этом случае наблюдается ускорение привитой полимеризации отдельного соединения и улучшение физико-механических свойств вулканизатов [8, с. 126; 121; 142]. Установлена возможность адсорбции ОЭА на поверхности технического углерода [143]. На примере олигомера ТГМ-3 показано, что ОЭА адсорбируются на техническом углероде сильнее, чем близкие по строению сложноэфирные пластификаторы. Количество сорбируемого ОЭА зависит от удельной поверхности и типа наполнителя: «олигоэфиракрилатное» число (определяемое по аналогии с масляным числом) по ТГМ-3 составляет для технического углерода ПМ-75 и ТЭГ-10-100 и 45 мг/100 г, а для аэросила А-175-230 мг/100 г.

С адсорбцией ОЭА и соответственно с ослаблением взаимодействия каучук-наполнитель связано и уменьшение содержания углерод-каучукового геля в композициях каучук-технический углерод при добавлении ОЭА. Так, при введении 10 масс. ч. ТГМ-3 в смесь СКН-26-технический углерод ПМ-75 количество углерод-каучукового геля уменьшается с 35-38 до 18-25%.

Технологические свойства и переработка резиновых смесей, содержащих технический углерод и минеральные наполнители, заметно улучшаются при введении олигоэфиракрилатов, которые в сырых смесях являются типичными пластификаторами [32]. Как и при использовании многих других олигомеров, описанных выше, происходит снижение усадки, повышение пластичности, улучшение качества поверхности и повышение производительности процесса при шприцевании резиновых смесей. По влиянию на эти свойства ОЭА более эффективны, чем сложноэфирные пластификаторы (например, дибутилфталат или нефтяные масла типа вазелинового масла). Олигоэфиракрилаты рекомендуется вводить в резиновую смесь после диспергирования наполнителя, поскольку при этом уменьшается вероятность агломерации и комкования технического углерода.

Скорость вулканизации наполненных техническим углеродом и ненаполненных каучук-олигомерных композиций практически одинакова [144]. Однако при введении наполнителя уменьшается продолжительность их подвулканизации (табл. 4.8). По увеличению склонности к подвулканизации резиновых смесей с ОЭА марки технического углерода располагаются в ряд: ПМ-15 > ПМ-75 > ТЭГ-10 > ДГ-100 > > ненаполненные смеси. Характерно, что сшивание наполненных техническим углеродом композиций каучук-ОЭА происходит при прогреве и в отсутствие инициатора. Это свидетельствует о каталитической активности углеродных наполнителей в реакциях полимеризации ОЭА [24].

Смеси с инертными наполнителями (каолином, мелом, БС-50) более стойки к преждевременной вулканизации, чем смеси, наполненные техническим углеродом. Полагают, что процесс полимеризации отдельных соединений активируется функциональными группами на поверхности технического углерода.

Таблица 4.7

Влияние содержания олигомаалеинатов на свойства резиновых смесей каучука 100, пероксидомона F-40 1,5, оксида

и резин на основе композиций из СКН-26 (состав смеси в масс. ч.: цинка 5,0, технического углерода ПМ-75 50,0)

Показатель	Содержание		
	ПН-69		
	без олигомерной добавки	1	3
Вязкость, ед. по Муни при 120 °С	144	104	90
Время до начала подвулканизации, мин	22	35	30
Напряжение при удлинении 100%, МПа	7,4	3,4	3,1
Прочность при растяжении, МПа	11,9	18,6	24,6
Относительное удлинение при разрыве, %	230	340	400
Твердость по ТИР, усл. ед.	71	71	71
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при -30 °С	0,31	0,29	0,26
Сопrotивление многократному растяжению при $\epsilon = 150\%$, тыс. циклов	4,4	13	96

добавки, масс. ч.

	ПН-40 + МГФ-9	ПН-8 + ТГМ-3	ПЭ-284А	ПЭ-284Б
10	(2:1)	(2:1)		
	10	10	10	10
70	72	70	74	80
29	22	31	31	36
9	8	6,1	2,9	3,0
18,5	17,7	23,7	24,3	22,2
500	250	320	350	300
66	68	65	70	77
0,40	0,29	0,37	0,27	0,27
1281	970	1371	> 1440	> 1440

Свойства наполненных каучук-олигомерных вулканизатов зависят от типа и концентрации и ОЭА, и наполнителя. Малые добавки олигомеров (1–3%) способствуют повышению усталостных показателей наполненных резин на основе СКИ-3 и других диеновых малополярных каучуков без существенного изменения их физико-механических показателей. С повышением содержания ОЭА увеличиваются модуль и твердость наполненных резин, однако вклад олигомера в изменение этих показателей определяется количеством наполнителя. При неизменной концентрации олигомера его влияние на эти показатели уменьшается с увеличением дозировки технического углерода. Вклад ОЭА в увеличение прочности наполненных резин проявляется сильнее при использовании неактивных или малоактивных наполнителей. В присутствии активных наполнителей (ПМ-75, ДГ-100) повышение прочности резин под влиянием ОЭА проявляется лишь при малых дозировках наполнителя (до 10 масс. ч.) и достаточно высоким содержании олигомера. В присутствии малоактивного наполнителя, адсорбция олигомера на поверхности частиц которого невелика, ОЭА оказывает на эластомер такое же влияние, как и в ненаполненной каучук-олигомерной композиции: он является пластификатором в сырой смеси и усиливающим наполнителем в вулканизате. Естественно, что усиливающий эффект ОЭА проявляется не при любой, а только при достаточно большой концентрации его в смеси, когда при вулканизации выделяется дисперсная фаза полиэфиракрилата. На практике установлено, что улучшение прочностных свойств резин, наполненных малоактивным техническим углеродом ПМ-15, происходит в том случае, если содержание ОЭА в смеси превышает 10 масс. ч. Наряду с улучшением комплекса свойств резин, обусловленных введением в систему полиэфиракрилата как наполнителя большей активности (повышение динамической выносливо-

сти, твердости, маслостойкости и т.д.), наблюдается уменьшение их газопроницаемости.

В каучук-олигомерных композициях, содержащих активный технический углерод, вследствие сильной адсорбции ОЭА на поверхности частиц наполнителя образование отдельной фазы – дисперсных частиц ОЭА затрудняется. Образование отдельной фазы полиэфиракрилата возможно только при небольших дозировках активного наполнителя, поэтому наиболее заметное улучшение свойств резин с ОЭА наблюдается в малонаполненных смесях.

Большой практический интерес представляют каучук-олигомерные композиции с минеральными наполнителями. В этом случае олигомер вследствие сильной сорбции на полярной поверхности частиц наполнителя не образует отдельных дисперсных частиц, но одновременно гидрофобизирует поверхность наполнителя и усиливает взаимодействие каучука с наполнителем. Это взаимодействие дополнительно возрастает в результате привитой полимеризации сорбированного на наполнителе олигомера. Все это приводит к повышению эффективности вулканизации и улучшению свойств резин (рис. 4.6, табл. 4.9). Увеличение удельной поверхности наполнителя в этом случае способствует равномерному распределению и более эффективному использованию олигомера для усиления взаимодействия каучука с наполнителем [142], и влияние его на свойства возрастает. Так, прочностные свойства каучук-олигомерных композиций при использовании высокодисперсного аэросила возрастают значительно сильнее и при более широком интервале концентрации (до 60 масс. ч.) по сравнению с композициями, наполненными мелом или каолином. Одновременно улучшаются усталостные свой-

Влияние природы наполнителя на свойства резиновых смесей и резин в масс. ч.: наполнителя 45, пероксимона F-40 1,0,

Показатель	Мел		Каолин	
	без олигомера	ОЭА	без олигомера	ОЭА
Вязкость, ед. по Муни при 120 °С	28	16	34	14
Время до начала подвулканизации (120 °С, 5 мин)	19	8	32	12
Прочность при растяжении, МПа	4,0	8,0	5	11,5
Относительное удлинение при разрыве, %	760	400	650	390
Твердость по Шору А, усл. ед.	47	55	54	61
Эластичность по отскоку, %	47	36	47	35
Теплообразование на флексометре Гудрича, °С	—	—	64	60
Сопротивление многократному растяжению, тыс. циклов	4	18	10	40
Степень набухания, % в смеси бензин–бензол	11	8	10	8
в 15%-ной уксусной кислоте (100 °С, 72 ч)	780	710	254	172

Таблица 4.8

на основе СКН-26, содержащих 30 масс. ч. ОЭА Д 20/50 (состав смеси оксида цинка 5,0, стеариновой кислоты 1,0)

ПМ-15		ПМ-75		ДГ-100		У-333	
без олигомера	ОЭА	без олигомера	ОЭА	без олигомера	ОЭА	без олигомера	ОЭА
42	20	56	30	62	28	48	22
18	7	14	5	10	4	24	11
15	16,5	23	23,5	20	21	11	16
590	280	530	350	420	260	560	220
56	63	60	69	55	64	53	65
43	36	37	27	44	34	45	34
63	62	83	80	86	81	70	69
120	360	250	440	235	320	90	240
10	9	11	7	11	8	11	8
123	16	82	11	106	19	16	10

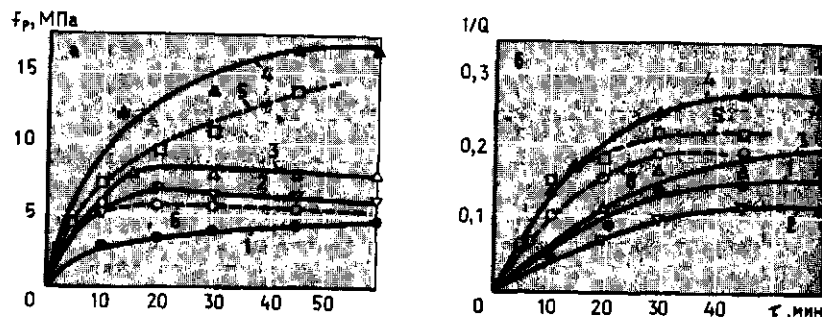


Рис. 4.6.
Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15, содержащих 10 масс. ч. метакриламида (1, 2, 3, 4) и 10 масс. ч. цианэтилметакрилата (5, 6) в присутствии 0,5 масс. ч. пероксида дикумила без наполнителя (1), с 75 масс. ч. мела (2), 75 масс. ч. каолина (3), 60 масс. ч. аэросила (4), 30 масс. ч. аэросила (5) и 30 масс. ч. каолина (6):
а — по изменению прочности при растяжении;
б — по изменению степени сшивания.

ства, сопротивление раздиру и истиранию, твердость и масло-, бензо-стойкость получаемых резин (см. табл. 4.9).

В связи с этим каучук-олигомерные композиции, наполненные минеральными наполнителями, перспективны для светлых и цветных резин различного назначения.

Минеральные наполнители рекомендуется добавлять в каучук-олигомерные композиции с активным техническим углеродом [117, с. 26], содержащие 20–30 масс. ч. олигомера. При этом улучшаются технологические свойства резиновых смесей, повышается их стойкость к преждевременной вулканизации. Частичная замена технического углерода каолином (табл. 4.10) не ухудшает прочность, твердость, сопротивление истиранию, тогда как усталостная выносливость резины повышается.

Свойства резин на основе СКМС-30 АРКМ-15 с полимеризационноспособными в масс. ч.: пероксида дикумила 1,0, стеариновой

Показатель	Аэросил А-175, 60 масс. ч.			
	полимеризационноспособ			
	без до- бавки	АА 10	МАО 10	ЦЭМА 10
Прочность при растяжении, МПа	15	16,0	16,8	20,2
Напряжение при удлинении 300%, МПа	2,7	5,1	4,8	7,0
Относительное удлинение при разрыве, %	800	700	750	600
Твердость, усл. ед.	78	81	85	81
Сопротивление раздиру, кН/м	64	77,6	59	64,6
Динамический модуль, МПа	12,1	8,8	9,0	13,9
Коэффициент внутреннего трения, МПа	2,8	3,3	2,6	3,2
Сопротивление истиранию, см ³ /(кВт·ч)	—	324	319	—
Сопротивление многократному растяжению при $\epsilon = 100\%$, тыс. циклов	260	300	292	230

Аналогичные результаты были получены при использовании комбинации активного технического углерода с другими минеральными наполнителями.

Характерный для ОЭА эффект смачивания полярных поверхностей и усиления взаимодействия между ними и неполярными каучуками имеет особое значение при создании резин, наполненных различными высокополярными термопластичными полимерами, например полиакрилонитрилом (ПАН), поливинилхлоридом [143]. Считается, что смешение разнородных по свойствам полимеров позволяет создавать материалы, сочетающие их свойства.

Известно, что добавление ПВХ придает резиновым изделиям полезные технические свойства, такие как химическая стойкость (особенно кислотной и щелочной) в различных средах, хорошие электрические свойства, озоностойкость, негорючесть, высокую механическую прочность и твердость. Недостатками ПВХ являются низкая стойкость к ударным нагрузкам, действию щелочей, света. Применение ПАН способствует повышению термостойкости, уменьшению ползучести, повышению водо- и атмосферостойкости, стойкости к действию бензина и масел.

При введении этих полимеров в резиновые смеси на основе неполярных каучуков (этилен-пропиленового, бутадиен-стирольного) заметного упрочнения вулканизатов не наблюдается, хотя комплекс свойств резин в целом улучшается (табл. 4.11). Методом электронной микроскопии установлено наличие в вулканизатах с ПВХ и ПАН грубодисперсных частиц наполнителя, состоящих из агломератов слипшихся частиц. Это обстоятельство, а также отсутствие химического взаимодействия между компонентами определяют низкие значения физико-механических показателей в резинах с полимерными наполнителями. Введение сложноэфирных пластификаторов (дибутилфталата, дибутилсебадината), а также полиэфирных пластификаторов, хлорпарафинов и других добавок способствует улучшению диспергирования и

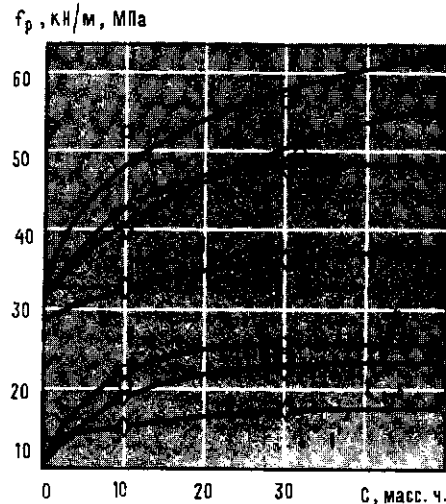
Таблица 4.9

соединениями и минеральными наполнителями (состав смеси кислоты 1,0, оксида цинка 5,0, ПН-6 5,0)

Каолин, 75 масс. ч.				Мел, 75 масс. ч.			
ное соединение, масс. ч.							
без до- бавки	АА 20	МАО 20	ЦЭМА 10	без до- бавки	АА 20	МАО 20	ЦЭМА 10
2,4	5,7	5,8	5,3	3,4	5,0	5,4	4,7
0,89	—	3,5	4,0	0,5	2,4	2,3	1,1
750	300	650	575	800	500	600	750
47	58	55	58	37	55	60	61
8	22	27	20	5	13	19	8
30,6	35,8	36,4	38,5	—	—	—	—
0,9	—	1,1	1,1	—	—	—	—
1100	547	550	—	1740	750	713	—
10	—	29,6	12,6	10,8	27,4	—	16,2

Рис. 4.7.

Зависимость прочности при растяжении (1, 2, 3, 4, 5) и сопротивления раздиру (1', 2', 4', 5') вулканизатов из СКЭПТ-40 без ОЭА (1, 1') и с 5 (2, 2', 5, 5'), 10 (3), 20 (4, 4') олигоэфиракрилатов ТГМ-3 (2, 3, 4) и Д-20/50 (5) от содержания полиакрилонитрила.



совместимости компонентов, но улучшение физико-механических свойств резин при этом не наблюдается (см. табл. 4.11). Однако свойства вулканизатов заметно улучшаются при введении в такую смесь ОЭА, что подтверждается данными для композиций СКМС-30 или СКЭПТ с ПАН и олигоэфиракрилатом ТГМ-3 (см. табл. 4.11 и рис. 4.7). [143].

Жидкие олигомеры, как и в композициях каучук-олигомер-минеральный наполнитель, сорбируются на поверхности частиц полимерных наполнителей, способствуя улучшению их диспергируемости в каучуке, повышению химического и физического взаимодействия компонентов

Таблица 4.10

Влияние природы наполнителя на свойства резиновых смесей и резин на основе СКН-26 (состав смеси в масс. ч.: оксида цинка 5,0, стеариновой кислоты 1,0, наполнителя 50, олигомера 30, пероксидомона F-40 1,0) [117]

Показатель	ПМ-75			Каолин		ПМ-75 : Каолин (1 : 1)	
	без до-бавки	Д20/50	ДФ	без до-бавки	Д20/50	без до-бавки	Д20/50
Вязкость, ед. по Муни	100	30	30	40	14	70	15
Время изготовления смесей на вальцах, отн. ед.	2,5	1	1	3	1	2	1
Время заготовки детали в прессе, отн. ед.	4	1	1	2	0,5	3	0,7
Прочность при растяжении, МПа	23	23	16	5	13	15	21
Относительное удлинение при разрыве, %	450	340	500	560	380	380	380
Твердость по Шору А, усл. ед.	75	78	50	50	72	60	75
Эластичность по отскоку, %	25	23	38	50	47	48	44
Сопротивление многократному растяжению, тыс. циклов	1	10	10	10	15	2	18

композиции на границе раздела фаз. Известно, что олигомеры хорошо смачивают поверхность пластиков. Например, «олигоэфиракрилатное число» (по ТГМ-3) для ПАН равно 190 мг/100 г [144]. Полимерные наполнители довольно хорошо набухают в адсорбированном олигомере [130]. Это приводит к разрыхлению поверхности полимерного наполнителя и увеличению физического взаимодействия его с ОЭА. В процессе вулканизации адсорбированные молекулы олигомера полимеризуются и частично прививаются к каучуку, обеспечивая повышенное межфазное взаимодействие. Образование пленки олигомера ТГМ-3, заполимеризованного на поверхности частиц ПАН и химически связанного с каучуком, подтверждается электронно-микроскопическими и другими исследованиями [143].

Особенно эффективным является применение полимерных наполнителей с композициями неперелетных соединений, например олигомера ТГМ-3 с цианэтилметакрилатом (2 : 1). Применение ПВХ в сочетании с хлорэтилметакрилатом и хлорпарафинами позволяет повысить огнестойкость, а в сочетании с ЦЭМА или олигодиенами с функциональными группами — масло- и морозостойкость резин.

Таблица 4.11

Влияние состава каучук-полимер-олигомерных композиций на свойства резин на их основе

	Состав композиции, масс. ч.									
	СКМС-30АРК	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Поливинилхлорид	30	30	30	30	30	—	—	—	—	—
Полиакрилонитрил	—	—	—	—	—	20	20	40	60	100
Олигомер ТГМ-3	—	—	30	—	—	—	20	20	20	20
Олигомер Д-35	—	—	—	30	7,5	—	—	—	—	—
Цианэтилметакрилат	—	—	—	—	7,5	—	—	10	10	10
Дибутилфталат	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—
Пероксид дикумила	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Прочность при растяжении, МПа	1,70	1,22	8,8	5,8	13,2	3,1	9,1	8,9	7,3	6,5
Относительное удлинение при разрыве, %	410	380	190	135	220	225	230	460	230	110
Степень набухания (20°C, 3 сут), %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
в смеси бензин — бензол (3 : 1)	147	154	100	98	91	125	112	106	102	84
в бензине	107	—	—	—	58	51	—	—	—	—
Озоностойкость ($C_{\text{озона}}$ $1 \cdot 10^{-5}\%$, 50°C, деформация 20%)	2,5	4	13,5	—	—	—	—	—	—	—
Твердость по ТИР, усл. ед.	56	—	82	96	—	51	57	72	72	90
Температура хрупкости, °C	—	—	—	—	—	-54	-62	-57	-48	-42
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при -45°C	—	—	—	—	—	0,45	0,24	0,47	0,37	0,48
Время горения, с	225	—	101	40	—	—	—	—	—	—

Композиции с олигодиенами и олигоолефинами

Для модификации эластомеров олигомерными добавками все большее значение в резиновой промышленности приобретают жидкие углеводородные каучуки – олигодиены [145–148], представляющие собой линейные низкомолекулярные полимеры с консистенцией вязких жидкостей, которые обладают текучестью при комнатной температуре. Разработаны методы синтеза низкомолекулярных аналогов практически всех известных эластомеров, а также новых типов жидких углеводородных каучуков с концевыми функциональными группами различной природы. Производство жидких каучуков непрерывно возрастает [145, 149–151]. В настоящее время осваивается литьевой метод получения шин и резиновых технических изделий – метод жидкого формования [82, пленарн. докл. 152–157], показана принципиальная возможность изготовления рукавов [158] и конвейерных лент [131] из олигодиенов, наполненных волокнами.

Не менее важным является применение жидких каучуков в качестве пластификаторов высокомолекулярных каучуков (при разработке каучук-олигомерных композиций), для изготовления герметиков, клеев, разнообразных заливающих композиций, фактисов, дорожных покрытий и др. [120, 131, 157–161].

При разработке каучук-олигомерных композиций применяют олигодиены как без функциональных групп, так и содержащих в цепи функциональные группы.

5.1. Особенности поведения композиций с олигодиенами

Подобно олигоэфиракрилатам, олигодиены являются добавками полифункционального действия. Они положительно влияют как на технологические свойства резиновых смесей, так и на эксплуатационные характеристики резин. Для олигодиенов с функциональными группами характерна дифильность вследствие сочетания в их молекулах неполярных диеновых фрагментов и полярных функциональных групп (распределенных статистически или на концах цепи олигомера); их молекулярная масса составляет 1000–5000. В композициях на основе малополярных каучуков диеновые фрагменты способствуют совместимости олигодиенов с каучуком, тогда как полярные фрагменты, содержащие функциональные группы, склонны к ассоциации и уменьшают совместимость олигодиенов с каучуком.

Сильное ассоциативное взаимодействие гидразидных групп в олигоизопрендигидразиде обнаружено термомеханическим и радиотермолюминесцентным методами [162], а для ряда других олигоди-

Наибольший эффект достигается при введении полимерных наполнителей с олигомерами в виде предварительно приготовленных композиций определенного состава (пластизолей).

Резиновые материалы, содержащие полимерные наполнители, обладают также специфическими свойствами, обусловленными химической природой термопластичного полимера. Так, резины на основе этиленпропиленового каучука с ПАН и ОЭА характеризуются повышенными маслостойкостью, водостойкостью, адгезией к металлам (табл. 4.12). Введение ПВХ с ОЭА повышает озоностойкость и огнестойкость резин на основе бутадиен-стирольного и других малополярных каучуков (см. табл. 4.11). Сочетание таких показателей с хорошими технологическими свойствами резиновых смесей, связанными с пластифицирующим действием жидких полимеризационноспособных соединений, расширяет возможности создания новых резиновых материалов с особыми свойствами.

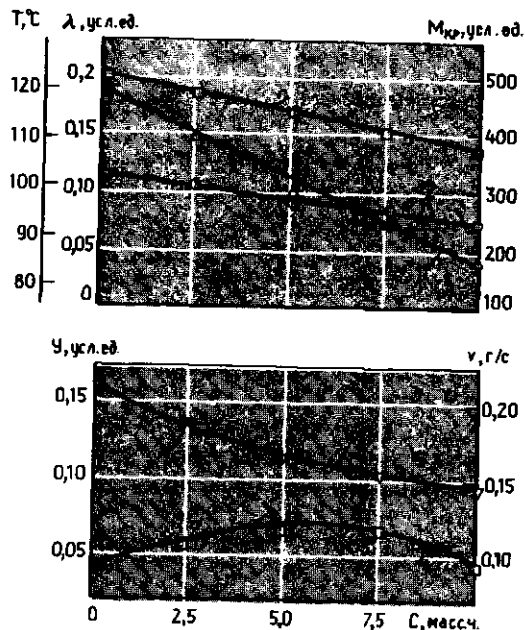
Таблица 4.12

Влияние состава смеси на свойства резин на основе СКЭПТ

	Состав, масс. ч.						
СКЭПТ-40	100	100	100	100	100	100	100
Полиакрилонитрил	—	30	30	—	—	—	—
Поливинилхлорид	—	—	—	30	30	30	30
Пероксисмон F-40	7	7	7	6	6	6	6
Сера	0,4	0,4	0,4	—	—	—	—
Технический углерод ПМ-75	25	25	25	—	—	—	—
Оксид цинка	3	3	3	5	5	5	5
Олигомер ТГМ-3	—	10	—	15	—	—	—
СКН-18-1	—	—	—	—	15	—	—
Цианэтилметакрилат	—	—	—	—	—	15	—
Вязкость, ед. по Муни, при 120 °С	70	60	70	—	—	—	—
Прочность при растяжении, МПа	17,0	18,5	15	7,8	6,8	7,0	2,7
Относительное удлинение при разрыве, %	560	530	500	175	210	200	140
Температура стеклования, °С	– 59	– 51	– 58	—	—	—	—
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при – 45 °С	0,26	0,24	0,26	0,11	0,17	0,24	0,13
Прочность крепления к стали (без клея), МПа	0,5	3,5	0,8	—	—	—	—
Коэффициент теплового старения (нефть, 150 °С, 10 сут):							
по прочности при растяжении	0,05	0,25	0,10	—	—	—	—
по относительному удлинению при разрыве (нефть 250 °С, 1 сут)	0,01	0,34	0,15	—	—	—	—
по прочности при растяжении	0,03	0,20	0,08	—	—	—	—
по относительному удлинению при разрыве (вода, 120 °С, 10 сут)	0,01	0,30	0,12	—	—	—	—
по прочности при растяжении	1,0	1,0	0,8	—	—	—	—
по относительному удлинению при разрыве	1,0	1,0	0,8	—	—	—	—

Рис. 5.1.

Зависимость обрабатываемости λ (1), температуры смеси в конце смешения (2), крутящего момента (3), производительности процесса шприцевания v (4) и усадки после шприцевания (5) смеси на основе СКЭПТ, содержащей 50 масс. ч. технического углерода ПМ-75, от концентрации олигодиендигидразида СКИ-ГД.



энов — электронно-микроскопическим и рентгеновским методами [163]. Эти взаимодействия распространяются на весь объем композиции, как об этом свидетельствует исследование фазовой структуры композиций путем снятия реплик с поверхности образцов (исходных и после раздира), и фиксируются уже при небольшом (до 1%) содержании олигодиена.

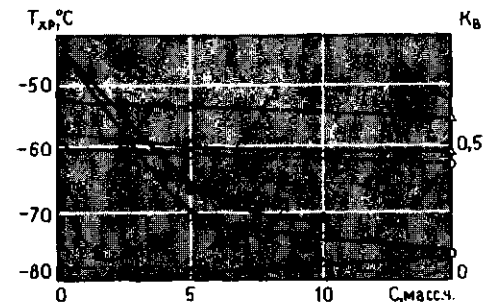
Однако стремление к разделению фаз, обусловленное ассоциацией полярных групп, не реализуется в широком интервале составов композиций каучук-олигодиен вследствие хорошей совместимости с каучуком диеновых фрагментов олигомера. Состав однофазных композиций зависит от совместимости каучука и диеновых фрагментов олигомера и полярности функциональных групп в нем. Например, равновесное набухание при 50°C изопренового каучука СКИ-3 в олигоизопрендигидразиде составляет 45%, а полярного бутадиен-нитрильного олигомера только 1–5%. Полярный бутадиен-нитрильный каучук, наоборот, довольно хорошо набухает в полярных бутадиен-нитрильных олигомерах (равновесное набухание 38–40%) и плохо — в малополярных (в них равновесное набухание не превышает 4–5%). С увеличением полярности функциональных групп совместимость олигодиена с неполярным каучуком обычно уменьшается, а при повышении молекулярной массы [до $(8 - 10) \cdot 10^3$] олигодиена улучшается.

Хотя фазовые диаграммы для композиций каучук-олигодиены до сих пор не получены, имеющиеся данные показывают, что практически важные композиции, содержащие не больше 5 масс. ч. олигодиена, являются однофазными и подобно композициям каучук-ОЭА описываются закономерностями молекулярной пластификации эластомеров. Однако эти композиции, как и композиции с ОЭА, содержат в основном ассоциаты олигомерных молекул, а не растворенные молекулы.

В резиновых смесях олигодиены с функциональными группами соединяют достоинства олигомеров различного типа и являются одновременно эффективными пластификаторами, диспергаторами (рис. 5.1)

Рис. 5.2.

Зависимость температуры хрупкости (1, 2) и коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению при -20° (3), -30° (3', 4), -40° (3'') резин на основе СКН-26 от содержания олигодиендигидразида СКИ-ГД (2, 3, 3', 3'') и СКН-18-1А (1, 4). Состав смеси, масс. ч.: каучука—100, серы—1,5, каптакса—0,8, оксида цинка 5.



и повысителями клейкости, способствуют увеличению усталостной выносливости вулканизатов. Как и при использовании олигомеров других типов, вязкость композиций каучук-олигодиен снижается больше при использовании менее вязких и менее полярных олигомеров (содержащих нитрильные, гидроксильные функциональные группы) и меньше при применении более вязких и сильнее ассоциированных олигодиенов, содержащих такие группы как гидразидные, карбоксильные или изоцианатные. Этот эффект наиболее отчетливо проявляется в композициях на основе малополярных каучуков-этилен-пропиленового, изопренового, бутадиен-стирольного и других.

При вулканизации заметного увеличения прочностных характеристик ненаполненных композиций каучук-олигодиен не наблюдается, так как олигодиены и в лучшем случае лишь частично химически связываются каучуком. Из-за их большой молекулярной массы морозостойкость резин на основе как малополярных, так и полярных (хлоропеновый, бутадиен-нитрильный) каучуков, определяемая по температуре стеклования или коэффициентам морозостойкости при пониженных температурах при введении олигодиена заметно не улучшается. Только в резинах на основе этилен-пропиленового каучука при добавлении олигодиена наблюдается увеличение коэффициента морозостойкости при $-30 \div -55^\circ\text{C}$. Специфичным для полученных вулканизатов является понижение температуры хрупкости при использовании олигодиенов в составе композиций на основе как этилен-пропиленового, так и бутадиен-нитрильного каучуков (рис. 5.2). Этот эффект увеличивается при уменьшении совместимости компонентов композиции.

Практическое применение находят наполненные композиции каучук-олигодиен. Снижение вязкости наполненных композиций меньше зависит от содержания олигодиена и происходит в заметной степени при его содержании более 5–10 масс. ч. При меньшей дозировке олигомера вязкость наполненных композиций не меняется или даже несколько возрастает (рис. 5.3).

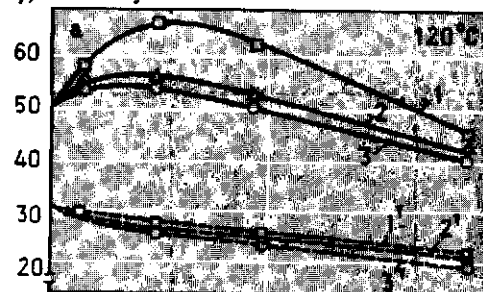
В отличие от низкомолекулярных пластификаторов типа вазелинового масла использование малых добавок олигодиенов с функциональными группами приводит к увеличению образования углерод-каучукового геля (УКГ) и связанного каучука в нем, а также к увеличению когезионной прочности смесей (рис. 5.4). Увеличение когезионной прочности на-

Рис. 5.3.

Зависимость вязкости по Муни от содержания олигодиенов ОИДГ (1, 1'), ОБК (2, 2'), ОБНК (3, 3'), СКД-ОА (4, 4'), СКН-18-1А (5, 5'), вазелиновое масло (6):

1', 2', 3', 4', 5' — неплавленные композиции; 1, 2, 3, 4, 5 — композиции содержащие 50 масс. ч. технического углерода ПМ-75.

η , ед. по Муни



полненной композиции в существенной степени определяется природой и концентрацией функциональных групп олигодиена. По влиянию на когезионную прочность (табл. 5.1) они располагаются в следующий ряд: гидразидная > изоцианатная > карбоксильная-эпоксидная > нитрильная. Так же уменьшается их энергия когезии [164].

В настоящее время разрабатываются различные пути повышения полярности функциональных групп в олигодиенах путем направленных химических превращений. Например, вместе с олигодиеном в композицию вводят соагенты, способные реагировать с имеющимися в нем функциональными группами. Этот способ был использован при разработке каучук-олигомерных композиций для крупногабаритных шин [82, препринт С-1, 161].

Использование комбинаций олигомеров с группами, реагирующими друг с другом, уменьшает их совместимость с каучуком вследствие увеличения молекулярной массы продукта реакции по сравнению с исходными олигомерами, а также образования микроассоциатов полярных групп (до начала их взаимодействия) и появления новых полярных группировок в процессе химического взаимодействия между олигодиенами. Такие эффекты наблюдаются, например, при совместном использовании олигодиенов с гидразидными группами и эпоксидных смол, при взаимодействии которых получают полиоксикалгидразиды, или же олигодиенов с изоцианатными и гидразидными группами,

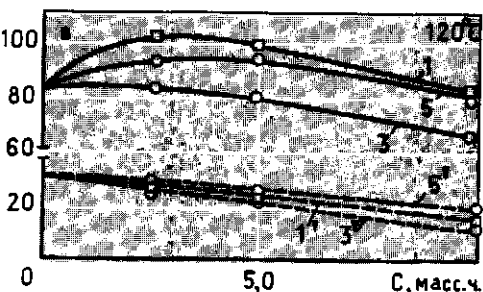
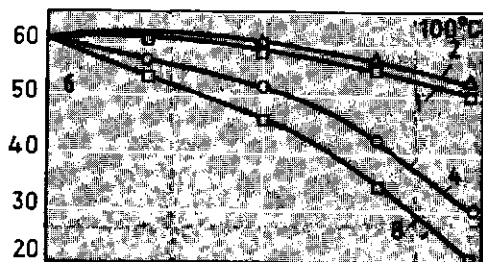
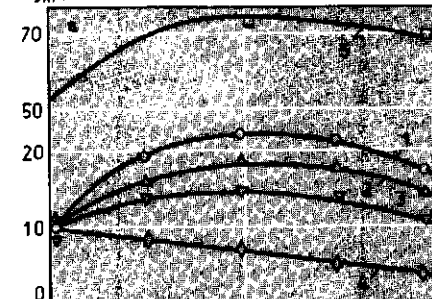


Рис. 5.4.

Зависимость содержания УКГ (а) и когезионной прочности (б, в) каучук-олигомерных композиций на основе СКЭПТ (1, 2, 3, 4), СКИ-3 (5, 6, 7), СКМС-30 АРК (8, 9), СКН-26 (10) от концентрации олигодиенов с концевыми гидразидными (1, 5, 8), карбоксильными (2, 3, 6, 7, 10), эпоксидными (9) группами или вазелинового масла (4), ОБК (2, 6) и ОБНК (3, 7, 10).

$C_{\text{УКГ}}, \%$



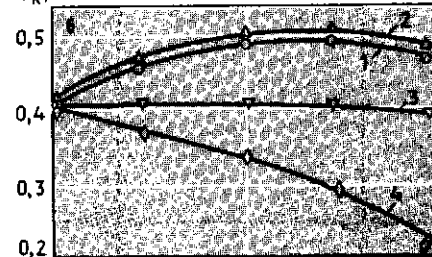
при реакции которых образуются полиуретангидразоны [165, 166]. Подобные смеси олигомеров влияют на технологические свойства композиций в большей мере, чем индивидуальные продукты.

Влияние олигодиенов на свойства резиновых смесей и резин проявляется сильнее при использовании малоусиливающего наполнителя. При введении полуактивных и особенно активных типов технического углерода улучшение свойств композиций под влиянием олигодиенов выражено в меньшей мере (табл. 5.2).

Для невулканизованных композиций эти эффекты особенно наглядны при сравнении степени увеличения УКГ или когезионной прочности при введении олигомера. Для вулканизатов наибольшие эффекты проявляются в увеличении их динамической выносливости. Выявляющийся из данных табл. 5.2 характер изменения свойств композиций на основе СКЭПТ наблюдался также в композициях на основе изопренового каучука СКИ-3, бутадиен-стирольного каучука СКМС-30 АРК и других. Например, для резин на основе СКИ-3 степень увеличения когезионной прочности уменьшается от 1,83 до 0,45 при изменении типа технического углерода в композиции от ПМ-15 до ПМ-100.

Улучшение свойств невулканизованных композиций каучук-олигодиен не связано со сшиванием или химическим взаимодействием компонентов при смешении. Это следует, в частности, из анализа ИК-спектров композиций (они практически не изменяются), а также отсутствия расхода функциональных групп олигодиена после длительного прогрева композиций при 100°C. Полагают поэтому, что олигодиены влияют на

$f_k, \text{МПа}$



$f_k, \text{МПа}$

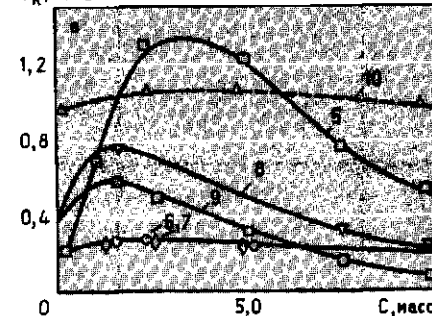


Таблица 5.1

Влияние природы олигодиена (10 масс. ч.) на свойства резиновых смесей и резин на основе СКЭПТ-40, наполненных 50 масс. ч. технического углерода ПМ-75

Показатель	Без до- бавки	ОИДГ	СКД-ОА	ОБК	Вазели- новое масло И-84
Содержание УКГ, %	9,0	16,0	18,0	18,0	4,0
Вязкость, ед. по Мунн	63	48	30	52	24
Пластичность по ГОСТ 415-75, усл. ед.	0,29	0,42	0,41	0,40	0,46
Когезионная прочность, МПа	0,38	0,50	0,33	0,45	0,20
Усадка после шприцевания усл. ед.	1,68	1,43	1,50	1,38	
Степень сшивания 1/Q (по максимальному набуханию в м-ксилоле)	0,42	0,34	0,31	0,36	0,31
Содержание золь-фракции, %	4,4	6,0	6,6	5,5	12,0
Напряжение при удлинении 100%, МПа	3,0	3,0	2,5	3,0	1,7
Прочность при растяжении, МПа	16,0	15,0	13,3	14,3	13,0
Относительное удлинение при разрыве, %	300	370	390	340	370
Сопротивление раздиру, кН/м	28	40	35	39	26
Твердость по Шору А, усл. ед.	63	60	58	60	56
Эластичность по отскоку, %	42	40	36	41	46
Сопротивление многократному растяжению при $\epsilon = 150\%$, тыс. циклов	2,3	55,0	47,0	56,7	83,0
Коэффициент теплового старе- ния по прочности при растяже- нии (150 °С, 7 сут)	0,66	0,45	0,50	0,53	0,55
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановле- нию при -50 °С	0,05- 0,10	0,20- 0,30	0,20- 0,30	0,20- 0,30	0,30 0,35

формирование структуры резиновой смеси при ее изготовлении. В нача-
ле процесса молекулы олигомера быстрее высокомолекулярного каучу-
ка адсорбируются на поверхности частиц наполнителя и, смачивая их,
способствуют дезагрегации агломерированных частиц технического
углерода. При этом диспергирование технического углерода улучшается
и соответственно изменяются свойства резиновых смесей, включая УКГ
и когезионную прочность. Однако энергия адсорбции макромолекул
каучука много выше, чем олигомера, поэтому каучук постепенно вытес-
няет олигомер с поверхности частиц наполнителя в объем эластомера
и на последующих стадиях переработки, а также в вулканизатах он про-
являет свойства пластификатора.

Подтверждением такого представления о характере действия олиго-
меров в наполненных композициях является сильная зависимость
свойств резиновых смесей и резин от порядка введения в смесь олиго-
диена и технического углерода. Если в композициях на основе этилен-
пропиленового каучука предпочтительно введение олигоизопреنديгид-
разида после технического углерода или еще лучше в виде маточной
смеси технического углерода и олигодиена (табл. 5.3), то в композициях
на основе СКИ-3 наиболее высокие показатели достигаются при введе-
нии СКИ-ГД до технического углерода (табл. 5.4). Для композиций на
основе ЭПК, который мало деструктируется и плохо взаимодействует
с техническим углеродом при смешении, дезагрегация агломератов тех-
нического углерода под воздействием олигодиена значительно улуч-
шает свойства композиций. Этому способствует ограниченная совмести-
мость ЭПК и СКИ-ГД, вследствие чего СКИ-ГД полнее сорбируется
наполнителем. Изопреновый каучук интенсивно взаимодействует с тех-
ническим углеродом при смешении и без олигомера, поэтому увеличе-
ние эффективности процесса при дополнительной дезагрегации агломе-
ратов технического углерода невелико. В связи с этим введение
СКИ-ГД совместно и после технического углерода не приводит к за-
метному улучшению свойств. Эффективным оказывается введение оли-
гомера до наполнителя. По-видимому, в характеризующейся достаточ-

Таблица 5.2

Влияние типа технического углерода (50 масс. ч.) на свойства резиновых
(состав вулканизирующей группы в масс. ч.):

Показатель	ПМ-15	
	без добавки	5,0 масс. ч. ОИДГ
Содержание УКГ, %	5,0	21,0
Степень увеличения УКГ, %	320	
Когезионная прочность, МПа	2,3	3,4
Степень увеличения когезионной прочности, %	48	
Степень сшивания 1/Q	0,40	0,33
Напряжение при удлинении 100%, МПа	1,9	1,6
Прочность при растяжении, МПа	10,5	9,8
Относительное удлинение при разрыве, %	352	380
Сопротивление многократному растяжению при $\epsilon = 150\%$, тыс. циклов	15,0	120,0

смесей и резин на основе СКЭПТ-40, содержащих олигоизопреنديгидразид
оксида цинка 5, пероксидомона 6, серы 0,4)

ПМ-50		ПМ-75		ПМ-100	
без добавки	5,0 масс. ч. ОИДГ	без добавки	5,0 масс. ч. ОИДГ	без добавки	5,0 масс. ч. ОИДГ
8,0	23,3	10,0	28,0	19,0	33,0
188		180		73	
3,0	3,9	3,8	4,6	4,2	4,8
30		21		14	
0,40	0,39	0,42	0,39	0,42	0,39
2,7	2,4	2,9	2,9	3,2	2,9
11,5	14,0	16,0	15,8	18,3	17,9
245	320	260	360	230	390
7,0	80,0	2,5	32	13,0	35,0

но хорошей совместимостью композиции СКИ-3 – СКИ-ГД небольшие добавки олигомера, как и в композициях каучук – линейный ОЭА приводят к увеличению их вязкости, что способствует улучшению диспергируемости технического углерода, повышению УКГ и когезионной прочности резиновых смесей, улучшению динамических и усталостных свойств резин.

Для мало разрушающихся при смешении каучуков рекомендуется вводить олигодienes в резиновую смесь после наполнителя или в виде предварительно приготовленной маточной смеси с наполнителем (см. табл. 5.3).

Для олигомеров с карбоксильными группами весьма эффективно изготовление маточных смесей с оксидом цинка [а.с. 819126, 1981 г. (СССР)]. Это облегчает последующую развеску и введение его в резиновую смесь, а также позволяет уменьшить время смешения. При повышении температуры происходит разрушение физических или солевых связей между карбоксильной группой и оксидом металла и олигомер переходит в исходное жидкое состояние и выполняет функции пластификаторов в резиновых смесях. Этот способ интересен как пример решения проблемы введения вязких олигомерных жидкостей в резиновую смесь. Целесообразно использовать в качестве загустителей также минеральные наполнители (каолин, мел, силикат кальция и т.д.).

Введение олигодienes в резиновые смеси в количестве свыше 10 масс. ч. позволяет повысить содержание в них наполнителя без ухудшения технологических и реологических свойств смесей.

Таким образом, олигодienes с функциональными группами можно рассматривать как промоторы, активизирующие взаимодействие между эластомером и техническим углеродом в процессе смешения.

Особенности вулканизации композиций каучук – олигодienes. Олигодienes в отличие от олигоэфиракрилатов малореакционноспособны в процессах привитой полимеризации. Однако они вступают в реакции с компонентами вулканизирующей системы, уменьшая эффективность вулканизации, и присоединяются к макромолекулам каучука, поскольку

Таблица 5.3

Влияние способа введения ОИДГ (5 масс. ч.) на физико-механические показатели резиновых смесей и резин на основе СКЭПТ-40

Показатель	До технического углерода	После технического углерода	В виде маточной смеси ОД:ПМ-75 (1:1)
Когезионная прочность, МПа	0,45	0,49	0,52
Содержание УКГ, %	11,5	17,5	26,0
Содержание связанного каучука в УКГ, %	30,0	32,0	37,0
Крутящий момент при смешении (25 мин), кГм	440	445	460
Напряжение при удлинении 100%, МПа	3,1	3,3	3,4
Прочность при растяжении, МПа	15,4	15,8	16,0
Относительное удлинение при разрыве, %	365	370	350
Сопротивление многократному растяжению при $\epsilon = 150\%$, тыс. циклов	14,0	33,8	17,0

в молекулах обоих компонентов композиции содержатся однотипные химические группировки (α -метиленовые группы, двойные связи). Эффективность сшивания композиции при увеличении степени присоединения олигодienes к каучуку уменьшается, что вызывает необходимость корректировки рецептуры резиновых смесей, содержащих олигодienes. Эффективность химического соединения высокомолекулярного каучука и олигодienes при вулканизации определяется химической природой компонентов, а также типом вулканизирующих агентов и наполнителя. Наряду с реакциями по углеводородным фрагментам возможно взаимодействие по функциональным группам, которые вступают при вулканизации в характерные для них реакции [8, с. 133; 17, с. 323; 167]. Эффективность этих реакций возрастает в присутствии соединений, способных реагировать с функциональными группами олигодienes [161; пат. ФРГ 1234382, 1967 г.].

Таблица 5.4

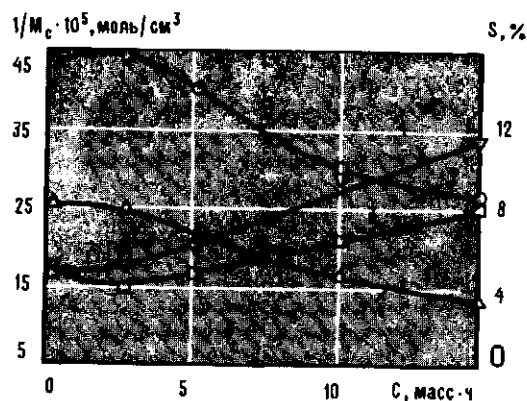
Влияние способа введения 5 масс. ч. ОИДГ с 3,9% концевых групп на физико-механические показатели резиновых смесей и резин на основе СКИ-3 с 50 масс. ч. ПМ-75

Показатель	До технического углерода	Совместно с техническим углеродом	После технического углерода	Без добавки
Когезионная прочность, МПа	0,98	0,87	0,84	0,23
Содержание УКГ, %	32,8	26,9	24,9	24,7
Твердость по Шору А, усл. ед.	61	59	59	57
Эластичность по отскоку, %	39	43	41	41
Прочность при растяжении, МПа	28,1	25,7	24,6	20,4
Относительное удлинение при разрыве, %	570	530	510	450
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при -40°C	0,70	0,64	0,59	0,64
-50°C	0,52	0,49	0,39	0,52
Степень сшивания $1/Q$ по набуханию в м-ксилоле, %	0,32	0,31	0,29	0,30
Содержание золь-фракции, %	3,2	2,5	2,2	2,5
Динамический модуль, МПа	3,9	3,1	2,8	2,7
Модуль внутреннего трения при ЗПИ*, МПа	0,48	0,49	0,57	0,56
Теплообразование при ЗПИ*, $^\circ\text{C}$	44	43	41	50
Коэффициент теплового старения (100°C , 3 сут.)				
по прочности при растяжению	0,50	0,45	0,47	0,44
по относительному удлинению при разрыве	0,64	0,60	0,68	0,60

* ЗПИ – знакопеременный изгиб.

Рис. 5.5.

Зависимость концентрации активных цепей (1, 2) и золь-фракции (3, 4) в ненаполненных (1, 3) и содержащих 50 масс. ч. технического углерода ПМ-75 (2, 4) вулканизатах СКЭПТ-40 с 6,0 масс. ч. пероксидона F-40 от содержания олигодиедигидразида ОИДГ.



При пероксидной вулканизации эластомеров введение малых добавок (1–5 масс. ч.) олигодиенов практически не влияет на скорость и степень вулканизации ненасыщенных каучуков (СКИ-3, СКН-26) и несколько уменьшает скорость пероксидной вулканизации СКЭПТ. С увеличением концентрации олигодиенов степень сшивания вулканизатов заметно уменьшается (рис. 5.5), поэтому в композициях, содержащих больше 5 масс. ч. олигодиена, следует увеличивать количество пероксида в смесях пропорционально концентрации введенного олигодиена (для эффективного сшивания олигодиенов в единую сетку без каучука необходимо 6–8 масс. ч. пероксидона F-40 на 100 масс. ч. олигомера).

В композициях, наполненных техническим углеродом, введение олигодиена сопровождается более заметным уменьшением степени сшивания и увеличением количества золь-фракции на основе как неполярных (СКЭПТ, СКЭП), так и полярных (СКН-26) каучуков.

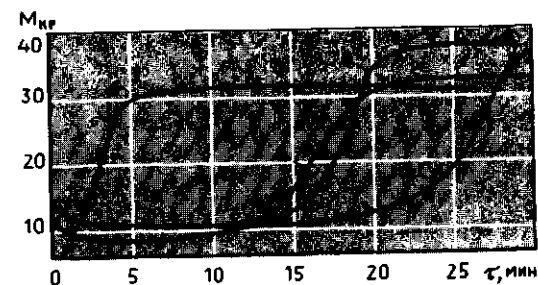
Увеличение расхода пероксида в присутствии технического углерода связано, очевидно, с его адсорбцией на поверхности частиц наполнителя [168]. При этом усиливается его взаимодействие с олигодиеном, адсорбированном на наполнителе, а с каучуком уменьшается, что приводит к снижению степени сшивания вулканизатов.

При серной вулканизации каучук-олигомерных композиций изменение скорости и степени сшивания также определяется типом каучука, концентрацией и химическим строением олигодиенов. Серная вулканизация СКЭПТ в присутствии олигодиенов ингибируется, так как вулканизующие агенты быстро реагируют с высоконенасыщенными олигомерами и медленно с каучуком, содержащим небольшое число двойных связей. При этом высокомолекулярный каучук сшивается очень слабо.

Эффективность серной вулканизации ненасыщенных каучуков возрастает при введении 1–5 масс. ч. олигомеров (рис. 5.6). Для композиций, содержащих свыше 10 масс. ч. олигодиена необходимы увеличение концентрации серы и ускорителей и изменение их соотношения. Предложена эмпирическая формула для расчета концентрации вулканизующих агентов в смесях с олигодиенами [а.с. 891568, 1981 г. (СССР)]. Однако при использовании 1–15 масс. ч. олигодиена концентрацию можно подбирать опытным путем, увеличивая содержание агентов вулканизации

Рис. 5.6.

Изотермы вулканизации смесей на основе СКИ-3 без добавок (1), с 5 (2), 20 (3) масс. ч. ОИДГ и 5 масс. ч. ОБНК (4). Состав смеси, масс. ч.: каучука 100, серы 1,2, сульфенамида Ц 0,8, оксида цинка 5,0, стеариновой кислоты — 1,0.



пропорционально количеству введенного олигомера. При этом следует учитывать, что для сшивания 100 масс. ч. олигобутадиенов или олигобутадиенакрилонитрилов необходимо по 4–5 масс. ч. серы и ускорителей. Влияние олигодиенов на кинетику серной вулканизации определяется типом функциональной группы в них. При вулканизации СКИ-3 серой с сульфенамидом Ц по влиянию олигодиенов на скорость вулканизации функциональные группы можно расположить в ряд: гидразидная > > изоционатная > нитрозоаминная > амидоксимная > карбоксильная > > эпоксидная > нитрильная ≥ без функциональных групп. Показано, например, что олигоизопреидигидразид в композиции на основе СКИ-3 сильно увеличивает скорость вулканизации и может рассматриваться как ускоритель аминного типа. Аналогичные результаты получены и при исследовании вулканизации каучук-олигомерных композиций на основе СКН-26.

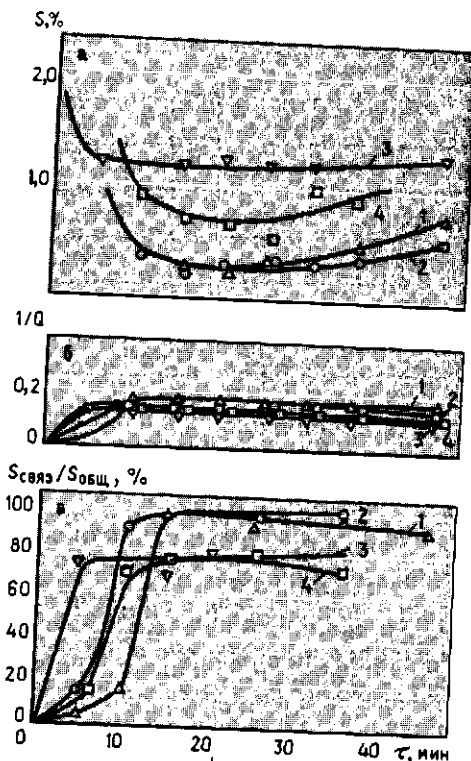
Наряду с взаимодействием ОИДГ с серой, в процессе вулканизации могут протекать реакции гидразидной группы олигодиена с функциональными группами в других компонентах резиновой смеси: карбоксильными (например, стеариновая кислота), гидроксильными (модификатор РУ и т.п.), эпоксидными (эпоксидные смолы) [165, 166, 169].

Химические реакции по функциональной группе характерны и для других олигодиенов [161, с. 19]. С помощью подобных реакций можно синтезировать в среде эластомера при вулканизации новые полимеры с гетероцепными блоками [161, 162, 169–171]. Полагают, что такие полимеры прививаются к цепям каучука и образуют собственную трехмерную сетку [161].

Олигодиены с карбоксильными группами ускоряют серную вулканизацию СКИ-3 в отсутствие дополнительных соагентов, удлиняющих цепи олигомера (рис. 5.7), т.е. проявляют при вулканизации свойства активаторов серной вулканизации. При этом в начальный период возрастает концентрация связанной серы при уменьшении общей степени сшивания и увеличения содержания золь-фракции по сравнению с вулканизатами без олигомеров (см. рис. 5.7). По-видимому, адсорбируясь на поверхности оксида цинка, карбоксильные группы олигодиена реагируют с ним и в виде цинковых солей образуют в среде эластомера микрообласти, подобные мицеллам таких ПАВ, как стеарат цинка. В этих мицеллах преимущественно концентрируются молекулы серы и ускорителя и на первой стадии серной вулканизации возрастает эффективность образования активных промежуточных продуктов взаимо-

Рис. 5.7.

Изменение содержания золь фракции (а), степени сшивания по максимуму набухания в м-ксилоле (б) и количества связанной серы (в) в процессе вулканизации смесей на основе СКИ-3 при 150 °С без добавок (1), с 3 (2) и 20 (3) масс. ч. ОИДГ и с 5,0 масс. ч. ОБНК (состав смеси см. рис. 5.6).



действия серы и ускорителя (ДАВ). Однако эффективность сшивания каучука уменьшается, так как быстрее всего при дальнейших превращениях ДАВ сшиваются молекулы олигодиена.

После присоединения олигодиена к каучуку важным фактором формирования вулканизационной структуры является также ассоциация полярных групп с образованием микрогетерогенных малосовместимых с эластомером образований. Положительное влияние таких элементов вулканизационной сетки на свойства резин рассмотрено выше на примере композиций каучук-олигоэфиракрилаты. Так, для серных вулканизатов из композиций каучук-олигодиен-дикарбоновая кислота (ОБК) наблюдается повышение прочностных и динамических характеристик, твердости, сопротивления раздиру и истиранию, улучшение износостойкости. Однако при повышении температуры ассоциативные взаимодействия («слабые» вулканизационные связи) быстро ослабевают и прочностные свойства вулканизатов ухудшаются.

Существенным преимуществом композиций, содержащих олигодиены с карбоксильными группами, по сравнению с карбоксилатными каучуками является уменьшение склонности к подвулканизации при смешении, так как несмотря на возможность взаимодействия карбоксильной группы с оксидом металла в условиях получения и переработки резиновой смеси, вязкость ее не возрастает вследствие низкой молекулярной массы адсорбированных молекул олигодиена.

Эффекты ассоциации и адсорбции на полярной поверхности оксидов металлов характерны и для других полярных функциональных групп олигодиенов, особенно в композициях на основе неполярных каучуков. Можно полагать, что стабильные частицы микрофазы образуются лишь при концентрации олигомера выше предела его совместимости с каучуком, а для наиболее характерных композиций, в которых концентрация олигодиена невелика, в эластомерной среде возникают главным обра-

зом микрообласти с повышенной концентрацией олигомерной добавки вследствие микросегрегации.

Поскольку микрочастицы сшитого олигодиена с малополярными функциональными группами являются как бы частицами эластичного углеводородного наполнителя, их прочность невелика и они являются усилителями значительно в меньшей степени, чем, например, частицы заподимеризованных олигоэфиракрилатов или солей метакриловой кислоты. В то же время сравнительно эластичные микрочастицы такой дисперсной фазы способствуют улучшению динамических свойств вулканизатов.

Гетерогенность структуры вулканизатов с олигомерами подтверждается результатами исследования каучук-олигомерных композиций методами электронной и оптической микроскопии. О возникновении новой фазы, привитой к макромолекулам эластомера, свидетельствует также появление нового максимума и значительное уменьшение частоты вращения нитроксильного радикала, обусловленное снижением сегментальной подвижности эластомерной матрицы, в спектрах ЭПР композиций на основе СКИ-3 с олигодиенами, содержащими изоцианатные группы, и дисульфидалкилфенолоформальдегидной смолой [172].

Таким образом, в процессе серной вулканизации композиций каучук-олигодиены протекают одновременно реакции с участием функциональных групп и образование поперечных связей по механизму серной вулканизации ненасыщенных эластомеров и формируется вулканизационная структура, в которой наряду с обычными тетрафункциональными сшивками содержатся микрочастицы сшитого с каучуком олигодиена.

5.2. Олигодиены с концевыми функциональными группами

Основные типы олигомеров с функциональными группами приведены в табл. 5.5 и 5.6. Эти олигомеры получают обычными методами радикальной полимеризации. Содержание статистически расположенных реакционноспособных групп определяется соотношением мономеров, концентрацией инициатора и регулятора полимеризации [145, с. 30]. Жидкие каучуки с концевыми функциональными группами в основном получают различными методами радикальной или ионной полимеризации или сополимеризации диенов [145, 173]. Радикальную полимеризацию инициируют бифункциональными инициаторами или проводят теломеризацию в присутствии агентов передачи цепи, содержащих не менее двух функциональных групп. В качестве бифункциональных инициаторов радикальной полимеризации обычно используют азосоединения (производные алифатических азодинитрилов) или пероксиды, содержащие не менее двух функциональных групп [145, с. 34].

При анионной полимеризации олигодиены с концевыми функциональными группами получают в присутствии металлоорганического катализатора с образованием «живого» олигомера, содержащего на концах макромолекул атомы металла, и последующим замещением их на функциональные группы соединений различных классов. Этот метод по-

звolyет синтезировать олигомеры с разнообразными концевыми реакционноспособными группами, содержащие до 95% бифункциональных макромолекул с узким ММР [178].

Деструкцией высокомолекулярных каучуков получены такие олигомеры, как олигоизобутилен- и олигоизопренидиолы [179], *цис*-олигоизопрен с концевыми нитроаминными группами [180], этилен-пропиленовые олигомеры с карбоксильными и гидроксильными группами [пат. США 3857826 (1974 г.); 3910990 (1975 г.)]. Деструкцией полисульфидных высокомолекулярных каучуков можно получить олигодиены с активными концевыми меркаптанскими группами [пат. США 3388107 (1968 г.)]. Путем озонолитической деструкции эластомеров получают олигомеры с весьма широким ММР.

Таблица 5.5

Свойства жидких каучуков с концевыми функциональными группами [145, 185]

Мономер	Функциональная группа	Молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$	Вязкость при 25 °C, Па·с	Температура стеклования, °C	Метод получения
Бутадиен	—ОН	1,0	2,5	— 75	Радикальная полимеризация
	—ОН	2,0	10,0	— 78	
	—ОН	3,0	15,0	— 80	
	—COOH	3,5	27,0	— 85	
Бутадиен, акрилонитрил	—COOH	3,5	150	— 50	То же
	—ОН	1,5	48	— 55	
	—ОН	1,5	103	— 53	
	—ОН	1,7	165	— 50	
Бутадиен	a	3,6	1,7	»	Анионная полимеризация
Бутадиен, акрилонитрил (87:13)	b	3,0	18	»	
Бутадиен, метакриловая кислота (97:3)	a	3,3	250	»	
Изопрен	a	4,4	93	»	
Изопрен, бутадиен (80:20)	—ОН	1,0–2,0	1,5–3,5	— 58 ÷ — 60	То же
	—ОН	4,0	8,0	÷ — 65	
	—ОН	1,5–2,0	1,0–2,2	— 75 ÷ — 80	
Бутадиен, изопрен (80:20)	—ОН	3,0–5,0	3,0–4,0	— 82 ÷ — 83	»
	e	4,0	15(50°)	— 80	
	z	4,0	9,0 (50°)	— 80	

Примечание: a — хлорбензильная, b — бромбензильная, e — этиксиуретановая, z — метакрилуретановая.

Наличие концевых функциональных групп в молекулах олигодиенов приводит к существенному повышению их полярности и, соответственно, вязкости (по сравнению с аналогичными олигомерами без функциональных групп) [181, 182]. Олигодиекарбоновые кислоты или олигодиедиолы, получаемые радикальной полимеризацией в присутствии азосоединений в качестве инициаторов, отличаются большей вязкостью, чем их аналоги с фрагментами пероксидных инициаторов, несмотря на значительно более высокую разветвленность молекул последних [183]. Олигодиены, получаемые анионной полимеризацией, отличаются значительно более низкой вязкостью, чем аналогичные олигомеры, синтезируемые радикальной полимеризацией. Наличие атомов галогена в макромолекулах жидких каучуков с концевыми бромалкильными или бромаллильными группами способствует повышению их вязкости [184]. Наиболее доступными являются олигобутадиены и сополимеры бутадиена с изопреном, стиролом или акрилонитрилом с концевыми карбоксильными, гидроксильными или галогеналлильными группами (см. табл. 5.5). Олигодиены (жидкие каучуки), выпускаемые в капиталистических странах, и области их применения описаны в [145, 149–151]. Для расширения ассортимента олигодиенов с функциональными группами используют методы химической модификации. Важное практическое значение имеют такие методы химической модификации как малениза-

Таблица 5.6

Свойства жидких каучуков со статистически распределенными функциональными группами [145, с 27]

Каучук	Молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$	Вязкость, Па·с	Температура стеклования, °C	Метод получения	Литературный источник
Карбоксилсодержащий полибутадиен	1,5–5	10–100 (50 °C)	— 75	Радикальная полимеризация	[174]
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	—	25–250 (50 °C)	— 40 ÷ — 60	То же	[174]
Карбоксилсодержащий сополимер бутадиена с акрилонитрилом	5,0–6,0	80–140 (50 °C)	— 40 ÷ — 60	»	[174]
Сополимер бутадиена (90%) с β-диэтиламиноэтилметакрилатом (10%)	1,5–2,5	3,5–5,0 (65 °C)	—	Радикальная полимеризация в эмульсии	[175]
Сополимер бутадиена (70–90%) с диметилвинилэтилметил-трет-бутилпероксидом (10–30%)	0,55–0,75	0,02–0,03 (65 °C)	—	То же	[176]
Сополимер бутадиена (90%) с 2-метил-5-винилпиридином (10%)	—	0,02–0,035 (65 °C)	—	»	(158, с. 6]
Полихлоропрен	—	—	—	Радикальная полимеризация	[177]

Примечание. Олигодиены без концевых функциональных групп имеют вязкость 2,0 ÷ 3,0 Па·с при 25 °C.

ция [186], эпексидирование [82, препринт С-46; 187, 188], окисление [146, с. 10], модификация за счет реакций концевых функциональных групп [189–191, а.с. 431177, 1974 г. 269484, 1970 г., 323412, 1972 г. (СССР), пат. США 3388107 (1968 г.)], прививка виниловых мономеров к основной углеводородной цепи олигомеров. С помощью этих способов модификации можно получать олигомеры с разнообразными функциональными группами (эпоксидными, аминными, гидразидными, амидоксимными, гидразонными, изоцианатными и т.п.) на основе промышленных олигомеров с концевыми гидроксильными или карбоксильными группами.

Олигодienes с функциональными группами в каучук-олигомерных композициях проявляют свойства модифицирующих добавок полифункционального действия.

Технологические свойства резиновых смесей при уменьшении степени совместимости олигомера и каучука улучшаются. Поэтому для полярных каучуков целесообразно использовать олигодienes с полярными функциональными группами (гидразидными, амидоксимными, изоцианатными) и меньшей молекулярной массой.

На основе композиций с олигодienesами с функциональными группами получают резины с улучшенными физико-механическими свойствами: повышенными усталостными характеристиками в различных режимах эксплуатации, прочностью при растяжении, сопротивлением старению, масло-бензостойкостью, морозостойкостью, адгезией к различным материалам и т.п. Однако эффективность олигомеров и их количество необходимо для максимального улучшения того или иного свойства, существенно различаются. Так, олигомеры с низкой степенью совместимости с каучуком в большей мере улучшают динамические свойства резины, морозостойкость, адгезию резины к тканям. Для повышения сопротивления старению и стойкости к действию агрессивных сред следует применять олигомеры, лучше совмещающиеся с каучуком [131, с. 35, 42; 160].

Подбирая компоненты по степени совместимости путем изменения функциональной группы или основной цепи олигомера с учетом влияния функциональных групп на процесс вулканизации (реакции вулканизующего агента, характер распределения олигомера, степень присоединения его к каучуку, вероятность и направление превращения реакционноспособных функциональных групп и т.п.), удается получать резины с необходимым комплексом свойств.

Олигодienes с карбоксильными группами объединяют большое число олигобутадиенов, олигомерных сополимеров бутадиена со стиролом, акрилонитрилом или метакриловой кислотой с молекулярной массой 2000–15 000 и с различным содержанием карбоксильных групп [145, 192, 193]. Они плохо растворяются в каучуках различной полярности, а в вулканизатах образуют специфические вулканизационные узлы, аналогичные образующимся в карбоксилсодержащих эластомерах [17, с. 323]. Олигодиендикарбоновые кислоты (типа ОБНК или ОБК) являются эффективными пластификаторами резиновых смесей, а после вулканизации обеспечивают улучшенные динамические и прочностные свойства, сопротивление истиранию, раздиру, стабильность при старе-

нии в различных агрессивных средах резины на основе СКИ-3, полибутадиена [131, 157, с. 98] бутадиен-стирольных [193], бутадиен-нитрильных [131, с. 25] каучуков, а также повышение адгезии резины к различным материалам (табл. 5.7).

Общим недостатком вулканизатов на основе таких каучук-олигомерных композиций является недостаточно высокая термо- и температуростойкость.

Олигодienes с концевыми гидроксильными группами являются менее эффективными пластификаторами в резиновых смесях на основе каучуков общего назначения [131, с. 43, 54, 58], чем олигомеры с карбоксильными группами. При вулканизации они увеличивают скорость и степень сшивания, проявляя поверхностно-активные свойства. Для повышения физико-механических показателей резины олигодиендиолы обычно используют в сочетании с соагентами – реакционноспособными соединениями, реагирующими с гидроксильными группами, например 2,4-толуиленизоцианатом (2,4-ТДИ) [157, с. 98, 112]. Полагают, что в этом случае в результате образования полидиенуретанов в среде эластомера вулканизаты имеют более высокие твердость, сопротивление раздиру и тепловому старению по сравнению с немодифицированными резинами.

Олигодиендиизоцианаты в каучук-олигомерных композициях также обычно используют в сочетании с соагентами – соединениями, содержащими гидроксиметильные группы – алкилфенолоформальдегидные (АФФС) и дисульфидалкилфенолоформальдегидные (ДСАФФС) олигомеры, молекулярный комплекс резорцина и гексаметилентетрамина (РУ-1) и т.п. [161, 170, 194–196]. При этом в среде каучука образуются полидиенуретаны [172]. Высокими механическими показателями обладают серные вулканизаты на основе композиций, содержащих 5–15 масс. ч. ОДДИ при соотношении его и соагента 1,0:1,5 [161]. При этом наблюдается заметное повышение сопротивления раздиру, проколу и твердости при сохранении высокой прочности, а также значительное улучшение усталостной выносливости при многократных деформациях

Таблица 5.7

Влияние олигодиенов (в масс. ч.) на прочность связи резины из СКЭПТ-40 с тканью, пропитанной составами на основе резорциноформальдегидных смол и латексов – бутадиен-метилвинилпиридинового (числитель) или бутадиенкарбоксилатного (знаменатель)

Показатель	Без добавки	ОИДГ			ОБНК	СКД-АО*
		5	7,6	10	5	5
Прочность связи, кН/м до старения	2,3/2,0	3,5/3,6	3,0/3,6	4,3/–	5,0/–	5,9/7,3
Прочность связи, кН/м после старения						
125°, 5 сут	4,7/3,7	5,5/6,8	7,6/6,0	–	–	–
125°, 7 сут	4,3/3,9	5,0/5,5	7,2/7,3	8,4/–	6,7/–	–

* Олигобутадиен с концевыми амидоксимными группами.

вулканизаторов (табл. 5.8). На основе эластомеров СКИ-3 и НК с использованием изоцианатсодержащего олигомера ФП-65 и соагентов РУ-1 и ДСАФФС разработана рецептура протекторных резин для крупногабаритных автомобильных шин, что позволило повысить работоспособность шин на 17–20%, а с 70% НК – на 7%. [161, 172].

Олигодиены с концевыми галогенными группами оказались весьма эффективными ускорителями смоляной вулканизации этилен-пропиленового терполимера [197, препринт С-1]. Вулканизаты характеризуются высокой скоростью сшивания и более высокими прочностными показателями по сравнению с резинами, полученными с другими ускорителями.

Олигодиены с концевыми нитронаминными группами использовали в качестве пластификаторов и модификаторов шинных резин на основе *цис*-полиизопрена [131, с. 91; 198]. Кроме того, их, а также олигомеры с гидразидными и амидоксимными [157, с. 31] группами использовали в сочетании с *м*-фенилендималеимидом (МФДМИ), РУ-1 и другими гидроксилсодержащими соединениями, 2,4-толуилеидиизоцианатом, малеиновым адгидридом и прочими соагентами для увеличения скорости вулканизации и повышения физико-механических показателей резин (сопротивление раздиру и тепловому старению, теплостойкости, твердости, динамических характеристик при испытаниях в режимах многократных деформаций изгиба и растяжения) [161].

Наряду с улучшением физико-механических показателей резин, олигодиены с азотсодержащими функциональными группами (гидразидными, нитронаминными) подобно антиоксидантам аминного типа способствуют повышению сопротивления термическому старению резин из СКИ-3, СКИ-26, СКЭПТ [162]. Являясь привитыми «антиоксиданта-

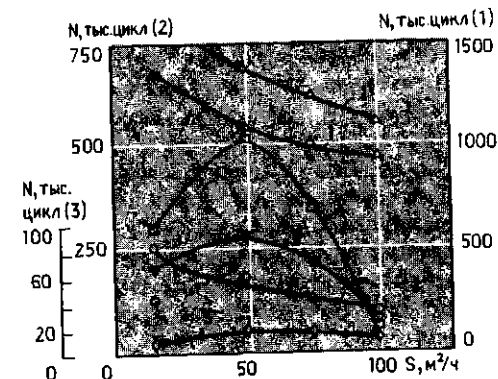
Таблица 5.8

Свойства вулканизованных серной системой резин на основе наполненных каучук-олигомерных композиций СКИ-3 с олигодиендиизоцианатом [194]

Показатель	Без до-бавки	Эти-лен-гли-коль	Гли-церин	Поли-эфир	Ре-зор-цин	Пиро-гал-лол	Ре-зо-тро-пин	ДСАФФС
Напряжение при удлинении 300%, МПа	16,0	15,5	15,8	16,0	15,6	15,8	16,1	16,5
Прочность при растяжении, МПа	24,8	23,8	23,8	23,8	24,0	24,2	24,8	25,3
Относительное удлинение при разрыве, %	440	465	460	450	460	460	445	465
Сопротивление раздиру, кН/м	95	100	105	110	110	112	117	125
Твердость по Шору А, усл. ед.	68	68	68	68	69	69	72	74
Сопротивление разрастанию трещин до 25 мм, тыс. циклов	45	90	120	125	145	150	180	250
Напряжение при статическом проколе, МПа	62	62	62	63	65	55	74	74

Рис. 5.8.

Зависимость сопротивления многократному растяжению (при $\epsilon = 150\%$), наполненных пероксидных вулканизаторов на основе СКИ-3 (1, 1'), СКИ-26 (2, 2'), СКЭПТ-40 (3, 3') от удельной поверхности печного технического углерода (50 масс. ч.) без ОД (1, 2, 3) и с 5 масс. ч. ОИДГ (1', 2', 3').



ми», такие олигодиены обладают более эффективным защитным действием, чем обычные непривитые антиоксиданты, особенно при старении резин в различных средах (табл. 5.9).

При введении в композицию олигодиендигидрида происходит также улучшение усталостных (рис. 5.8) и адгезионных свойств резин на основе неполярных каучуков (см. табл. 5.7).

Олигодиены с меркаптогруппами [131, с. 55; 200] и винилокси-группами [157, с. 116] использовали в резинах на основе полибутадиенов. Установлено отсутствие миграции олигодиена с винилокси-группами при эксплуатации резин, а также заметное улучшение физико-механиче-

Таблица 5.9

Влияние олигодиенов с нитронаминными группами (в масс. ч.) на старение резин из СКИ-3 [199]

Показатель	Без стаби-лизатора	Продукт 4010-NA	СКИ-3-НА-3	СКИ-3-НА-2
		2	12	11
Коэффициент термического старения при 100°C, 48 ч				
по прочности при растяжении	0,57	0,81	0,87	0,88
по относительному удлинению при разрыве при 100°C, 96 ч	0,70	0,74	0,76	0,76
по прочности при растяжении	0,29	0,34	0,43	0,50
по относительному удлинению при разрыве	0,55	0,57	0,56	0,58
Время до появления трещин при озонном старении, мин	8	32	8	9
Время до появления трещин при атмосферном старении, ч				
в статических условиях при $\epsilon = 25\%$, сут	7	90	29	35
в динамических условиях при $\epsilon = 28\%$	4,5	34	13,5	10
Коэффициент термического старения (100°C, 72 ч.) после экстракции резин водой в течение 3 мес.				
по прочности при растяжении	0,38	0,46	0,69	0,72
по относительному удлинению при разрыве	0,58	0,61	0,72	0,74

ских показателей резин по сравнению с резинами, содержащими традиционные пластификаторы.

Олигодienes с пероксидными группами являются одновременно пластификаторами резиновых смесей и вулканизирующими агентами для синтетических каучуков.

Олигодienes с эпоксидными группами являются эффективными модификаторами резин как в присутствии дополнительных сшивающих со-агентов [151, с. 98; а.с. 939478, 1982 (СССР)], так и без них [162; 82, препринт С-46]. Улучшение технологических свойств смесей, повышение прочностных и усталостных показателей резин, их твердости и эластичности наблюдается при введении олигодиепоксидов с концевыми или статистически расположенными по цепи функциональными группами. Эти олигомеры применяют также для предварительной модификации тонкоизмельченных вулканизаторов [201, а.с. 761504, 1980 г., 907026, 1982 г., 1018952, 1983 г. (СССР)] и полиамидного волокна [202]. Применение модифицированного резинового порошка обеспечивает улучшение пластозластических свойств смесей, прочностных и усталостных характеристик, сопротивления тепловому старению и истиранию резин по сравнению с резинами, содержащими немодифицированный порошок. Аналогичные результаты получены и при использовании тонкоизмельченного волокна, обработанного эпокси-цис-олигобутадиеном [82; препринт С-46].

Таким образом, использование олигодиенов с функциональными группами позволяет одновременно с улучшением технологических свойств каучук-олигомерных композиций повышать некоторые физико-механические характеристики резин. Например, резины на основе эти-

Влияние содержания олигодиена (в масс. ч.)
техническим углеродом ПМ-75 (50 масс. ч.) резиновых смесей и резин
Ц 2,0, гексахлор-*n*-ксилола 1,0, оксида цинка:
пероксидомона F-40 1,5, оксида

Показатель	Рецептура А			
	без олигомера	СКН-ГД 5	ОИДГ 5	ОБНК 5
Вязкость, ед. по Муни	72	68	66	58
Минимальная вязкость по «Монсанто» при 151 °С, усл. ед.				
Максимальная вязкость по «Монсанто», усл. ед.				
Когезионная прочность, МПа				
Прочность при растяжении, МПа	25,0	21,6	22,3	21,4
Относительное удлинение при разрыве, %	320	530	440	490
Сопротивление раздиру, кН/м				
Степень сшивания 1/0	0,31	0,30	0,22	0,22
Твердость по Шору А, усл. ед.	71	65	70	66
Эластичность по отскоку, %				
Сопротивление многократному растяжению при $\epsilon = 150\%$, тыс. циклов	187	900	1450	245
Сопротивление тепловому старению (125 °С, 72 ч)				
по прочности при растяжении	0,91	0,94	0,91	0,9
по относительному удлинению при разрыве	0,71	0,75	0,66	0,6

лен-пропиленовых каучуков, содержащие до 10 масс. ч. олигодиенов, характеризуются высокими прочностью при растяжении, сопротивлением раздиру, морозостойкостью и усталостными показателями (см. табл. 5.3). Олигодienes проявляют себя как невымывающиеся пластификаторы, что позволяет рекомендовать их при разработке резин, эксплуатирующихся в различных агрессивных средах.

Введение олигодиенов с полярными гидразидными или карбоксильными группами способствует также повышению адгезии резин из СКЭПТ к различным тканям. Повышение прочности связи резин из СКЭПТ с текстильными тканями, обработанными различными латексами, наблюдается как при нормальных условиях, так и после термического старения исследуемых образцов (см. табл. 5.7).

В резинах из СКИ-3, наряду с увеличением когезионной прочности и улучшением технологических свойств смесей, при введении малых до-бавок олигодиена происходит улучшение физико-механических показателей, усталостной выносливости, увеличение сопротивления раздиру, масло- и бензостойкости без заметного повышения морозостойкости и температуры стеклования.

При дозировках олигодиена свыше 7,5 масс. ч. в СКИ-3 проявляется обычный эффект пластификации – снижается вязкость резиновых смесей, несколько повышается морозостойкость и в 2–10 раз возрастает динамическая выносливость в режиме многократного растяжения.

Такие же закономерности характеризуют поведение олигодиенов в композициях на основе бутадиен-стирольного каучука (табл. 5.10).

Таблица 5.10

на свойства наполненных на основе СКМС-30 АРК Рецептура А (масс. ч.): серы 1,0, сульфенамида оксида магния 3,4/1,6, технического углерода ПМ-75 50 Рецептура Б (масс. ч.): цинка 5,0, технического углерода ПМ-75 50

Без олигомера	Рецептура Б		
	ОИДГ 2,5	ОБНК 2,5	ПДИ-ЗАК 2,5
9,0	8,5	8,5	9,2
33	26	29	32
0,4	0,43	0,4	0,43
16,3	18,8	18,9	18,7
310	400	410	430
24	38	34	40
0,27	0,24	—	0,27
60	57	57	62
41	44	44	42
—	—	—	—
0,62	0,59	0,66	0,67
0,69	0,53	0,58	0,69

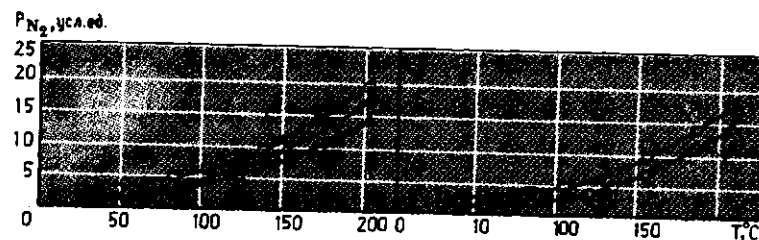


Рис. 5.9.

Зависимость газопроницаемости ненаполненных стандартных резин на основе СКИ-3 (а) и СКЭПТ-40 (б) без олигодиенов (1), с 10 масс. ч. ОБК (2) или ОБНК (3) от температуры.

Это свидетельствует об одинаковом влиянии олигодиена на свойства смесей и резин из неполярных каучуков.

В резинах на основе бутадиен-нитрильных каучуков олигодиены более эффективны при содержании 1,5–15 масс. ч. Помимо обычного для резин на основе композиций каучук–олигодиен улучшения физико-механических и динамических свойств вулканизатов (табл. 5.11) и увеличения маслостойкости на 5–10%, введение олигодиенов с полярными карбоксильными или гидразидными группами приводит к понижению температуры хрупкости вулканизатов на основе СКН-26 на 8–12 °С в зависимости от дозировки олигодиена (см. рис. 5.2).

При введении олигодиена в композиции на основе полихлоропрена, в частности наирита СР, заметного улучшения свойств резин (за исключением усталостных) не наблюдается, если в качестве наполнителя ис-

Влияние содержания олигодиена на свойства резин
Рецептура А (масс. ч.): оксида цинка 5, технического
Рецептура Б (масс. ч.):

Показатель	Рецептура А					
	без олигомера	ОИГД		СКН-ГД		
		1,5	2,5	1,5	2,5	
Прочность при растяжении, МПа						
при 20 °С	17,5	24,0	25,8	22,3	22,0	
при 100 °С	5,7	8,1	8,4	6,6	7,6	
Относительное удлинение при разрыве, %						
при 20 °С	235	285	260	305	270	
при 100 °С	190	232	284	216	200	
Степень сшивания (по набуханию в хлороформе) 1/Q	0,18	0,16	0,17	0,23	0,21	
Твердость по Шору А, усл. ед.	65	68	65	68	70	
Эластичность по отскоку, %	37	36	37	34	36	
Динамический модуль, МПа	6,4	7,1	6,1	7,1	7,3	
Модуль внутреннего трения, МПа	2,1	2,4	2,1	2,5	2,7	
Накопление остаточной деформации сжатия (100 °С, 72 ч.), %	54	39	50	42	41	
Сопротивление многократному растяжению при $\varepsilon = 150\%$, тыс. циклов	30	220	545	28	41	

пользуется технический углерод. В присутствии волокнистых наполнителей одновременно с улучшением технологических свойств смесей происходит повышение прочностных и деформационных показателей резин.

Данные, приведенные на рис. 5.8, еще раз подтверждают, что увеличение прочности и динамической выносливости резин на основе комбинации каучук–олигодиен происходит в большей степени при использовании менее активного технического углерода. В присутствии олигодиена возрастает эффективность использования неактивных минеральных наполнителей (мела, каолина). В присутствии малых добавок олигодиенов в значительной мере улучшается распределение в каучуке таких сильно комкующихся наполнителей, как аэросил. Только при содержании аэросила свыше 40 масс. ч. не удастся улучшить его диспергируемость путем введения олигодиенов.

Наряду с изменением физико-механических показателей, при введении олигодиенов повышаются масло- и бензостойкость и уменьшается газопроницаемость резин за счет увеличения полярности и уменьшения свободного объема в каучук-олигомерных композициях (рис. 5.9).

5.3. Олигодиены без концевых функциональных групп

Олигодиены и олигомерные сополимеры диенов с виниловыми мономерами, не содержащие функциональных групп, как и олигодиены с функциональными группами получают методами радикальной, анионной

Таблица 5.11

с гидразидными группами (в масс. ч.)
на основе СКН-26
углерода ПМ-75 50, пероксимона F-40 1,5
серы 1,5, каптакса 0,8, оксида цинка 5, технического углерода ПМ-75 50

Показатель	Рецептура Б					
	СКД-ГД	СКН-18-1А	без олигомера	ОИГД		СКН-ГД
				50,0	10,0	
	1,75	10,75				
Прочность при растяжении, МПа	24,9	23,2	20,9	24,1	25,7	25,9
при 20 °С	8,8	7,4	5,4	—	6,0	5,9
при 100 °С	330	340	480	525	510	400
Относительное удлинение при разрыве, %	240	240	260	—	270	230
Степень сшивания (по набуханию в хлороформе) 1/Q	0,26	0,15	0,19	0,20	0,19	0,15
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	67	66	67	65	74
Эластичность по отскоку, %	38	38	36	33	34	26
Динамический модуль, МПа	6,5	6,2	—	—	—	—
Модуль внутреннего трения, МПа	2,2	2,2	—	—	—	—
Накопление остаточной деформации сжатия (100 °С, 72 ч.), %	31	44	64	—	60	63
Сопротивление многократному растяжению при $\varepsilon = 150\%$, тыс. циклов	120	73	182	—	1440	—

или катионной полимеризации, путем деструкции высокомолекулярных каучуков, а также полимеризацией циклоолефинов с раскрытием цикла [146]. Они являются более доступными, чем олигодиены с функциональными группами. Свойства олигомеров этого типа определяются природой и соотношением исходных мономеров, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением.

Характеристики олигодиенов (жидких каучуков), применяемых в основном в качестве невымывающихся и немигрирующих пластификаторов в резинах из натурального и синтетического каучуков, приведены в табл. 5.12 и 5.13, а их свойства описаны в [145–148].

Первый жидкий каучук, который нашел практическое применение, был олигоизопрен, полученный деполимеризацией натурального каучука [203]. *Цис*-олигоизопрен, получаемый деполимеризацией высокомолекулярного полиизопрена (изолен Д), и олигодиеи курарей при использовании в качестве присоединяющихся к каучуку при вулканизации пластификаторов снижают вязкость резиновых смесей и повышают морозостойкость резин при сохранении ими высоких физико-механических показателей [204].

Наиболее детально изучены и широко применяются в каучук-олигомерных композициях олигобутадиены. Эти олигомеры хорошо совмещаются с натуральным, изопреновым, бутадиен-стирольным, бутадиен-нитрильным и этилен-пропиленовым каучуками [205, 206]. Введение 5% олигобутадиена типа литен с молекулярной массой 2000 и 35% винильных звеньев снижает вязкость натурального каучука на 35%, улучшает качество поверхности резиновых заготовок, уменьшает опасность преждевременной подвулканизации вследствие уменьшения теплообработок при смешении. Физико-механические показатели резин при этом практически не изменяются (табл. 5.14). Резины из бутадиен-стирольных каучуков с олигобутадиенами по механическим свойствам близки к резинам из маслонеполненных БСК с повышенным сопротивлением многократному изгибу.

Характеристика некоторых жидких углеводородных

Мономер	Торговое название	Фирма
Бутадиен	Литен	"Lithium Corp. of America" (США) "Revertex Ltd" (Англия)
Бутадиен	Рикон Ниссо РВ	"Richardson" (США) "Nippon Soda" (Япония)
Бутадиен-стирол (75 : 25)	Буна-32 и 32 Полиёл Хюльс Флосбрен-25	GF"Veb Chemische Werke Buna" (ГДР) "Hüls" (ФРГ) "American Synthetic Rubber" (США)
Бутадиен-бутадиен-стирол (80 : 20)	Бутарез	"Philips Petroleum Chem"

Для пластификации бутадиен-нитрильных каучуков рекомендуются жидкие бутадиен-нитрильные сополимеры со средним содержанием акрилонитрила 26–28% без концевых функциональных групп (например, хайкар 1312, бреон NBR -232, бутакирил НТ-250) и с функциональными карбоксильными, меркаптановыми, аминогруппами (например, хайкар СТБН, АТБН) [206].

Бутадиен-нитрильные олигомеры используют в качестве пластификаторов, повышающих маслостойкость резин. При введении этих олигомеров уменьшается вязкость и сокращается продолжительность изготовления резиновых смесей, улучшаются их клейкость, текучесть, каландруемость. В присутствии больших количеств этого олигодиена уменьшаются модуль, прочность и твердость вулканизатов (см. табл. 5.14), поэтому обычно в резиновую смесь вводят не более 15 масс. ч. бутадиен-нитрильного олигомера. Для повышения физико-механических показателей увеличивают содержание ускорителей и серы в смесях.

Для бутадиен-нитрильных и хлоропреновых каучуков в качестве «временных» пластификаторов используют также жидкие эмульсионные бутадиен-стирольные сополимеры (типа флосбрен 25), влияние которых на свойства резин аналогично влиянию бутадиен-нитрильных олигомеров.

Олигодиены без концевых функциональных групп применяют в смесях на основе *цис*-1,4-полибутадиена, бутилкаучука, этилен-пропиленовых каучуков для улучшения их технологических свойств. Нефункциональные жидкие полибутадиены с высоким содержанием 1,2-звеньев используют в качестве соагентов пероксидной вулканизации этилен-пропиленовых каучуков [82, препринт А-1]. При дозировках 3–15 масс. ч. этих олигомеров улучшаются технологические и вулканизационные характеристики ЭПК, возрастают модуль, прочность при растяжении и твердость, уменьшаются остаточная деформация при сжатии и набухание в растворителях [207].

Таблица 5.12

каучуков, выпускаемых за рубежом [145, с. 24]

Способ получения	Молекулярная масса $M_n \cdot 10^{-3}$	Вязкость, Па·с	Содержание звеньев, %		
			<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	1,2-
Анионная полимеризация	0,9–20,0	0,3–20,0 (25 °С)	10–35	15–45	15–60
То же	2,0	—	—	—	70
»	1,0–5,0	0,5–90 (45 °С)	—	—	90
»	—	8,0–10,0 (80 °С)	—	—	43–72
Стереоспецифическая полимеризация	1,4–3,0	0,75–3,0	65–80	20–35	1
Эмульсионная полимеризация	2,0–15	40–800 (25 °С)	—	—	—
Анионная полимеризация	1,5	2,5 (38 °С)	—	—	60

В Советском Союзе в каучук-олигомерных композициях широко применяются низкомолекулярные полибутадиены марок НМПБ-1,2 СКДН-Н, СКДСН [131, с. 10, 17, 44, 54, 171, 277, 278; 173, с. 411]. В зависимости от степени совместимости их с эластомером для достижения оптимального эффекта улучшения технологических свойств и снижения

Таблица 5.13

Свойства жидких каучуков без концевых функциональных групп, выпускаемых в СССР [145]

Олигодие	Молекулярная масса $M_n \cdot 10^{-3}$	Вязкость, Па·с	$T_g, ^\circ\text{C}$	Содержание звеньев, %		
				цис-1,4	транс-1,4	1,2
Стереорегулярный полибутадиен НМПБ (титановая система)	35-38	700-800 (50 °C)	-100 ÷ -103	82-85		
Стереорегулярный полибутадиен СКДН-Н (никелевая система)	1,5-3	0,65-3 (20 °C)	-105	70-80	20-30	1-2
Эмульсионный полибутадиен СКДЖ	1,5-10	1,5-4 (65 °C)	-70 ÷ -75	0-5	65-77	23-30
Сополимер бутадиена с пиперилоном						
СКДП-Н (42:58)	1,2-3,2	2,5-16 (25 °C)	—	18-28	58-62	15-20
СКП-50Ж (54-46)	—	1,5-3 (65 °C)	—	—	—	—
Эмульсионный сополимер бутадиена со стиролом (73:27) СКС-30 РПЖ	2,0-14,0	2,4-5,0 (65 °C)	—	17	63	27
Полибутадиен (анионной полимеризации) СКД-СН	—	35-45 (50 °C)	—	6-25	16-35	40-78
Олигоизопренбутадиен	2,0-3,0	20-30 (20 °C)	-95			
Олигопиперилен	1,0-4,0	0,06*				

* Характеристическая вязкость.

Влияние содержания олигодиев и вулканизаторов на основе натурального каучука (Состав смеси в масс. ч.: смокед шитса 100, гептилированного 1, серы 2,75, алтаткса 1, ТМТД 0,1; технического углерода 40,

Показатель	Натуральный каучук			
	олигобутадиен		литен	
	без добавки	5	12,5	20
Вязкость, ед. по Муни	18	10	9	8
Усадка на вальцах, усл. ед.	51,4	29,6	35,2	35,2
Время до начала подвулканизации, мин	23,7	21,5	23,1	26,5
Напряжение при удлинении 300%, МПа	4,3	4,2	3,5	3,0
Относительное удлинение при разрыве, %	400	425	430	450
Прочность при растяжении, МПа	—	—	—	—
Твердость по Шору А, усл. ед.	—	—	—	—

вязкости смесей необходимо вводить различные количества олигобутадиенов. Так, в смесях с полибутадиеном, хорошо совмещающимся с 1,2-олигобутадиеном, наилучшая вальцевость и перерабатываемость достигаются при введении 10-20% НМПБ (табл. 5.15). Улучшение технологических свойств сочетается при этом с сохранением прочностных и динамических показателей и износостойкости резин, которые близки к аналогичным показателям резин из СКД с узким ММР [208]. При одинаковом содержании 1,2-звеньев вязкость по Муни резиновых смесей снижается тем сильнее, чем меньше молекулярная масса 1,2-олигобутадиена. Это приводит к улучшению условий переработки резиновых смесей — шприцевания, вальцевания, каландрования. Существенно, что вязкость композиции монотонно уменьшается при значительном изменении концентрации олигобутадиена. Можно поэтому полагать, что композиции остаются однофазными во всем практически важном интервале концентраций олигодиев, а пластификация является не структурной, а молекулярной.

Наряду с улучшением технологических свойств, олигобутадиены повышают клейкость резиновых смесей и адгезию резин к текстильным материалам. Это, очевидно, связано с ограниченной совместимостью олигодиев с каучуком.

При вулканизации резиновых смесей из СКЭП с 1,2-олигобутадиеном увеличения времени их подвулканизации и вулканизации не обнаружено, а степень сшивания при пероксидной вулканизации даже возрастает, особенно при введении олигобутадиенов с меньшей молекулярной массой [159, с. 61; 209]. Эффективность влияния олигобутадиенов на свойства резин также увеличивается при уменьшении их молекулярной массы (табл. 5.16). В присутствии олигобутадиенов с молекулярной массой около 5 000 улучшаются также термостойкость и терморрадиационная стойкость резин из этилен-пропиленовых каучуков, тогда как в присутствии полибутадиена с молекулярной массой около 136 000 термостойкость в напряженном состоянии резин из ЭПК уменьшается.

Таблица 5.14

(в масс. ч.) на свойства смесей и бутадиен-нитрильного каучука хайкар 1042 [206] стеариновой кислоты 2, оксида цинка 5, атомита 50, дифениламина состав смеси в масс. ч: хайкара 1042 100, оксида цинка 5, стеариновой кислоты 1, ТМТМ 0,4, серы 1,5)

Хайкар 1042			
бутадиен-акрилонитрильный олигомер хайкар 1312			
без добавки	10	20	30
52	42	28	21
—	—	—	—
—	—	—	—
15,4	11,2	5,4	3,0
330	430	560	630
18,9	20,5	17,7	13,8
73	70	64	60

При введении олигобутадиенов с различным содержанием 1,2-звеньев в пероксидные резины из СКЭП, предназначенные для оболочек кабелей [159, с. 54], их электроизоляционные свойства улучшаются.

Технологические свойства смесей, сопротивление истиранию и разрастанию трещин резин на основе комбинации каучуков СКД с СКМС-30 АРКМ-15 можно улучшить введением олигобутадиена СКДН-Н с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев [131, с. 44]. Хорошие результаты получены при введении СКДН-Н совместно с пластификатором.

Применение 5–15 масс. ч. олигобутадиена СКД-СН, содержащего 60–70% 1–2-звеньев, позволяет заметно улучшить технологические свойства смесей на основе полибутадиена СКД-СР (вязкость смесей снижается на 15 единиц по Муни, а вальцуемость возрастает с 1,8 до 5,5 мм при введении уже 5 масс. ч. СКД-СН). При вулканизации 60–70% олигобутадиена входит в вулканизационную сетку в результате сшивания и совулканизации с эластомером. Это позволяет сохранить высокие прочностные показатели, твердость, сопротивление раздиру и эластичность резин [210].

Введение 5–25 масс. ч. олигобутадиена без функциональных групп, а также олигобутадиена с концевыми гидроксильными группами обеспечивает существенное улучшение технологических свойств резиновых смесей на основе эластомеров, содержащих сложноэфирные группы [159, с. 171]. При этом масло- и бензостойкость вулканизатов не ухудшаются, а их низкотемпературные свойства, термо- и температуростойкость и сопротивление разрастанию пореза и истиранию улучшаются.

Таблица 5.15

Свойства резиновых смесей и резин на основе СКД с олигобутадиеном [210]

Показатель	Соотношение высокомолекулярного каучука и олигомера			
	100:0	90:10	80:20	70:30
Характеристическая вязкость M_w/M_n	3,10	2,47	2,075	1,85
Вязкость, ед. по Муни	2,5	2,91	3,45	3,65
Вязкость смеси каучука	57,0	38,0	27,7	19,7
Вальцуемость смеси на вальцах 80 × 175 мм при 80°C, мм	126	88,2	80,6	51,7
Напряжение при удлинении 300%, МПа	0,1	0,4	0,9	1,9
Прочность при растяжении, МПа	9,7	7,97	7,65	6,2
Относительное удлинение при разрыве, %	19,0	18,9	18,5	15,6
Сопротивление раздиру, кН/м	470	560	610	660
Твердость по Шору А, усл. ед.	46,1	48,0	61,9	63,0
Эластичность по отскоку, %	68	64	65	58
при 20°C	52	49	43	38
при 100°C	54	51	50	45
Динамический модуль, МПа	8,45	6,98	5,31	4,53
Модуль внутреннего трения, МПа	2,6	2,26	2,23	2,12
Сопротивление многократному растяжению при $\epsilon = 100\%$, тыс. циклов	24,5	> 230	> 324	> 200
Истираемость на МИР-1, см ³ /кВт·ч	135	136	131	153

В присутствии олигобутадиенов типа НМПБ и буна-32 улучшаются технологические свойства резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков, но при этом ухудшаются физико-механические показатели вулканизатов [159, с. 288].

При использовании в резиновых смесях на основе комбинации каучуков СКД и СКН-18 М их олигомерных аналогов с молекулярной массой 3000–5000 наблюдается значительное увеличение прочности и усталостной выносливости вулканизатов [131, с. 10].

Применение олигомерного бутилкаучука с молекулярной массой около 30 000 позволило значительно улучшить технологические свойства смесей из бутилкаучука и повысить температуростойкость и стойкость резин термоокислителей деструкции, что увеличило работоспособность варочных камер на 20% [159, с. 202].

Интересно использование в качестве добавки в каучук-олигомерных композициях олигомеров пиперилена, которые являются побочными продуктами производства синтетического полиизопрена. Олигопиперилены представляют собой вязкие жидкости с молекулярной массой 1000–4000, которые содержат также 10–15% соединений парафинового ряда [211]. По эффективности пластифицирующего действия в полибутадиене и бутадиен-стирольных каучуках растворной полимеризации (ДССК-18, ДССК-25) олигопиперилены близки к маслу ПН-6 (табл. 5.17), а в резинах на основе СКИ-3 – к вазелиновому маслу в сочетании с канифолью. Введение избытка ограниченно совместимого олигопиперилена заметно снижает усадку и повышает пластичность смесей на основе неполярных каучуков по сравнению с обычными пластификаторами. Полученные резины характеризуются также повышенными на-

Таблица 5.16

Влияние содержания 1,2-звеньев в олигобутадиене (10 масс. ч.) на свойства резиновых смесей и резин из СКЭПТ [209]

Показатель	Содержание в олигомере 1,2-звеньев, %			
	Без до- бав- ки	11,0 ($M_n = 45 \cdot 10^3$)	92 ($M_n = 87 \cdot 10^3$)	72 ($M_n = 102 \cdot 10^3$)
Вязкость, ед. по Муни при 110 °C	35	42	40	
Содержание золь-фракции, %	1,12	2,25	1,95	2,36
Напряжение при удлинении 200%, МПа	7,5	4,0	5,0	3,5
Прочность при растяжении, МПа	17,0	15,4	19,0	17,6
Относительное удлинение при разрыве, %	390	440	530	
Коэффициент термического старения (150°, 3 сут)				
по прочности при растяжении	0,67	0,70	0,72	0,74
по относительному удлинению при разрыве	0,82	0,70	0,70	0,78

пряжением при 300%-ном удлинении и прочностью по сравнению с резинами, содержащими нефтяные и другие технологические добавки. Однако с увеличением содержания олигопипериленов физико-механические показатели резин ухудшаются, очевидно, вследствие уменьшения общей степени сшивания вулканизатов. Увеличение содержания золь-фракции в резинах, содержащих олигомеры, свидетельствует о неполном включении их в трехмерную сетку вулканизатов, что снижает эффективность использования этих добавок в качестве невымывающихся и немигрирующих пластификаторов.

Олигодienes без функциональных групп так же, как и другие олигодienes не реагируют с каучуком при переработке, но присоединяются к нему при вулканизации. Олигодienes содержат однотипные структурные группы с высокомолекулярными полидиенами и при вулканизации кроме реакций сшивания между цепями каучука протекают реакции между каучуком и олигомером. Эти реакции в большинстве случаев приводят к уменьшению степени сшивания вулканизата. Вместе с тем, из-за недостаточно хорошей совместимости этих олигодienes с каучуками еще до вулканизации в композиции формируются микрообласти, обогащенные олигомером. В этом случае при переработке облегчается релаксация внутренних напряжений и облегчается течение композиций под нагрузкой. После вулканизации и связывания олигодиена с каучуком такая система морфологически напоминает вулканизаты из комби-

нации частично совместимых или несовместимых каучуков и подобно им обуславливает повышение динамических и усталостных характеристик резин. Прочностные свойства в этом случае не улучшаются, поскольку в отсутствие полярных групп образование достаточно прочной микрочастицы из молекул связанного с каучуком олигодиена невозможно. В связи с этим на практике необходимо оценивать влияние как степени совместимости олигодиена и каучука, так и эффективность реакции присоединения олигодиена к каучуку при вулканизации.

5.4. Олигоолефины

В резиновой промышленности применяются олигоэтилен (низкомолекулярный полиэтилен) и олигопропилен (атактический полипропилен). Поведение этих олигомеров в композициях с эластомерами в целом подобно поведению олигодienes без функциональных групп.

Олигоэтилен используется для облегчения диспергируемости наполнителей в каучуке, ускорения процесса смешения, снижения в ходе его энергетических затрат, уменьшения прилипания резиновых смесей к оборудованию и пресс-формам при вулканизации, облегчения шприцевания и каландрования. При введении олигоэтилена повышается пластичность каучук-олигомерных композиций, снижается их усадка, улучшается качество поверхности заготовок и готовых изделий.

Для применения в резиновых смесях используют марки олигоэтилена с молекулярной массой 1500–2000.

В Советском Союзе наибольшее применение нашел низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) – побочный продукт в производстве полиэтилена высокого давления с молекулярной массой 1000–5000. Для улучшения технологических свойств резиновых смесей обычно достаточно введения 2–5 масс. ч. НМПЭ. Такие добавки сравнительно мало влияют на физико-механические свойства резин. В присутствии НМПЭ уменьшается склонность резиновых смесей к подвулканизации. Особенно эффективен НМПЭ при изготовлении изделий методом литья под давлением. В некоторых рецептурах шприцованных и губчатых изделий рекомендуется применять НМПЭ вместо фактиса [212]. Очень эффективен НМПЭ как технологическая добавка в резиновых смесях на основе фторкаучуков.

Олигопропилен – атактический полипропилен (АПП) подобно олигоэтилену применяют для улучшения технологических свойств резиновых смесей на основе различных каучуков [213–215, а.с. 952910, 1982 г., 1002318, 1983 г. (СССР)]. В его присутствии снижается вязкость резиновых смесей, улучшается обрабатываемость при смешении, каландровании и шприцевании, уменьшается усадка и склонность смесей к подвулканизации. В отличие от НМПЭ добавка АПП не снижает клейкости резиновых смесей. Например, при введении 10 масс. ч. АПП в наполненные техническим углеродом резиновые смеси на основе СКЭПТ-50 и комбинации хлорбутилкаучука ИТ-1066 и СКЭПТ-50 (75 : 25) их клейкость изменяется от 0,143 до 0,186 МПа и от 0,24 до 0,29 МПа соответственно.

Таблица 5.17

Влияние содержания олигопропилена (в масс. ч.) на свойства резиновых смесей и резин на основе композиций бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации [215]

Показатель	ДССК-25				ДССК-18			
	ПН-6 5	5	8	10	ПН-6 5	5	8	10
Пластичность по ГОСТ 415–75, усл. ед.	0,40	0,42	0,46	0,50	0,34	0,36	0,38	0,42
Вязкость, ед. по Муни	12	37,8	33,5	31,5	42	46	44	42
Шприцуемость, баллы	2,3	2	1	1	7	6	4	2
Усадка, %								
при шприцевании	29	29	25	16	—	—	—	—
при каландровании	12	9	8	6	28	24	20	18
Вальцуемость, баллы	1,4	1,8	2,5	2,5	1,2	2,5	2,5	2,5
Время до начала подвулканизации при 120 °С, мин	—	—	—	—	20	17	20	23
Напряжение при удлинении 300%, МПа	12,5	16,3	13,4	12,6	7,5	11,0	8,8	7,9
Прочность при растяжении, МПа	22,0	25,4	23,3	22,6	20,2	22,7	23,2	22,5
Относительное удлинение при разрыве, %	430	410	470	450	600	540	590	640
Сопротивление многократному растяжению, тыс. циклов								
до появления трещин	22,7	17,5	31,5	50,0	16,5	20,0	31,2	29,0
до разрушения	150	185	270	186	—	—	—	—

Эффективность АПП как технологической добавки зависит от его молекулярной массы и рецептуры резиновой смеси. Чем меньше молекулярная масса АПП, тем лучше технологические свойства резиновых смесей и хуже физико-механические показатели резин. При высоком содержании наполнителей, введении в смесь других пластификаторов и технологических добавок влияние АПП на технологические свойства резиновых смесей уменьшается. АПП меньше, чем НМПЭ, влияет на физико-механические свойства резин и его можно применять в дозировках до 10 масс. ч. (табл. 5.18). При большем содержании АПП в смеси наблюдается уменьшение скорости и степени вулканизации композиции. Для сохранения необходимых физико-механических свойств резин следует увеличивать содержание агентов и ускорителей вулканизации.

В присутствии АПП меньше снижаются прочностные свойства резин на основе бутадиен-стирольного, этилен-пропиленового и хлоропренового каучуков. Прочность резин на основе бутадиен-нитрильного каучука в присутствии АПП снижается в большей степени. Другие физико-механические показатели резин на основе композиции каучук-олигопропилен при введении до 10 масс. ч. АПП меняются сравнительно мало. Небольшое отклонение в худшую сторону отмечается, пожалуй, только для морозостойкости и сопротивления истиранию.

Применение АПП наиболее эффективно в резинах на основе этилен-пропиленовых, бутадиен-стирольных и хлоропреновых каучуков для формовых и неформовых автодеталей, конвейерных лент, некоторых типов рукавов и т.д. Он позволяет уменьшить каучукоемкость смеси и понизить ее стоимость.

В композициях олигоолефинов с фторкаучуками довольно заметно проявляется их действие как межструктурных пластификаторов. На полную несовместимость фторкаучуков с парафиновыми маслами типа вазелинового и НМПЭ указывают результаты электронно-микроскопических исследований. При добавлении к фторкаучуку СКФ-26 или СКФ-32 3–5 масс. ч. олигоолефина происходит сильное уменьшение вязкости композиции, но вид кривых течения сохраняется. Если вместо НМПЭ вводится хорошо совмещающийся с фторкаучуком сложнотермостойкий пластификатор, то характер течения сильно меняется. В композициях с 5 масс. ч. ДБС вязкость композиции возрастает, а некоторое уменьшение вязкости композиции, наблюдаемое при увеличении содержания ДБС до 10–15 масс. ч., сопровождается изменением формы кривых течения. При этом характерный для фторкаучуков и их композиций с олигоолефинами вид кривой (с тремя участками) изменяется и приобретает обычный для углеводородных каучуков вид кривой (с одним перегибом).

Сильное уменьшение вязкости под влиянием небольших добавок олигоолефинов наблюдается и для композиций, наполненных органическими (ПМ-15, ПМ-50) или минеральными (основной фосфат кальция, КОФ) наполнителями.

Поскольку олигоолефины типа НМПЭ малолетучи и длительно сохраняются в резинах, они оказывают значительное влияние на эксплуатационные свойства резин, также связанные с межструктурной пластификацией. Некоторое ухудшение прочностных свойств и твердости резин на основе фторкаучуков, содержащих НМПЭ, перекрывается заметным увеличением их эластичности, повышением стойкости к старению, особенно в топливах.

Таблица 5.18

Влияние содержания атактического полипропилена (в масс. ч.) на

Показатель	Промасочная резина для лент на основе ткани БКНЛ-65		
	без добавки	5АПП	10АПП
Содержание каучука в смеси, масс. ч.			
СКИ-3		70	
СКМС-30 АРКМ-15		30	
СКД		—	
Вязкость, ед. по Муни	19	13	11
Время до начала подвулканизации при 121 °С, мин	27	36	38
Прочность при растяжении, МПа			
исходная	10,9	10,6	10,5
при 100 °С	—	—	—
после старения при 125 °С, 72 ч.	—	—	—
Относительное удлинение при разрыве, %	780	810	820
исходное			
при 100 °С	—	—	—
после старения при 125 °С, 72 ч	—	—	—
Прочность связи между прокладками ленты, кН/м	3,7	3,5	3,6

свойства резиновых смесей и резин для производства конвейерных лент

Прослойная резина для лент из полиамидных тканей	Обкладочная резина класса В					
	без добавки	5АПП	10АПП	без добавки	5АПП	10АПП
		70			70	
		30			—	
		—			30	
	34	30	27	47	43	40
	25	32	35	34	39	40
	13,6	13,3	13,1	17,3	17,0	16,8
	5,5	5,3	5,6	8,4	8,5	8,2
	3,7	3,5	3,4	4,1	4,0	3,8
	610	590	620	690	710	680
	450	470	430	510	480	490
	50	70	70	60	60	70
	7,4	7,7	7,6	—	—	—

Композиции каучука с олигоэфирэпоксидными и фенолоформальдегидными олигомерами

6.1. Олигоэфирэпоксиды

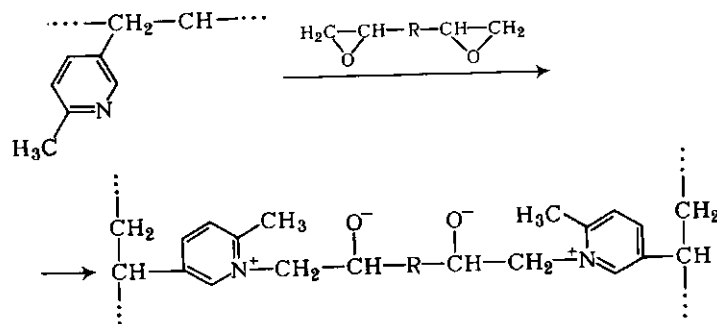
К олигоэфирэпоксидам (ОЭЭ) относят эфирные олигомеры различной молекулярной массы, содержащие две или более эпоксидные группы. Благодаря хорошей адгезии, способности при отверждении переходить в прочные, тепло-, свето-, озоностойкие материалы эпоксидные смолы широко применяются в промышленности для изготовления клеев, лаков, защитных покрытий, в качестве пластификаторов, эмульгаторов и т.д. [216, 217]. Изучаются возможности использования эпоксидных смол в резиновой промышленности [218]. ОЭЭ применяются в качестве компонента клеев для крепления резин, для вулканизации и усиления каучуков с полярными функциональными группами, для модификации свойств резин на основе обычных диеновых каучуков. В табл. 6.1 перечислены ОЭЭ, представляющие потенциальный интерес для использования в резиновой промышленности. Их можно разделить на две большие группы: олигомеры, получаемые конденсацией эпихлоргидрина с дифенилолпропаном (диановые смолы), фенолом, резорцином, анилином, гликолями и другими соединениями с подвижными атомами водорода, и олигомеры, получаемые эпоксидированием надкислотами циклоалифатических соединений – гексагидробензаль-1,1-бис(оксиметил) циклогексена и др. Олигоэфирэпоксиды первой группы вследствие особенностей молекулярного строения легче реагируют с электронодонорными соединениями – алифатическими аминами и т.д., тогда как олигоэфирэпоксиды второй группы более склонны к реакциям с кислотами [219].

Описано применение ОЭЭ для вулканизации хлоропреновых, бутадиен-винилпиридиновых, карбоксилатных каучуков [8, с. 168: 218; 220, с. 48]. В хлоропреновый каучук добавляют до 25 масс. ч. ОЭЭ, однако оптимальное содержание ОЭЭ в композиции, равное 8–10 масс. ч., определяется, по-видимому, предельным количеством олигомера, при котором в композициях не наблюдается разделения фаз. Прочность и модуль ненаполненных вулканизатов хлоропренового каучука серного регулирования возрастают при увеличении молекулярной массы ОЭЭ (диановой смолы). В наполненных резинах влияние строения ОЭЭ на свойства менее выражено. По комплексу механических свойств резины из композиции ПХП–ОЭЭ не отличаются от резин на основе хлоропренового каучука, вулканизированного оксидами цинка и магния, и превосходят последние по усталостной выносливости, адгезии к металлу, стойкости к воде и агрессивным средам и несколько уступают им по теплостойкости. Резиновые смеси с ОЭЭ имеют повышенную стойкость к преждевременной вулканизации. Наибольшее практическое значение

композиции ПХП–ОЭЭ находят при изготовлении клеев для склеивания резин друг с другом и с металлом. Высокие адгезионные характеристики клея достигаются при использовании ОЭЭ, содержащих не менее 25% эпоксигрупп, например ОЭЭ УП-63, УП-635 и др. [218].

Механизм вулканизации хлоропренового каучука ОЭЭ изучен явно недостаточно. Полагают, что эпоксидные группы ОЭЭ присоединяются к цепям каучука в результате реакции с активным хлором, приводящей к образованию эфирной связи. Наряду с этим сшивание происходит, по-видимому, за счет присоединения эпоксидных групп ОЭЭ к диэтиламиногруппам из остатков тиурама, связанных с каучуком в процессах регулирования молекулярной массы каучука при его полимеризации в присутствии элементарной серы. Это обычные реакции присоединения третичных аминов к эпоксисоединениям с раскрытием эпоксидного кольца [216, 217].

Поперечные связи такого же типа образуются при вулканизации композиции бутадиен-винилпиридиновый каучук–ОЭЭ [8, с. 156]:



Кроме того, при достаточно большом содержании ОЭЭ алкоксианион реагирует со свободными эпоксигруппами, в результате чего происходит отверждение ОЭЭ и образование дисперсных частиц трехмерного полимера ОЭЭ, являющихся как полифункциональными узлами вулканизационной сетки, так и частицами усиливающего наполнителя [8]. Действительно, хотя сшивание винилпиридинового каучука происходит уже при добавлении в смесь 3 масс. ч. ОЭЭ, прочностные показатели получаемых резин и их равновесный модуль повышаются с увеличением содержания ОЭЭ до 15 масс. ч. При одинаковой концентрации поперечных связей эпоксидные вулканизаты винилпиридинового каучука превосходят серные по износостойкости, сопротивлению тепловому старению и утомлению.

Характерные для вулканизатов с микрогетерогенными вулканизационными структурами зависимости структура–свойства имеют место не только в случае композиций винилпиридиновый каучук–ОЭЭ, но и для композиций карбоксилатный каучук–ОЭЭ [8, с. 168]. При этом сшивание происходит за счет взаимодействия карбоксильных групп макромолекул каучука и эпоксидных групп олигомера. Реакции протекают с заметной скоростью при 140–150 °С в присутствии щелочного катализатора, обычно третичного амина. Композиции с простыми диэпоксид-

соединениями типа диэпоксидбутана при превращении в вулканизаты имеют неприемлемые характеристики. Вулканизаты с повышенными прочностными показателями получены при использовании ОЭЭ различного типа. При увеличении содержания ОЭЭ до 40–80 масс. ч. получают высокопрочные вулканизаты и в отсутствие усиливающего наполнителя.

Как и в композициях диеновых каучуков с олигоэфиракрилатами, усиление резин в данном случае связано с образованием в эластомере привитых к каучуку частиц отвержденного ОЭЭ. После присоединения молекулы ОЭЭ по карбоксильной группе создаются условия для концентрирования в окружающем ее микрообъеме других, плохо растворяющихся в каучуке молекул ОЭЭ. Стабилизации микрокапель такого концентрированного раствора ОЭЭ способствуют как поверхностно-активные свойства ОЭЭ, так и стремление карбоксильных групп к ассоциации.

При вулканизации из таких микрокапель формируются дисперсные частицы отвержденного ОЭЭ, являющиеся одновременно полифункциональными узлами гетерогенной сетки.

Таблица 6.1

Характеристика олигоэфирэпоксидов [218]

Марка ОЭЭ	Название	$T_{пл}, ^\circ C$	Молекулярная масса	Эпоксидное число, %
ЭД-5	Дифенилолпропановая (диановая) смола	Вязкая жидкость	360	25
ЭД-8			955	8
ЭД-20	Вязкая жидкость	То же	470	20
ЭД-22			500-650	22
Э-40			550-650	16-21
Э-41			70-75	9-12
Э-44			80-90	6-8
Э-49	95-105	1900	3300	2-5
АРЭ-1-4				
УП-612	3,4-Эпоксигексагидробензаль-3,4-эпоксид-1,1-диоксиметилциклогексан	Вязкая жидкость	284-310	27-29
УП-663	Аддукт УП-612 с адипиновой кислотой			
УП-612а	80-95			
УП-612б	80-95	830	12	
УП-632	3,4-Эпоксид-6-метилциклогексанметилэфир	90-100	1660	6
	3,4-эпоксид-6-метилциклогексанкарбоновой кислоты	Подвижная жидкость	280	30
Тетраэпоксид	Эпоксидная смола на основе 1,4-бис(диоксисбензилгидрил)бензола	80	850-950	16,0
ЭПФ-2	Аренфенолоформальдегидная смола	108	600	6,6
ЭКРФ	Продукт конденсации эпихлоргидрина с глицерином и 1,4-диоксифенолом (1:1)	Вязкая жидкость	250-300	28,5

Вулканизаты карбоксилсодержащих эластомеров с ОЭЭ не содержат слабых вулканизационных связей и поэтому наряду с хорошими прочностными свойствами отличаются высокой температуростойкостью и низким остаточным сжатием. Как и для композиций с ОЭА, применение ОЭЭ вместе с оксидами металлов позволяет получать вулканизаты с улучшенными механическими свойствами как при комнатной, так и повышенных температурах. Очевидно, значительная часть ОЭЭ уже при изготовлении композиции адсорбируется на полярной поверхности дисперсных частиц наполнителя, что при вулканизации приводит к формированию привитой отвержденной пленки ОЭЭ, прочно хемосорбированной на полярной поверхности оксида металла.

Вследствие трудностей, вызванных приготовлением резиновых смесей с довольно токсичными ОЭЭ, и относительно высокой стоимости применение ОЭЭ в качестве вулканизирующих агентов ограничено. Практическое применение находят прежде всего композиции ПХП–ОЭЭ в составе клеев.

Изучаются [218] свойства композиций диеновых каучуков общего назначения (изопреновых, бутадиеновых, бутадиен-стирольных) с очень небольшими (0,5–2,0 масс. ч.) количествами ОЭЭ, в основном получаемых эпексидированием циклоалифатических соединений (типа УП-612, УП-632, УП-663 и др.). В присутствии небольших количеств ОЭЭ физико-механические свойства и сопротивление старению резин на основе этих каучуков изменяются мало, но резко возрастает их сопротивление утомлению (прежде всего в режиме многократного растяжения) и в меньшей мере сопротивление истиранию. Сопоставление свойств стандартных резин из разных каучуков представлено в табл. 6.2. Видно, что этот эффект обнаруживается для резин на основе различных каучуков и ОЭЭ. При равном содержании ОЭЭ (например, 1 масс. ч.) эффективность их воздействия на свойства резины повышается с увеличением эпоксидного числа и уменьшением молекулярной массы и достигает максимального значения в случае ОЭЭ УП-612 и УП-632, содержащих 27–30% эпоксидных групп. Полифункциональные ОЭЭ превосходят по эффективности ОЭЭ с двумя эпоксигруппами, а их оптимальная концентрация в смеси ниже. При использовании ряда ОЭЭ одинаковой функциональности сопротивление утомлению резин зависит прежде всего от фактической концентрации эпоксидных групп в системе (рис. 6.1). Однако при одинаковом содержании эпоксидных групп свойства резин улучшаются при увеличении функциональности ОЭЭ (табл. 6.3). Так, при концентрации эпоксидных групп 0,14% у ОЭЭ с двумя и четырьмя эпоксидными группами в молекуле прочность связи резины с кордом выше контрольной соответственно в 1,5 и 2,4 раза, а сопротивление утомлению в 3,7 и 4,4 раза.

Свойства резин из каучук-олигомерной композиции данного состава сильно зависят как от других ингредиентов резиновых смесей, так и от технологических факторов. Улучшение свойств резин под воздействием ОЭЭ зависит от температуры и продолжительности предварительной обработки каучука и ОЭЭ, порядка введения в смесь ОЭЭ и других ингредиентов и даже от температуры вулканизации резиновых смесей.

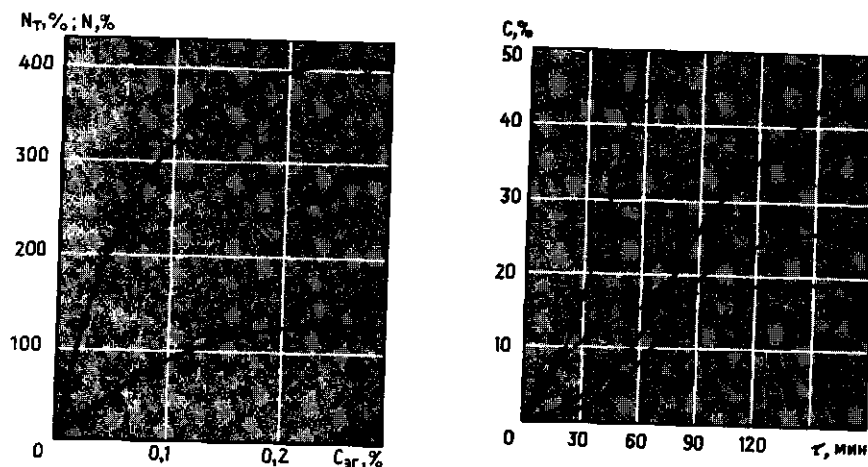


Рис. 6.1.
Относительное увеличение сопротивления разрастанию трещин до 12 мм (N_r) и многократному растяжению (N) от концентрации эпоксидных групп в смесях из СКМС-30 АРК + СКД + СКИ-3 (40 + 40 + 20):

▽ - УП-612 (э. ч. 27%); ○ - УП-612 (э. ч. 13,8%); △ - УП-612 (э. ч. 6%); ● - ЭД-8; ■ - АРЭ-1-4; □ - ЭКРФ.

Рис. 6.2.
Зависимость содержания сложноэфирных (1, 2) и карбонильных (3, 4) групп в СКМС-30 АРК (2, 3) и композиции СКМС-30 АРК + УП = 612 (1, 4) от продолжительности прогрева композиции в термостате при 150 °С.

Так, с повышением температуры (120–160 °С) и времени обработки (0–8 мин) на вальцах или в резиносмесителе композиции СКМС-30 АРК с ОЭЭ типа УП-612 прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве получаемых наполненных резин изменяются в пределах 23–28 МПа и 530–570% соответственно, а их сопротивление

многократному растяжению при удлинении 200% возрастает с 7,5–9,0 до 46–51 тыс. циклов. Если ОЭЭ вводить не в каучук, подвергая композицию предварительной обработке, а в маточную смесь, содержащую наполнители и вулканизирующую группу, то сопротивление многократному растяжению уменьшается в резинах из бутилкаучука (БК-2045) в 3,3 раза, в резинах из СКЭПТ в 2,8 раза. При этом прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве, коэффициенты температуростойкости и теплового старения резин не изменяются, а сопротивление раздиру уменьшается в 1,10 и 1,14 раза соответственно.

Эффективность ОЭЭ в каучук-олигомерных композициях зависит и от рецептуры резиновой смеси. С серой, оксидом цинка, гексахлор-п-ксилолом, диафеном ФП ОЭЭ не взаимодействует. Сильнее всего эффективность ОЭЭ уменьшается в присутствии полиэтиленполиамин, канифоли, меркаптобензотиазола, дифенилгуанидина, фталевого ангидрида, которые уменьшают сопротивление утомлению резин из композиции каучук – ОЭЭ практически до уровня резин без ОЭЭ. Эти вещества содержат функциональные группы (аминные, карбоксильные, тиоловые, ангидридные), которые достаточно быстро реагируют с эпоксидными группами ОЭЭ. Поэтому можно считать, что слишком большой расход эпоксигрупп ОЭЭ нежелателен. Точно также свойства резин из композиции каучук – ОЭЭ значительно лучше при наполнении их печным техническим углеродом и хуже при использовании канального технического углерода (например, типа ДГ-100), у которого имеются на поверхности карбоксильные группы, обуславливающие дезактивацию ОЭЭ. Для наполнения композиции каучука с ОЭЭ не рекомендуется аэросил, при использовании которого увеличивается расход эпоксигрупп в реакциях с силанольными группами на поверхности наполнителя.

Значительный расход эпоксидных групп наблюдается [218] как в процессах перемешивания композиции каучук – ОЭЭ на вальцах или в резиносмесителе [до 32–36% (отн.)], так и во время их последующего термоокислительного старения в термостате при повышенной темпера-

Таблица 6.2

стандартных резин из каучуков различного строения [218]

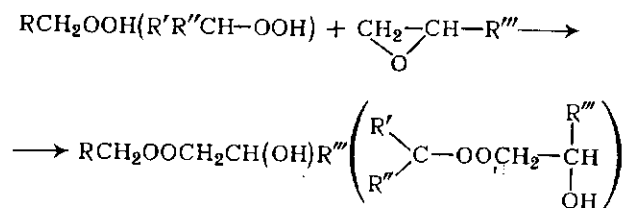
Показатель	СКЭПТ		
	без добавки	УП-632	УП-612
Напряжение при удлинении 300%, МПа	13,0	12,5	12,8
Прочность при растяжении, МПа	22,8	24,8	24,0
Относительное удлинение при разрыве, %	440	485	508
Сопротивление раздиру, кН/м	47	66	66
Истираемость, м ³ /ТДж	54,0	40,8	32,7
Сопротивление многократному растяжению при ε = 100%, тыс. циклов	17,2	66,5	55,5

БК-2045		СКН-26		СКМС-30 АРК			
без добавки	УП-632	без добавки	УП-612	без добавки	УП-612	УП-632	УП-635
4,0	3,8	13,4	12,2	14,2	14,3	13,8	14,1
12,0	11,8	32,0	32,5	25,1	28,1	27,6	28,0
600	470	470	510	550	555	575	573
32*	35*	54	64	50	52	53	51
—	—	75,0	65,7	82,5	75,3	74,7	75,0
15,0	100	40	99	17	51,4	46,5	47,8

* После старения при 160 °С, 72 ч.

туре [до 15–60% (отн.)]. При изготовлении композиций на вальцах расход эпоксидных групп выше, чем при изготовлении их в резиносмесителе или смешении компонентов в растворе. Увеличение времени и температуры прогрева, а также продолжительности предварительной выдержки композиции сопровождается и большим расходом эпоксидных групп. Убыль эпоксидных групп в системе сопровождается появлением и увеличением содержания карбонильных и сложноэфирных групп (рис. 6.2), а также, очевидно, присоединением некоторой части ОЭЭ к каучуку. Это свидетельствует о наличии связи между интенсивностью окисления и расходом эпоксидных групп и указывает на то, что эпоксидные группы реагируют с функциональными группами в цепях каучука, образующимися при окислении [218, 221, 222]. К их числу обычно относят карбоксильные и гидроксильные группы, которые содержатся в конечных продуктах цепного процесса окисления каучука [223].

Однако трудно представить себе расход эпоксигрупп по такому механизму при вальцевании и другой кратковременной механохимической обработке композиции каучука и ОЭЭ. Вряд ли протекают и реакции ОЭЭ с макрорадикалами каучука, возникающими при механодеструкции, поскольку скорость реакции последних с кислородом и образовавшихся пероксирадикалов с цепями каучука гораздо выше, чем с олигомерным эпоксидом. Более вероятной поэтому представляется достаточно хорошо изученная гетеролитическая реакция гидропероксида и эпоксидной группы [224, с. 83]:



где RCH_2OOH и $\text{R}'\text{R}''\text{CHOOH}$ – гидропероксидные группы на конце це-

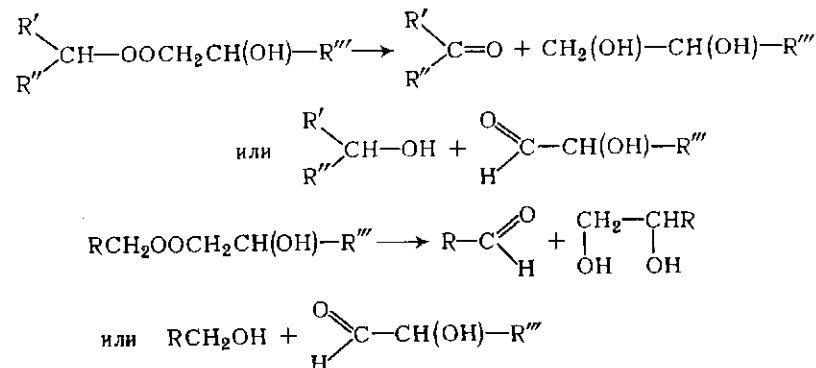
Таблица 6.3

Влияние функциональности олигоэфирэпоксида на свойства наполненных резин на основе СКМС-30 АРК [218]

Показатель	Без до- бавки	Моно- эпоксид	УП-663	ЭПФ-2
Функциональность ОЭЭ	—	1	2	4
Содержание ОЭЭ в смеси, масс. ч.	—	1,6	1,0	0,85
Содержание эпоксигрупп в смеси, %	—	0,137	0,138	0,136
Истираемость, м ³ /ТДж	87	81	75	68
Сопротивление многократному растяжению при $\varepsilon=100\%$, тыс. циклов	52	141	190	227
Динамическая прочность связи с пропантанным кордом 22В, тыс. циклов				
при 25°C	44,7	45	66	107
при 100°C	9,3	9,4	11,9	13

ли (разрыв при механохимическом воздействии) и внутри цепи (термическое окисление).

Дальнейшее превращение этих β -гидроксипероксидов имеет внутримолекулярный характер и приводит к образованию карбонильных групп и вырождению цепного процесса окисления



Вследствие протекания этих реакций происходит торможение термическостойкой деструкции полимера, проявляющееся как при переработке, так и при эксплуатации резин, и наблюдающееся экспериментально [221, 225]. К фактическому уменьшению деструкции приводит также соединение разорванных участков цепей в результате присоединения ОЭЭ по конечным окисленным группам. Полученные данные позволяют рассматривать ОЭЭ как противоутомители, поведение которых в целом аналогично поведению противоутомителей дифениламинного типа [226], а эффективность тем выше, чем больше концентрация свободных эпоксидных групп в композиции и чем сильнее проявляется связывание ОЭЭ каучуком.

Важным фактором, способствующим повышению сопротивления резин утомлению, является обычное для олигомеров изменение релаксационного поведения эластомера. Введение ОЭЭ приводит к ускорению релаксационных процессов в резинах [218], как это следует, в частности, из сопоставления констант скорости релаксации k и температурного коэффициента релаксации α резин на основе СКС-30 АРКПД:

	Без ОЭЭ	УП-612 (0,5 масс. ч.)
Константа скорости релаксации $k \cdot 10^{-2}$		
при 363 К	0,12	0,80
при 383 К	2,15	2,93
при 403 К	2,83	3,64
Температурный коэффициент скорости релаксации α , кДж/моль	97,02	45,99

Структурные исследования определенно указывают на то, что композиции каучука с небольшим количеством ОЭЭ (0,5–9 масс. ч.) являются однофазными и поэтому позволяют связать эффективность ОЭЭ, как и в случае других олигомеров, с увеличением плотности флуктуационной сетки или ее более равномерным откликом на внешние воздействия.

Фазовое расслоение в композициях диеновых каучуков с ОЭЭ наблюдается при содержании его не менее 8–10 масс. ч.

Испытание олигоэфирэпоксидов в протекторных резинах для грузовых и легковых шин, резин для диафрагм варочных камер, для низа обуви и других изделий на усталостную выносливость и износостойкость дало положительные результаты [218]. Например, при добавлении в протекторную резину ОЭЭ типа УП-612 ходимость легковых шин размера $7,35 \times 14$ при эксплуатационных испытаниях возросла по сравнению с серийными на 12%, а число шин, вышедших из строя по износу протектора, уменьшилось от 67 до 28%. В брекерных резинах для автомобильных шин, клиновых ремней и рукавов увеличилась прочность связи резины с кордом и другими текстильными материалами [218], что также зависит от типа ОЭЭ, условий изготовления композиции и рецептурных факторов. Очевидно, что изменение в широких пределах свойств резин с помощью технологических и рецептурных факторов, а также путем использования различных ОЭЭ зависит от точного соблюдения регламентов по переработке резиновых смесей и, в общем случае, вряд ли возможен стабильный эффект при многократном изготовлении одной и той же смеси.

Более стабильными свойствами отличаются композиции, в которых ОЭЭ вводится в процессе синтеза эластомера на стадии его выделения. Однако такие композиции обычно содержат ОЭЭ в качестве антиоксиданта и термостабилизатора. Например, ОЭЭ типа ЭД-5 или ЭД-6 (5 масс. ч.) вводится в эластомерный хлорсульфированный полиэтилен для предотвращения его разложения в процессе производства, хранения и эксплуатации [227, с. 146]. Хорошо воспроизводимые и стабильные свойства имеют герметики и компаунды, клеи и пасты, содержащие ОЭЭ в больших количествах [228].

6.2. Особенности поведения композиций с фенолоформальдегидными олигомерами

К фенолоформальдегидным олигомерам (ФФО) относят олигомерные продукты конденсации фенолов с формальдегидом. Они находят широкое применение в производстве пластмасс, связующего при производстве фанеры и других древесных и древесно-слоистых пластиков, стеклопластиков, а также абразивного инструмента, для получения оболочковых форм в металлургической промышленности, как основа лаков, эмалей, клеев и герметиков. Определенное распространение ФФО получили и в резиновой промышленности. Они применяются в качестве агента вулканизации при получении термостойких резин, в качестве повысителей клейкости резиновых смесей, а также в качестве наполнителя резин [79, с. 87].

Свойства ФФО и продуктов их отверждения изменяются в очень широких пределах в зависимости от молекулярного строения фенола, соотношения фенола и формальдегида и условий синтеза олигомера. При получении резольных ФФО поликонденсацию проводят в присутствии щелочного катализатора (NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_4OH и др.) при избытке формальдегида. Получаемые продукты характеризуются повы-

шенной реакционной способностью вследствие присутствия в молекулах гидроксиметильных групп ($-\text{CH}_2\text{OH}$) и в некоторых случаях диметилэфирных мостиков ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) между фенольными ядрами. В резольных ФФО на молекулу приходится 4–10 фенольных ядер и 2–5 гидроксиметильных групп. Новолачные ФФО получают под действием кислотного катализатора, а реакцию проводят при избытке фенола. Получаемые олигомеры представляют собой цепь, состоящую из фенольных ядер, соединенных метиленовыми группами, и практически не содержат реакционноспособных гидроксиметильных и диметилэфирных групп. Если резольные ФФО вступают в различные реакции просто при нагревании, то химические превращения новолачных ФФО протекают в присутствии специальных отвердителей. В качестве отвердителей трехмерной поликонденсации новолачных ФФО обычно используют уротропин и реже параформ.

Молекулярная масса ФФО меняется обычно в пределах 400–2000. Вследствие наличия большого количества полярных гидроксильных групп ФФО являются вязкими жидкостями (вязкость $1 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^5$ мПа·с) или хрупкими твердыми телами с температурой размягчения 70–130 °С. Олигомеры на основе фенола растворяются в этиловом спирте и ацетоне, а ФФО на основе алкилфенолов (крезолов, ксиленолов, трет-бутилфенола) ограниченно растворяются также в хлороформе, толуоле и уайт-спирите. В табл. 6.4 приведены сведения о ФФО, представляющих интерес для применения в резиновой промышленности.

Назначение ФФО в каучук-олигомерных композициях определяется в первую очередь их химическим поведением. ФФО, которые не вступают в химические реакции с каучуком и другими компонентами резиновых смесей вследствие низкой реакционной способности, но умеренно совмещаются с эластомером, широко используются как повысители клейкости. Обычно это олигомеры из алкилзамещенных фенолов и формальдегида (АФФО) новолачного типа или резольные АФФО с очень небольшим количеством гидроксиметильных групп. Олигомеры этого типа описаны в разделе 2.4, посвященном повысителям клейкости.

ФФО, претерпевающие химические превращения при переработке каучук-олигомерных композиций, делятся на две группы в зависимости от преобладающего направления химических реакций. Если в композиции в значительной мере происходит трехмерная поликонденсация ФФО, то основным эффектом от применения олигомера является усиление вулканизуемой композиции. Такие термореактивные ФФО являются в основном временными пластификаторами при переработке и усиливающими наполнителями после вулканизации. По характеру действия они аналогичны олигоэфиракрилатам или олигоэфирэпоксидам. К другой группе относятся вулканизирующие ФФО, реагирующие в основном с каучуком и обуславливающие его поперечное сшивание. Получаемые с помощью подобных ФФО так называемые смоляные вулканизаты находят все возрастающее практическое применение.

Разделение ФФО на эти две группы зависит как от их реакционной способности, так и от степени совместимости с эластомером. Судя по параметрам растворимости [79, с. 14], ФФО на основе незамещенного фенола (например, смола СФ-010А) плохо совмещаются с малопо-

лярными эластомерами общего назначения, а с более полярными бутадиен-нитрильными и хлоропреновыми каучуками совмещаются ограничено. В ряду АФФО на основе алкилзамещенных фенолов совместимость олигомера с неполярными каучуками тем выше, чем больше размер алкильного радикала в применяемом феноле. Количественные данные о совместимости ФФО с каучуками получены при определении растворимости их в каучуке методом оптической интерференции. На рис. 6.3 приведены полученные на основании этих измерений диаграммы фазового состояния новолачный ФФО-бутадиен-нитрильный каучук. Как и в случае других каучук-олигомерных композиций, диаграмма состояния характеризуется верхней критической температурой смешения, которая расположена в области повышенных температур (140–200 °C). Совместимость компонентов в композиции невелика, но возрастает при повышении температуры или при замене менее полярного каучука, например СКН-18, более полярным (СКН-26, СКН-40). Важно отметить, что растворимость ФФО заметно уменьшается (см. рис. 6.3), если ФФО вступает в реакции трехмерной поликонденсации (отверждения) [229]. При этом часть ранее растворимого ФФО выделяется в отдельную фазу [230]. Этот процесс изучали с помощью метода электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа [230].

Из диаграмм фазового состояния следует, что растворимость ФФО на основе незамещенного фенола в бутадиен-нитрильных каучуках в условиях переработки (при температуре 90–110 °C) достигает 10–20%. По-

этому в условиях переработки такие ФФО являются пластификаторами, понижающими вязкость резиновых смесей и облегчающими их переработку. Однако при понижении температуры до точки размягчения смолы (ниже 70 °C) ФФО становятся неэффективными как пластификаторы. Пластифицирующее действие ФФО усиливается при увеличении растворимости олигомеров. Так, АФФО на основе *n*-трет-бутилфенола и особенно *n*-изооктилфенола улучшают технологические свойства резиновых смесей на основе таких малополярных каучуков как СКД, СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15 при относительно невысоких температурах [79, с. 111]. Однако ни ФФО, ни АФФО специально для улучшения технологических свойств резиновых смесей не применяются из-за высокой вязкости в расплаве и высокой температуры размягчения ФФО, а также возможности химического взаимодействия ФФО с каучуком. Наибольшее влияние на технологические свойства резиновых смесей оказывают резольные и особенно галогенметилированные ФФО, так как последние быстро реагируют с каучуком при нагревании.

6.3. Термореактивные фенолоформальдегидные олигомеры

Термореактивные ФФО на основе незамещенных фенолов, так же как и ФФО, модифицированные алкилфенолами, применяются в основном для усиления вулканизатов [79; 197, препринт С-17].

Таблица 6.4

применения в резиновой промышленности

Олигомер	Температура плавления, °C	Содержание гидроксиметильных групп, %
Смола 101 К	75–85	12,0
Смола 101 ЛК	55–65	12,5
(<i>n</i> -трет-бутилфенолоформальдегидная термореактивная смола)		
Фенофор БМН (хелатированная магниесодержащая смола)	Не плавится, выше 200 °C разлагается	
Яррезин Б (<i>n</i> -трет-бутилфенолоформальдегидная новолачная смола)	80–100	
Октофор В* (алкилфенолоаминная модифицированная смола)	80–90	
СФП-0116 (новолачная фенолоформальдегидная смола)	≥ 110	
СФ-010 А (новолачная фенолоформальдегидная смола)	95–105	
Октофор ОН (алкилфенолоформальдегидная резольная смола)	80–95	11
Октофор 10 S** (алкилфенолоформальдегидная резольная серусодержащая смола)	80–95	3–6
Фенофор ОБ*** (алкилфенолоформальдегидная резольная бромсодержащая смола)	54–67	8–12

* Содержит 9–11% защитного воска ЗВ-1.

** Содержит 10–13% серы.

*** Содержит 3,3–3,8% брома.

Активность по MgO, %	Массовая доля уротропина или азота, %	Вязкость 50%-ного раствора мПа·с	Массовая доля воды, % не более	Массовая доля летучих, % не более	Содержание свободного фенола, % не более
3,8			2,0		2,0
3,6			2,0		2,0
3,8					
			1,5		
	2,0–3,5%			0,3	3,0
	аминного азота				
	4,5–5,5%	250–500			5,5
	уротропина	90–150			7,0
				0,5	
				0,5	
				0,2	

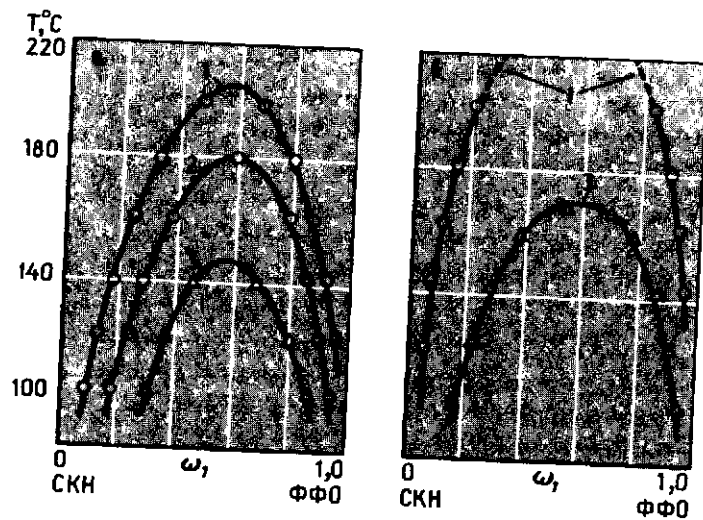


Рис. 6.3.
Диаграммы фазового состояния систем новолачного ФФО с молекулярной массой 1560 без отвердителя (а) и с отвердителем (б) с эластомерами (степень конверсии ФФО 40%)
1 - SKN-18; 2 - SKN-26; 3 - SKN-40.

Свойства получаемых резин зависят от строения ФФО и его содержания в композиции, типа и количества отвердителя ФФО, полярности каучука и соответственно совместимости полимера и олигомера, условий приготовления композиции.

В композициях с ФФО на основе как полярных, так и неполярных каучуков резольные ФФО в меньшей степени усиливают вулканизованные композиции, чем новолачные ФФО с уротропином (табл. 6.5). Поскольку растворимость резольных ФФО выше, чем новолачных, повышенную эффективность новолачных ФФО часто связывают с их по-

Таблица 6.5

Влияние типа ФФО
(40 масс. ч.) на физико-механические свойства
резин на основе SKN-40

Показатель	Феноло-формальдегидный (смола 18)	Феноло-крезолаформальдегидный (смола 15)	Фенолоксиленолоформальдегидный (смола 17)	Фенолоформальдегидный (бакелит А)	Крезолаформальдегидный (смола 220)
Прочность при растяжении, МПа	18,3	15,5	18,3 (21,9)	11,9	8,6 (21,1)
Относительное удлинение при разрыве, %	390	410	380 (440)	510	330 (570)
Сопротивление раздиру, кН/м	70,6	50,0	64,7 (63,7)	22,6	53,0 (50,0)
Твердость по Шору А, усл. ед.	90	88	94 (86)	60	82 (83)
Истираемость, м³/ГДж	36,4	36,9	50,8 (46,4)	50,8	70 (46,9)
Температура хрупкости, °С	-26	-13	-20 (-18)	-20	-23 (-19)
Степень набухания, % (20°C, 5 сут)					
в бензине					
в масле					

Примечание. В скобках приведены данные для вулканизованных композиций, для которых каучук

ниженной растворимостью в каучуке [79, с. 95]. Вместе с тем известно, что повышенная способность новолачных ФФО усиливать резины проявляется в композициях на основе как полярного БНК, так и малополярного БСК, несмотря на очень различную растворимость в них ФФО. Кроме того, эффективность новолачных ФФО как усиливающих наполнителей возрастает при увеличении содержания акрилонитрильных звеньев в СКН, т.е. при увеличении растворимости (и совместимости) олигомера с каучуком. Очевидно, как и в композициях каучук-ОЭА, при вулканизации тонкодисперсные частицы отвержденного ФФО выделяются из однофазной системы в результате уменьшения совместимости компонентов при их отверждении. Уменьшение растворимости новолачных смол в БНК при отверждении [230] и уменьшение размера частиц дисперсной фазы новолачных ФФО в вулканизованных композициях на основе различных эластомеров подтверждаются экспериментально [79, с. 138]. Для композиций каучук-новолачный ФФО, как и для ОЭЭ и ОЭА, выявлены оптимальные концентрации ФФО (25-40 масс. ч.) и отвердителя-уротропина (5-7,5 масс. ч. в расчете на 100 масс. ч. ФФО), соответствующие эффективному микрорасслоению однофазной композиции с формированием тонкодиспергированного отвержденного ФФО. При избытке как олигомера, так и отвердителя резко возрастает модуль и уменьшается относительное удлинение вулканизатов, тогда как их прочность и твердость меняются незначительно. В этом случае на свойства композиции оказывает отрицательное влияние избыток нерастворенного олигомера, который, отверждаясь, образует крупные частицы сшитого ФФО. Фактически последние представляют собой рои мелких отвержденных частиц ФФО, разделенных тонкими прослойками каучука, так как крупные частицы ФФО в действительности представляют собой раствор каучука в смоле. Установлено, что содержание каучука в таких микрообластях может достигать 40-50% [79, с. 132]. Если количество отвердителя (или олигомера) меньше оптимального, то густота сетки отверждаемой смолы и эффективность расслоения системы уменьшаются, и соответственно меньше проявляется эффект усиления вулканизатов. Оптимальное соотношение ФФО и от-

Новолачные ФФО с уротропином			Резольные ФФО	
феноло-формальдегидный (смола 18)	феноло-крезолаформальдегидный (смола 15)	фенолоксиленолоформальдегидный (смола 17)	фенолоформальдегидный (бакелит А)	крезолаформальдегидный (смола 220)
18,3	15,5	18,3 (21,9)	11,9	8,6 (21,1)
390	410	380 (440)	510	330 (570)
70,6	50,0	64,7 (63,7)	22,6	53,0 (50,0)
90	88	94 (86)	60	82 (83)
36,4	36,9	50,8 (46,4)	50,8	70 (46,9)
-26	-13	-20 (-18)	-20	-23 (-19)
1,6	5,6	1,6 (1,0)	4,8	0,4 (2,6)
0,8	1,7	0,5 (1,0)	1,3	0,8 (1,0)

и ФФО предварительно подвергали механической обработке для отверждения олигомера (вальцевание при температуре отверждения ФФО).

Рис. 6.4.

Влияние вулканизации на прочность композиции СКС-30 с фенолоанилиноформальдегидным олигомером (1, 4) и полистиролом (2, 3):

1, 2—невулканизованные композиции; 3, 4—вулканизаты на основе этих композиций.

вердителя зависит от молекулярного строения смолы, ее растворимости в эластомере, скорости отверждения и т. д. и может изменяться в широких пределах.

Этими же причинами обуславливается и меньшая эффективность резольных ФФО как усиливающих наполнителей эластомерных композиций. Поликонденсация резольных ФФО по гидроксиметильным группам протекает значительно медленнее, а степень их отверждения меньше, чем новолачных ФФО уротропином. Если учесть также несколько большую растворимость резольных ФФО, то очевидна меньшая вероятность выделения дисперсной фазы при отверждении и меньший эффект усиления.

Судя по результатам ИК-спектроскопического исследования композиций БНК с ФФО и их низкомолекулярными аналогами химического взаимодействия гидроксиметильных и других активных групп как резольных, так и новолачных ФФО с каучуком не происходит [229]. Это означает, что в таких композициях отсутствуют межфазные химические связи, а взаимодействие фаз происходит под действием сил межмолекулярного взаимодействия и, главное, в результате захвата цепей каучука в объеме отверждающейся дисперсной частицы ФФО. Чем больше степень отверждения ФФО в эластомерной композиции, тем прочнее удерживаются «захваченные» цепи каучука дисперсными частицами отвержденного олигомера и больше эффект усиления. Для композиций с резольными ФФО, в которых степень сшивания отверждаемого олигомера ниже, степень усиления вулканизованных композиций меньше еще и потому, что «захваченные» цепи каучука слабее удерживаются в дисперсных частицах отвержденного олигомера.

В соответствии с этим выводом найдено, что усиление композиций ФФО наблюдается только после вулканизации (рис. 6.4). В отличие от ФФО термопластичные полимеры обуславливают усиление как сырых смесей, так и вулканизатов. Поскольку дисперсные частицы усиливающего наполнителя вместе с «захваченными» цепями являются полифункциональными узлами сетки, то, как и в других близких по структуре каучук-олигомерных композициях, эффект усиления зависит также от степени сшивания каучука в эластичной матрице и соотношения скоростей сшивания каучука и отверждения частиц ФФО. В частности, эффект усиления композиций на основе СКС-30-ФФО типа яррезин Б наблюдался лишь в узком интервале степеней поперечного сшивания [79,

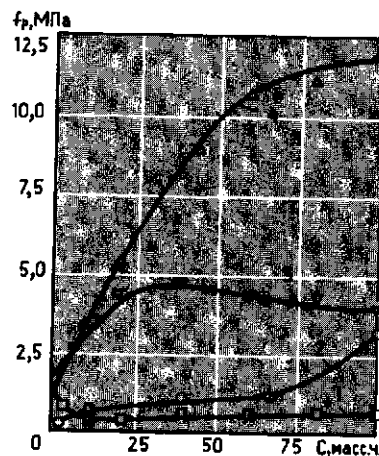
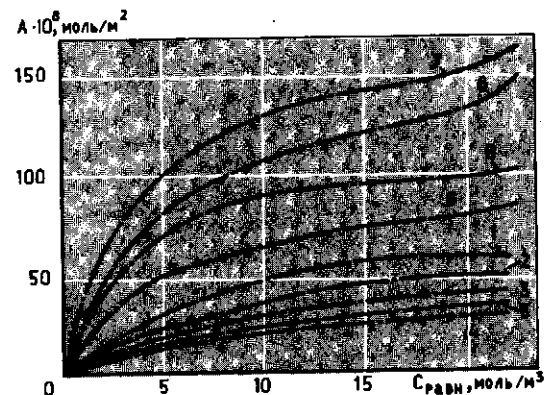


Рис. 6.5.

Изотермы сорбции ФФО на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 20°C: 1, 2, 3, 4, 5—новолачные ФФО с молекулярной массой 730, 580, 700, 1340 и 1560 соответственно; 6, 7, 8, 9—резольные ФФО с молекулярной массой и содержанием гидроксиметильных групп 1650 и 6%, 660 и 12,5%, 240 и 17,3%, 950 и 5% соответственно.



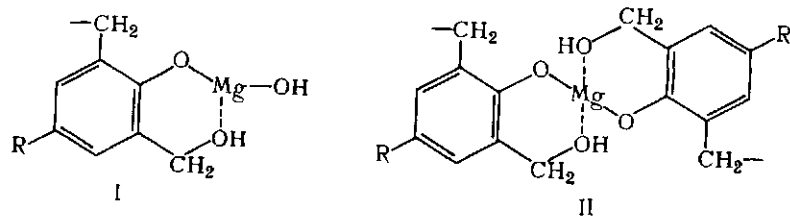
с. 103]. При высокой степени сшивания каучука в эластичной матрице прочность при растяжении вулканизованных каучук-олигомерных композиций приближается к прочности ненаполненных вулканизатов каучука. Усиление композиций отвержденным ФФО проявляется в полной мере лишь при сравнительно слабом сшивании каучука. Для повышения прочности композиций необходимо также, чтобы отверждение смолы происходило быстрее, чем сшивание каучука. В противном случае выделяющиеся в отдельную фазу частицы отверждающегося ФФО захватывают не линейные цепи, а участки сформировавшейся к началу отверждения ФФО эластомерной сетки. «Захваченные» цепи в этом случае усиливают внутренние напряжения в вулканизованной композиции и уменьшают ее прочность. Этот эффект наблюдался, в частности, А. С. Новиковым и сотр. (1956 г.) при серной вулканизации композиций СКН-26—резольный ФФО, когда основное количество серных поперечных связей формируется до начала заметного сшивания ФФО. В общем случае следует учитывать, что сера и ускорители (тиурам Д, каптакс, ДФГ, альтакс и др.) могут ускорять отверждение ФФО. Однако с заметной скоростью эти процессы развиваются при температурах выше 160–180°C и поэтому оказывают сравнительно небольшое влияние на свойства резин из композиций каучуков с ФФО, вулканизуемых при более низких температурах.

Введение в композицию каучук-ФФО активного технического углерода и, особенно минеральных наполнителей, уменьшает влияние ФФО на прочностные свойства. При этом, однако, сохраняются повышенные твердость и модуль упругости резин с ФФО, их повышенные сопротивление раздиру и износостойкость, что связано с сорбцией ФФО на поверхности частиц наполнителя. Эти закономерности аналогичны установленным при изучении влияния наполнителя на поведение и свойства композиций каучук-олигоэфиракрилат и каучук-олигоэфирэпоксид. На рис. 6.5 приведены изотермы сорбции ФФО различного состава на поверхности высокодисперсного оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Сопоставление этих изотерм показывает, что резольные ФФО сорбируются сильнее, чем новолачные, и для олигомеров обоих типов сорбция усиливается при увеличении их молекулярной массы [231]. Повы-

шенная сорбция резольных ФФО связана с участием в этих процессах как фенольных гидроксиллов, так и гидроксиметильных групп. Сорбируемые ФФО достаточно прочно удерживаются на поверхности Al_2O_3 вследствие хемосорбционного характера процесса.

Химическое связывание ФФО с металлом наблюдается также при взаимодействии их с другими неорганическими добавками (Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , PbO , CdO , CaO , MgO и др.). Если ФФО не выполняют в наполненной резине каких-либо специальных функций, то их количество может быть ограничено 1–5 масс. ч. Частичная замена технического углерода на ФФО показала, что использование в композициях более 5–10 масс. ч. ФФО оказывается неэффективным [79, с. 101].

Повышенная реакционная способность резольных АФФО при взаимодействии с оксидами металлов использована для получения растворимых олигомеров со связанным ионом металла [232]. Взаимодействие резольных АФФО и оксидов щелочно-земельных металлов (прежде всего MgO) протекает при комнатной температуре в присутствии каталитических количеств воды (2–4% на АФФО) как в растворе, так и в резиновой смеси. В результате реакции образуются хелаты типа I. При удалении из такой композиции растворителя и воды они переходят в хелаты типа II с образованием трехмерной сетки АФФО в среде каучука. При этом происходит повышение прочности композиции при комнатной температуре. Реакция, приводящая к формированию структуры II, является обратимой и при избытке влаги хелат II гидролизует до растворимого хелата I и даже до выделения исходного АФФО. Сложноэфирные пластификаторы и некоторые другие полярные компоненты резиновых смесей, совместимые с ФФО, препятствуют переходу хелата I в хелат II.



Магниево производные АФФО (фенофор БМН) предназначены для применения в производстве клеев на основе хлоропренового каучука. В растворе олигомер и каучук хорошо совмещаются, поэтому при удалении растворителя из пленки олигомер не выделяется в виде частиц дисперсной фазы, а образует сетку трехмерного АФФО (хелат II), распределенную в матрице каучука. При вулканизации хлоропренового каучука формируется структура взаимопроникающих сеток. Создание в среде хлоропренового каучука трехмерной сетки жесткого АФФО приводит к уменьшению эластичности композиции и способствует отверждению клеевой пленки при «холодном» креплении резин к металлу.

В композициях на основе малополярных каучуков (полиизопрен, БСК) ФФО являются гораздо менее эффективными усиливающими на-

полнителями, чем в полярных каучуках. Характерный для них путь формирования тонкодиспергированной фазы в результате микрорасслоения однофазной системы при отверждении ФФО для композиции ФФО и малополярных каучуков неэффективен. Вследствие плохой растворимости концентрация растворенного ФФО низка и соответственно мала доля ФФО в виде мелких частиц после его отверждения. В таких композициях преобладают грубодисперсные частицы и усиление вулканизатов отвержденным ФФО невелико. При использовании фенольных олигомеров с уменьшенной полярностью, например новолачных фенолофурфурольных олигомеров, Г. А. Блох (1952 г.) получил вулканизованные композиции на основе полибутадиена с повышенными прочностью (25–40%) и относительным удлинением при разрыве (30–100%), что свидетельствует о принципиальной возможности создания мелкодисперсной фазы трехмерного ФФО и в этом случае. Другими приемами уменьшения полярности ФФО являются этерификация гидроксильных групп и увеличение размера алкильного заместителя в феноле.

Однако на практике для композиций на основе неполярных каучуков тонкого диспергирования ФФО обычно добавляются технологическими приемами, изменяя условия приготовления композиции. Наиболее эффективным приемом является совмещение неотвержденных ФФО с латексом каучука (НК, БСК и др.) и выделение композиции коагуляцией латекса или другими обычными приемами. В этом случае предпочтительны ФФО, которые больше других набухают в воде, например резорциноформальдегидные олигомеры. В их присутствии получены вулканизаты СКС-30 с прочностью при растяжении до 14,5 МПа и относительным удлинением при разрыве 250–280%. Если резорциноформальдегидный олигомер применяется с техническим углеродом, то получаемые резины характеризуются также повышенными сопротивлением раздиру и истиранию, эластичностью, пониженным теплообразованием при утомлении. Для достижения наибольшего усиления смесь ФФО и латекса следует выдерживать определенное время (созревание) перед коагуляцией. Полагают, что при этом часть олигомера химически связывается с каучуком. Изучена также конденсация фенолов и формальдегида в среде латекса [79, с. 119].

При изготовлении композиций каучук–ФФО традиционными способами изготовления резиновых смесей оказалось, что свойства композиций и их вулканизатов изменяются в зависимости от температуры смешения нелинейно, причем максимум свойств соответствует температуре смешения несколько меньшей, чем температура размягчения смолы [82, препринт С-48]. Так, для композиции НК с новолачным ФФО корефорт 5211 (температура размягчения 103–111 °C) наилучшие свойства имеют композиции, полученные на вальцах при 80 °C. Электронно-микроскопические исследования показали, что степень диспергирования ФФО в каучуке при смешении при 80 °C выше, чем при использовании как более низких (50 °C), так и более высоких (150 °C) температур. Очевидно, повышение температуры смешения вначале приводит к уменьшению прочности твердого ФФО, вследствие чего его частицы при вальцевании легче разрушаются до мелких частиц. Эти частицы не слипаются, пока остаются твердыми. Однако вблизи температуры размягчения ФФО

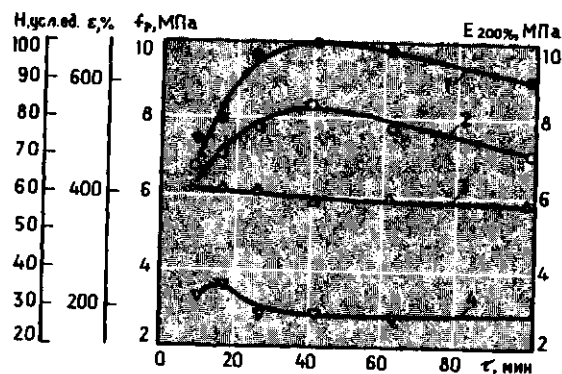


Рис. 6.6.

Зависимость физико-механических свойств вулканизированных композиций СК-30 А и фенолоанилиноформальдегидного олигомера от продолжительности высокотемпературного вальцевания:

1-прочность при растяжении; 2-относительное удлинение при разрыве; 3-твердость по Шору А; 4-напряжение при удлинении 200%.

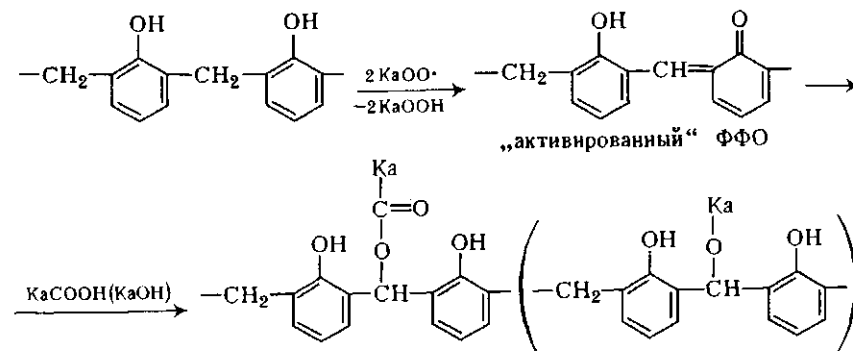
и выше нее быстро возрастает липкость ФФО, и раздробление ФФО сочетается со слипанием мелких частиц в более крупные. Поскольку ФФО в расплавленном состоянии отличаются повышенной клейкостью, при высокой температуре смешения агрегация мелких капель становится преобладающим процессом, и свойства композиций ухудшаются.

Для сохранения мелких частиц в композиции, а также улучшения диспергируемости ФФО используют добавки полимеров промежуточной полярности — БНК, ПВХ, ПХ и др., которые являются фактически полимерными ПАВ в композиции. Смешение в этом случае должно проводиться при температуре, близкой или более высокой, чем температура размягчения ФФО.

Другой путь стабилизации мелких частиц (капель) ФФО в композициях на основе неполярных каучуков состоит в частичном отверждении ФФО в процессе получения композиции [79, с. 104]. Адгезия частиц ФФО друг с другом при отверждении вещества в них уменьшается, они в меньшей степени коалесцируют (слипаются) и получается композиция с более мелкодисперсной фазой трехмерного фенолоформальдегидного полимера. Частичное отверждение ФФО происходит при продолжительном вальцевании при температуре отверждения ФФО или термомеханической обработкой в другом смесительном оборудовании композиции каучук — ФФО до введения других компонентов резиновой смеси. С увеличением продолжительности высокотемпературного вальцевания композиции БСК — ФФО возрастают одновременно прочность и относительное удлинение резин (рис. 6.6), тогда как твердость и модуль меняются незначительно. Уменьшение размера частиц ФФО после термомеханической обработки подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями: вместо исходных частиц размером 1–3 мкм появляются частицы отвержденной смолы размером 0,1–1 мкм.

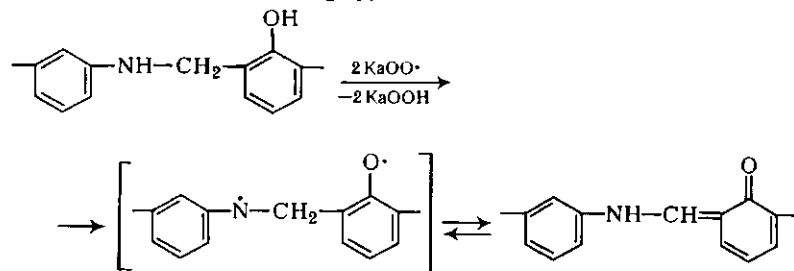
Этот метод пригоден для изготовления композиций на основе как неполярных (БСК, НК, ПИБ), так и полярных каучуков (см. табл. 6.5) при использовании прежде всего быстроотверждающихся новолачных ФФО. Для резольных ФФО он менее эффективен и применим прежде всего для азотсодержащих олигомеров, например фенолоанилиноформальдегидных. Новолачные смолы эффективны только в комбинации с уротропином. При замене последнего на параформ влияние термомеханической обработки композиции на свойства резин сильно уменьшается. В комбинации с уротропином усиление резин наблюдается и в случае резольных ФФО.

Под действием механических усилий при вальцевании происходит химическое присоединение части ФФО к каучуку. Этот процесс, как и в композициях каучука с олигоэфирэпоксидом, лучше всего протекает при термомеханической обработке каучука с небольшим количеством олигомера. В результате такой обработки получают резины с повышенными прочностными и усталостными характеристиками. Достижимый эффект зависит от условий изготовления композиции, химического строения ФФО и степени окисления каучука. Из ФФО предпочтительны анилиноформальдегидные, меламинаформальдегидные и другие ФФО, содержащие amino- и иминогруппы, а также резорциноформальдегидные олигомеры. В ходе реакции окисленного каучука (например, БСК, подвергнутого термоокислительной деструкции) с ФФО отмечается расход карбоксильных групп, что позволяет предположить их участие в реакции с олигомером. Маловероятной, однако, представляется реакция этих групп с фенольным гидроксидом из-за его кислого характера. Известно, что в результате реакции первичных продуктов окисления каучука — пероксидрадикалов с гидроксильными группами ФФО образуются хиноидные структуры [223, с. 35], которые далее вступают в реакции присоединения с органическими кислотами, спиртами, первичными и вторичными аминами. Схематически присоединение ФФО к каучуку можно представить следующим образом



Повышенную активность анилиноформальдегидных и других азотсодержащих ФФО можно связать с облегчением образования замещенно-

го хинонметида вследствие более легкого отрыва водорода из NH-группы по сравнению с CH₂-группой:



Присоединение ФФО к каучуку происходит также при пластикации композиции (например, НК и новолачный ФФО в инертной среде) [233]. В этом случае, по-видимому, имеет место рекомбинация полимерных радикалов разорвавшихся цепей каучука с феноксильными радикалами ФФО, которые образуются при взаимодействии фенольного гидроксила с полимерным радикалом. Сообщалось, что подобные реакции наблюдаются и при термомеханической обработке композиции каучуков с ФФО и на воздухе [79, с. 142].

В результате этих реакций происходит не только торможение термоокислительной деструкции каучука, но и соединение разорвавшихся при окислении молекул друг с другом. Этот дополнительный фактор повышает стойкость резин к старению и утомлению.

Однако усиливающие ФФО значительно более полярны и менее растворимы в малополярных каучуках, чем олигоэфирэпоксиды, поэтому они менее эффективны как противоутомители по сравнению с последними. Термореактивные ФФО в резинах в основном улучшают прочностные свойства, повышают твердость и сопротивление истиранию и старению. Композиции полярных БНК и ФФО перспективны для получения термостойких изделий, работающих в среде масла, пара, и обладающих достаточной эластичностью: разнообразных прокладок, амортизаторов, рукавов, обрешинки валов для полиграфической и текстильной промышленности, пористых резин с закрытыми и открытыми порами, эбонитоподобных резин (при содержании ФФО свыше 50 масс. ч.) и т.д. В комбинации с хлоропреновым каучуком ФФО широко используются для получения клеев, скрепляющих резину с металлом. Изделия из композиции полярных каучуков и наполнителей с небольшими добавками ФФО характеризуются повышенным сопротивлением истиранию и тепловому старению резин и повышенной стойкостью к маслам.

Композиции малополярных каучуков с усиливающими ФФО до настоящего времени не получили широкого распространения, несмотря на ряд преимуществ получаемых резин. Композиции полярных каучуков и термореактивных ФФО, получаемых совмещением на стадии латекса, применяются при пропитке текстильной основы в производстве пневматических шин, конвейерных лент и т.д., а также некоторых изделий непосредственно из латекса специальными методами (маканием, ионным отложением и т.д.).

Очевидно, что возможности улучшения свойств резин в результате использования композиции каучук-термореактивные ФФО еще далеко не исчерпаны.

6.4. Вулканизирующие фенолоформальдегидные олигомеры

Вулканизирующие ФФО широко применяются для получения теплостойких резин различного назначения на основе прежде всего малоненасыщенных каучуков-бутилкаучука и этилен-пропилендиенового каучука. Большой интерес благодаря особому комплексу свойств вулканизатов представляет вулканизация с помощью ФФО и высоконенасыщенных каучуков различного химического состава.

В качестве вулканизирующих ФФО применяют способные реагировать с каучуком олигомеры, для которых затруднена трехмерная поликонденсация и которые достаточно хорошо совмещаются с каучуком [17, с. 311; 234]. Обычно используют резольные ФФО на основе *n*-алкилзамещенных фенолов (АФФО). Из предложенных в качестве агентов вулканизации большого числа ФФО различного химического строения [79, с. 150] наибольший интерес представляют олигомеры на основе сульфидов *n*-алкил(арил)замещенных фенолов (АФСФО), содержащих в цепи наряду с диметиленэфирными и метиленовыми группами дисульфидные связи (см. табл. 6.4). Показано, что прямого присоединения гидроксиметильных групп к каучуку не происходит. При нагревании вначале получается хинонметид, который либо присоединяется к каучуку по двойной связи с образованием хромановых циклов, либо реагирует с исходной гидроксиметильной группой с образованием оксibenзиловых эфиров. Последние при нагревании в среде каучука распадаются на радикалы (с промежуточным выделением формальдегида), реагирующие с каучуком и обуславливающие его сшивание подобно пероксидам. Протекание параллельных реакций и нескольких стадий в каждом из них приводит к тому, что процесс сшивания зависит от состава композиции (присутствия примесей) и осложняется побочными реакциями.

Действительно, смоляная вулканизация замедляется в присутствии акцепторов свободных радикалов и веществ, легко реагирующих со свободными радикалами (ненасыщенные пластификаторы, ускорители серной вулканизации с меркаптогруппами, аминные и фенольные антиоксиданты и т.д.) [79, с. 160]. Эффективность вулканизации уменьшают вещества, способствующие продолжению поликонденсации резольного АФФО (уротропин, ДФГ) или реагирующие с хинонметидами (органические кислоты, спирты, вода) [235]. В связи с этим смоляную вулканизацию обычно проводят в присутствии катализатора, чаще всего комбинации 1-3 масс. ч. оксида цинка с хлорсодержащими веществами (3-10 масс. ч. хлоропренового каучука, хлорбутилкаучука или хлорсульфированного полиэтилена, 0,3-0,5 масс. ч. гексахлор-*n*-ксилола и др.), при нагревании которой образуется хлорид цинка. В присутствии подобного катализатора повышается избирательность реакции гидроксиметильных групп с ненасыщенными звеньями каучука, повышается скорость реакции и уменьшается вероятность расходования гидроксиметильных групп в побочных реакциях.

Активность АФФО в реакциях сшивания эластомеров повышается при замене гидроксила гидроксиметильной группы галогеном. Введение технического углерода позволяет повысить скорость вулканизации и улучшить физико-механические свойства резин с вулканизирующими АФФО, тогда как с минеральными наполнителями получаются резины с ухудшенными физико-механическими свойствами. Исключение составляют вулканизаты, наполненные высокодисперсным диоксидом кремния типа аэросила.

Максимальное использование АФФО при взаимодействии с каучуком (в реакциях сшивания) в значительной мере связано с достижением достаточно хорошего распределения АФФО в каучуке, т.е. с совместимостью компонентов каучук-олигомерной композиции. Основным приемом повышения совместимости АФФО с малополярными каучуками является понижение полярности олигомера путем использования фенола с алкильным заместителем большей длины. Данные о влиянии строения заместителя в *n*-положении фенольного кольца дигидроксиметилфенола на свойства вулканизатов бутилкаучука, наполненных канальным техническим углеродом, приведены в табл. 6.6.

В промышленности обычно используются АФФО на основе *n*-трет-бутил- и *n*-октилфенола, а вулканизация проводится при 160–180 °С.

Повышению совместимости АФФО с малополярным каучуком способствует некоторое увеличение степени конденсации (молекулярной массы) олигомера с большим алкильным заместителем в фенольном кольце (при этом полярность олигомера уменьшается). Однако одновременно уменьшается концентрация реакционноспособных гидроксиметильных групп в олигомере. Оптимальным по строению считается АФФО, содержащий не меньше 10–11% гидроксиметильных групп и пять–шесть фенильных колец в молекуле. При замене гидроксильных гидроксиметильных групп на галоген несколько уменьшается полярность и соответственно улучшается растворимость АФФО в неполярных каучуках. Высокой активностью при вулканизации отличаются АФФО, содержащие 3–4% связанного брома. При увеличении этого ко-

Таблица 6.6

Влияние химического строения АФФО на свойства смоляных вулканизатов бутилкаучука [79]

Заместитель в <i>n</i> -положении фенольных колец в АФФО	Напряжение при удлинении 200%, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
Вулканизаты с 50 масс. ч. канального технического углерода			
метил-	1,2	3,8	610
трет-бутил-	2,2	12,4	630
октил-	2,4	13,5	570
Вулканизаты с 70 масс. ч. канального технического углерода			
фенил-	3,1	5,7	310
циклогексил-	3,5	8,0	370
бензил-	2,7	4,0	350
диметилбензил-	3,6	7,2	350

личества до 6–7% вулканизация каучуков различного строения протекает уже при 60–70 °С.

Дополнительное улучшение совместимости АФФО и каучуков связано, как и в композициях с термореактивными ФФО, с использованием технологических факторов и прежде всего высокотемпературной механической обработки каучука и АФФО.

Увеличение степени сшивания при смоляной вулканизации наблюдается при содержании вулканизирующих АФФО в БК и СКЭПТ лишь до 10–12 масс. ч. Дальнейшее повышение содержания АФФО не приводит к увеличению густоты сетки. Эта концентрация АФФО соответствует пределу существования однофазной композиции. При большей концентрации происходит выделение АФФО в отдельную фазу, что ускоряет только взаимодействие молекул олигомера между собой.

Свойства резин на основе композиции бутилкаучука и различных АФФО сопоставлены в табл. 6.7. Резины из композиций БК с вулканизирующими АФФО (6–8 масс. ч.) применяются в основном для изготовления диафрагм и варочных камер в шинном производстве, а также при изготовлении теплостойких конвейерных лент и термостойкой кабельной изоляции. Получаемые резины не проявляют склонности к реверсии вулканизации и значительно превосходят серные и хинондиоксимные резины по термостойкости при температурах старения до 180–200 °С. Они характеризуются высокой стойкостью к различным жидким средам. Для вулканизации хлорбутилкаучука или бромбутилкаучука достаточно 3–5 масс. ч. АФФО. Получаемые продукты по комплексу свойств подобны резинам из БК, но несколько уступают им по стойкости к старению при 200 °С.

Таблица 6.7

Физико-механические показатели резин на основе каучука БК-2045 с различными вулканизирующими системами (режим вулканизации 160 °С, 40 мин)

Показатель	Ускоритель-но-серная система	Фенофор	Смола 101К	Фенофор Б
Напряжение при удлинении 300%, МПа	9,5	10,6	8,5	8,5
Прочность при растяжении, МПа	18,5	17,5	13,0	11,0
Относительное удлинение при разрыве, %	650	450	680	500
Коэффициент температуростойкости при 100 °С				
по прочности при растяжении	0,51	0,75	0,66	0,68
по относительному удлинению	0,80	0,88	0,80	0,77
при разрыве				
Коэффициент теплового старения (150 °С, 3 сут)				
по прочности при растяжении	Хрупкие	0,83	0,67	0,69
по относительному удлинению		0,75	0,50	0,40
при разрыве				
Накопление остаточной деформации сжатия (100 °С, 24 ч), %	70	39	58	55

Работоспособность диафрагм для вулканизации шин дополнительно увеличивается при частичной замене БК на тройной этилен-пропиленовый каучук. Основным достоинством таких резин являются повышенные модули упругости и эластичности, а также сохранение прочностных свойств после старения.

Показатели резин на основе композиций СКЭПТ с *трет*-бутилфенолоформальдегидным олигомером не превышают показатели серных, включая и их сопротивление тепловому старению. Лишь немного большей термостойкостью характеризуются резины СКЭПТ с бромированными *n-трет*-бутилФФО и *n-трет*-октилФФО. Для смоляных вулканизатов СКЭПТ характерно уменьшение выносливости при многократных деформациях. Различное поведение смоляных вулканизатов БК и СКЭПТ связано с особенностями их структурных превращений при старении. Резины на основе БК при старении в основном подвергаются деструкции, а в резинах на основе СКЭПТ после начального размягчения происходит сшивание и повышение жесткости композиции.

В смоляных вулканизатах, как и в вулканизованных композициях каучуков с терморезактивными ФФО, фенольные гидроксилы связанного АФФО участвуют во вторичных реакциях, развивающихся в процессах теплового старения. Об этом свидетельствует наблюдавшееся при нагревании модельной смеси натурального каучука с АФФО (смолы 101К) существенное уменьшение количества фенольных гидроксильных олигомера без заметного изменения непереломности каучука [235], а также каталитическое влияние кислорода на смоляную вулканизацию *цис*-1,4-полибутадиена [236].

Повторное связывание цепей макромолекул в трехмерную сетку при тепловом старении, очевидно, происходит для смоляных резин как БК, так и СКЭПТ. [79, с. 165]. Однако для вулканизатов БК, деструктурирующегося при старении, уменьшается деструкция цепей и сохраняется эластичность материала, а для сшивающегося при старении СКЭПТ усиливается жесткость и ускоряется потеря эластичности материала. При таком подходе очевидна польза совмещения БК и СКЭПТ при получении смоляных вулканизатов вследствие дополнительных возможностей регулирования эластичности материала при старении.

При вулканизации диеновых каучуков (полибутадиена, полиизопрена и др.) хорошо зарекомендовал себя алкилфенолодисульфидформальдегидный олигомер фенофор БС-2, в присутствии которого получают резины с повышенными прочностными характеристиками, температурой и термостойкостью, а также хорошими усталостными свойствами и износостойкостью [79, с. 174]. Испытания легковых и грузовых шин показали, что резины, вулканизованные фенофором БС-2 или октофором S, превышали контрольные по износостойкости на 3–7%. Другой способ получения качественных резин на основе диеновых каучуков состоит в использовании АФФО в сочетании с серной вулканизирующей системой [237]. Для варочных камер разработаны резины на основе НК с *n*-октилФФО SP-1045, которые позволяют увеличить эксплуатационную выносливость варочных камер на 80%. На основе композиции бутадиен-нитрильного каучука с АФФО разработана резина для сальников тракторных двигателей с повышенным ресурсом [238].

Меры безопасности при работе с олигомерами

При применении синтетических материалов в различных отраслях народного хозяйства необходима точная токсикологическая оценка химического сырья, используемого для синтеза полимеров, продуктов, образующихся в данном технологическом процессе и при их переработке.

Сведения о токсичности олигомеров и продуктов их переработки требуются для обеспечения гигиенических условий труда и создания безвредных полимерных материалов.

По степени воздействия на организм вредные вещества, согласно ГОСТ 12.1.007–76, подразделяют на четыре класса опасности (табл. 7.1).

Класс опасности вредных веществ устанавливается в зависимости от норм, приведенных в табл. 7.1.

Физиологические свойства и токсичность химических соединений довольно трудно прогнозировать. Однако существует некоторая аналогия между физиологическими и токсическими свойствами близких по химическому строению веществ.

Физиологическое действие и токсичность олигомеров изучены довольно детально [6, 57, 239, 240]: определен характер токсического действия олигомеров, установлены предельно допустимые концентрации веществ в воздухе рабочей зоны, жилых мест и в водоемах, а также составлены рекомендации по областям применения отдельных типов олигомеров.

Таблица 7.1

Классификация химических веществ по токсическим свойствам
[ГОСТ 12.1.007–76]

Показатель	Классы опасности			
	1	2	3	4
Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	Менее 0,1	0,1–1,0	1,1–10,0	Более 10,0
Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг	Менее 15	15–150	151–5000	Более 5000
Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м ³	Менее 500	500–5000	5000–50 000	Более 50 000
Коэффициент возможности ингаляционного отравления	Более 300	300–30	29–3	Менее 3
Зона острого действия	Менее 6,0	6,0–18,0	18,1–54,0	Более 54,0
Зона хронического действия	Более 10,0	10,0–5,0	4,9–2,5	Менее 2,5

7.1. Олигомерные продукты переработки веществ природного происхождения

Парафины и воски (церезин нефтяной очищенный, сплав восково-озокеритовый, сплав АФ-I, воск защитный модифицированный, защитный воск паралайт-17) по степени воздействия на организм относятся к малоопасным веществам (4-й класс опасности).

Хлорированные парафиновые углеводороды – хлорпарафины ХП-470, ХП-600, содержащие до 47% хлора, и ХП-1100 (содержание хлора не менее 70%) умеренно опасные вещества (3-й класс опасности). При работе с этими веществами специальных мер защиты не требуется, но в процессе переработки хлорпарафинов при повышенных температурах может выделяться тетрахлорид углерода.

Индустриальное масло И-8А (очищенное, медицинское, не содержащее примесей) является малоопасным веществом (4-й класс опасности). Однако при попадании в дыхательные пути в виде аэрозоля и при длительном контакте с кожей оно может вызвать профессиональные заболевания (канцерогенной активностью не обладает) [241, с. 20].

Олигомеры типа стабиллоил-18, стабилпласт-62 (масло ПН-6, масло-мягчитель, нафтопласт, маловязкое ароматическое масло – дистиллятный экстракт относят к умеренноопасным веществам, ПДК в воздухе рабочей зоны масляного аэрозоля 5 мг/м³ (3-й класс опасности). Все работы с олигомерами из продуктов нефтяного происхождения следует проводить при постоянно работающей приточно-вытяжной вентиляции, избегая контакта с незащищенной кожей.

Канифоль сосновая и экстракционная модифицированная ЭМ-3, смола окисленная канифольная по степени воздействия на организм относятся к умеренно опасным веществам (3-й класс опасности). Они обладают местным раздражающим действием на кожу, поэтому необходимо избегать их контакта с незащищенной кожей. ПДК аэрозоля смолы в воздухе рабочей зоны 6 мг/м³.

Смолы инден-кумароновые и стирольно-инденовые – малолетучие соединения, токсические свойства их до настоящего времени изучены мало, однако известно [242, с. 143], что в продуктах газовой выделений инден-кумароновой смолы содержатся мезитилен и псевдокумол – вещества по степени воздействия на организм более токсичные, чем толуол [243, с. 112].

7.2. Синтетические олигомеры

Фенолоформальдегидные смолы (101 К и 101 Л) относятся к токсичным соединениям из-за значительного содержания в них мономеров (фенола и формальдегида). ПДК летучих продуктов фенолоформальдегидных смол 0,05 мг/м³ (1-й класс опасности). В связи с этим все работы с фенолоформальдегидной смолой рекомендуется проводить в вентилируемых помещениях с местными отсосами у рабочих мест. Для защиты органов дыхания при работе с этими соединениями, в случае сильной запыленности помещения, рекомендуется применять промышленный противогаз марки БКФ или респиратор.

Смола алкилфеноламинная модифицированная «октофор В» – малоопасное вещество (4-й класс опасности), ПДК пыли в воздухе рабочей зоны 10 мг/м³. Специальных мер защиты при работе с ней не требуется.

При изучении токсических свойств сложноэфирных пластификаторов необходимо учитывать токсичность образующих их веществ (кислот и спиртов). В соответствии с этим по кислотной составляющей эфиры можно разделить на подгруппы: фосфаты, фталаты, себацинаты, цитраты и т.д. Химическое строение спиртового радикала также оказывает влияние на физиологические свойства эфира.

Эфиры ортофталевой кислоты – высококипящие вещества, малолетучие при комнатной температуре; с повышением температуры летучесть увеличивается. Например, исследование состава продуктов газовой выделений (ПГВ), образующихся при вулканизации резиновых смесей, содержащих дибутилфталат, показало, что последний является основным компонентом ПГВ.

Биологическая активность ортофталатов изучена довольно детально [240, с. 100]. Установлено, что эти эфиры проникают через кожу и при хроническом воздействии способны вызывать интоксикацию: они обладают отчетливым кумулятивным эффектом (для ДОФ коэффициент кумуляции равен 2,3), что свидетельствует о высокой опасности хронического отравления малыми концентрациями указанных соединений. В табл. 7.2 приведены утвержденные ПДК ортофталатов в воздухе рабочей зоны при воздействии паров и аэрозоля. По характеру токсического действия на организм эфиры фталевой кислоты относятся к политропным ядам с избирательным действием на нервную систему. В связи с этим все работы с ортофталатами рекомендуется проводить в перчатках в вентилируемых помещениях с местными отсосами у рабочих мест.

Таблица 7.2

Предельно допустимые концентрации эфирных олигомеров в воздухе рабочей зоны [57]

Условные обозначения: п – пары и (или) газы; а – аэрозоль;
п + а – смесь паров и аэрозоля

Соединение	Предельно допустимая концентрация, мг/м ³	Класс опасности	Агрегатное состояние
Бутилбензилфталат	1	2	п + а
Дибутыловый эфир фталевой кислоты	0,3	2	п + а
Ди(3-метилгексил)фталат	1	2	п + а
Диизобутилфталат	1	2	п + а
Дидодецилфталат	1	3	п + а
Дионоилловый эфир фталевой кислоты	1	2	п + а
Диэтиловый эфир фталевой кислоты	0,5	2	п + а
Дибутыловый эфир адипиновой кислоты *	5	3	п + а
Дибутыловый эфир себаценовой кислоты	10	3	п + а
Диоктиловый эфир себаценовой кислоты	10	3	п + а
Дибутыловый эфир ортофталевой кислоты	0,5	2	п + а

* Опасно при попадании в организм через кожу.

При попадании вещества на кожу необходимо его смыть теплой водой с мылом. Вентиляционный воздух, содержащий ортофталаты, следует подвергать очистке, чтобы не загрязнять атмосферу. Наиболее эффективны в данном случае очистные сооружения с использованием волокнистых фильтров [244].

Эфиры алифатических ди- и трикарбоновых кислот — адипинаты, азе-лаинаты, себаинаты и цитраты в большинстве случаев являются умеренноопасными и малоопасными веществами. Их токсичность уменьшается с возрастанием молекулярной массы эфира в ряду: ди(2-этилгексил)адипинат > ди(2-этилгексил)себаинат > ди(2-этилгексил)азелаинат > ди(2-этилгексил)себаинат > 1,10-декандикарбонат [6, с. 121]. Наименее токсичными эфирами алифатических карбоновых кислот являются цитраты. Ацетилтрибутилцитрат и ацетилтриэтилцитрат разрешено применять в производстве пищевых упаковочных материалов в США, Франции и в Англии.

Эфиры фосфорной кислоты в большинстве являются высокоопасными веществами. Наиболее токсичен ортотрикрезилфосфат (ПДК в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м³, 1-й класс опасности), который действует на нервную систему, вызывая серьезные отравления. М- и п-трикрезилфосфаты относят ко 2-му классу опасности из-за возможной примеси в основном веществе орто-изомера (трикрезилфосфат, содержащий менее 3% ортоизомера, имеет ПДК 0,5 мг/м³). Трифенилфосфат обладает меньшей токсичностью (ПДК 1 мг/м³, 2-й класс опасности), а 2-этилгексилдифенилфосфат применяют при производстве пищевых упаковочных материалов [245, с. 24].

Ди(бутилкарбитол)формаль (ДБКФ) относится к 2-му классу опасности. ПДК паров ДБКФ составляет 0,5 мг/м³. При нагревании ДБКФ в условиях переработки до 150–200 °С возможно образование паров бутилкарбитола и формальдегида, длительное вдыхание которых представляет опасность хронической интоксикации организма: ПДК паров бутилкарбитола в воздухе 240 мг/м³, формальдегида 0,5 мг/м³.

Все виды работ (отбор проб, проведение испытаний и др.) рекомендуется проводить в перчатках, в вентилируемых помещениях с местными отсосами у рабочих мест. Необходимо соблюдать меры личной гигиены. При попадании ДБКФ на кожу его необходимо смыть теплой водой с мылом.

Эфир ЛЗ-7 относится к малоопасным веществам, 4-й класс опасности. Он обладает слабо выраженным местным раздражающим действием на кожу, поэтому при работе с ним следует избегать контакта с незащищенной кожей.

Олигоэтиленгликоль ПЭГ-9 является умеренно опасным веществом, обладает слабо выраженным раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки, по степени воздействия на организм относится к 3-у классу опасности; при работе с ним следует избегать контакта вещества с незащищенной кожей. Олигоэтиленгликоли ПЭГ-13, 35, 68 и 115 — малолетучие малоопасные вещества, относятся к 4-у классу опасности.

Олигоэфиракрилаты Д-35, ТГМ-3, МГФ-9, ТМГ-11 — малоопасные вещества, по степени воздействия на организм относятся к 4-у классу

опасности. Так как в олигоэфиракрилатах в качестве примеси содержится толуол (до 3%), то по нему установлены ПДК летучих продуктов в воздухе рабочей зоны (50 мг/м³). Олигоэфиракрилаты относительно безвредны по сравнению с летучими и токсичными исходными мономерами, но все работы с олигомерами следует проводить в перчатках при постоянно работающей приточно-вытяжной вентиляции местных вытяжных устройств.

Токсикологические свойства олигодиенов с концевыми функциональными группами и состав летучих продуктов, образующихся при их переработке, изучены мало.

Олигодиены по степени воздействия на организм относятся к умеренно опасным веществам (3-й класс опасности).

Библиографический список

1. Федюкин Д. Л., Каучук и резина, 1985, № 6, с. 2–8.
2. Межиковский С. М., Олигомеры, М., Знание, 1983, 62 с.
3. Козлов П. В., Палков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., Химия, 1982. 224 с.
4. Тиниус К. Пластификаторы. М.—Л., Химия, 1964, 915 с.
5. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., Химия, 1975, 248 с.
6. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М., Химия, 1982. 197 с.
7. Гуль В. Е., Структура и прочность полимеров. М., Химия, 1978, 328 с.
8. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М., Химия, 1978.
9. Meisner B.—J. Polymer Sci., 1967, pt C, N 16, p. 289.
10. Петрова С. Б.—В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., ВИНТИ, 1975. Т. 6, с. 88–108.
11. Федотова Е. С., Горелик Р. А., Буканов А. М.—Каучук и резина, 1978, № 10.
12. Литвинова Т. В. и др.—Каучук и резина, 1979, № 1, с. 21–23.
13. Аверко-Антонович Л. А. и др.—Каучук и резина, 1978, № 10, с. 12–14.
14. Фомин А. Г., Донцов А. А., Новицкая С. П., Ключко В. В.—Каучук и резина, 1980, № 10, с. 12–15.
15. Кракшин М. А. и др.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1979, № 6, с. 5–7.
16. Whittington W. H.—Rubber World, 1981, v. 183, N 6, p. 33–36, 40; Rev. Plast. mod., 1982, N 309, p. 289–294.
17. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Химия эластомеров. М., Химия, 1981. 376 с.
18. Тагер А. А., Суворова А. И., Литвинова Т. В. и др.—Высокомол. соед., 1984, сер. Б, Т. 26, № 5, с. 323–327.
19. Rütche P. D. et al(ed), Plasticizers, Stabilizers and Fillers. L., Hiffe Books Ltd., 1972. 321 p.
20. Справочник по химии полимеров. Киев. Наук. думка, 1971. 587 с.
21. Кучерский А. М., Вараксин М. Е., Радаева Г. И., Глейзер Л. Г.—Каучук и резина, 1983, № 2, с. 12–14.
22. Николаева Ю. К., Кучерский А. М., Захаренко Н. В., Донцов А. А.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1983, № 11, с. 4–7.
23. Кучерский А. М., Ходош Т. С., Васильева Т. Н.—Каучук и резина, 1983, № 9.
24. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М., Химия, 1968. 216 с.
25. Engelmann E.—Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe, 1972, Bd. 25, N 1, S. 538–546.
26. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев. Наук. думка, 1984.

27. Бухина М. Ф. Техническая физика эластомеров. М., Химия, 1984. 224 с.
28. Соболев В. М., Бородин И. В. Промышленные синтетические каучуки. М., Химия, 1977. 392 с.
29. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М., Химия, 1973. 239 с.
30. Доброхотов Н. Е. и др.—Каучук и резина, 1972, № 8, с. 7; Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1974, № 9, с. 3; Высокомол. соед., 1975, сер. А, т. 17, № 4, с. 705–711.
31. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., Наука, 1967. 372 с.
32. Аркина С. Н., Губер Ф. В., Шалыганов Э. Ф.—Каучук и резина, 1973, № 10.
33. Берлин А. А. и др.—ДАН СССР, 1976, т. 229, № 2, с. 410–413; Plaste u. Kautschuk, 1976, Bd. 23, № 10, S. 737–739; Коллоид. ж., 1976, т. 38, № 3, с. 537–539.
34. В кн.: 1-я Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров, Черногоровка, ОИХФ АН СССР, 1977. Т. 2, 500 с.
35. Счастливая Н. А., Межиковский С. М., Лотакова Е. К. и др.—Высокомол. соед., 1978, сер. А, т. 20, № 1, с. 175–179.
36. Кракшин М. А., Кракшина Г. И., Казьмина Н. И.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1981, № 4, с. 5–8.
37. Межиковский С. М. и др.—В кн.: VII Всесоюз. конф. по коллоид. химии и физико-химической механике. Минск, Наука и техника, 1977, с. 454.
38. Маневич Л. И., Шагинян Ш. А., Межиковский С. М.—ДАН СССР, 1981, т. 258, № 1, с. 142–146.
39. Межиковский С. М.—В кн.: Химическая модификация резин, Волгоград, 1980, с. 9–10.
40. Панченко В. И. и др.—Каучук и резина, 1979, № 4, с. 24–26.
41. Кузьминский А. С., Аркина С. Н., Френкель Р. Ш., Берлин А. А.—Каучук и резина, 1974, № 12, с. 5–7.
42. Гришин Б. С. и др.—Коллоид. ж., 1981, т. 43, № 1, с. 340–343.
43. Борисова Т. И., Межиковский С. М., Гладченко С. В. и др.—Высокомол. соед., 1978, сер. Б, т. 20, № 12, с. 900–904.
44. Тагер А. А., Кириллова Т. И., Межиковский С. М. и др.—Высокомол. соед., 1980, сер. А, т. 22, № 10, с. 2234–2239.
45. Мальчевская Т. Д., Аркина С. Н., Кузьминский А. С. и др.—Высокомол. соед., 1976, сер. А, т. 18, № 2, с. 390–394.
46. Кузьминский А. С., Берлин А. А., Аркина С. Н.—В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М., Химия, 1973, с. 239–257.
47. Кулезнев В. Н., Клякова В. Д., Васильченко Е. И. и др.—Коллоид. ж., 1976, т. 38, № 1, с. 176–180.
48. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Берлин А. А., Межиковский С. М.—ДАН СССР, 1978, т. 238, № 4, с. 893–896.
49. Новикова Л. А., Догадкин Б. А., Тарасова З. Н. и др.—Высокомол. соед., 1968, сер. А, т. 10, 1, с. 211–215; 1970, сер. А, т. 12, № 1, с. 63–68.
50. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М.—Высокомол. соед., 1980, сер. Б, т. 22, № 4, с. 464–468.
51. Мальчевская Т. Д. и др.—Высокомол. соед., 1976, сер. Б, т. 18, № 4, с. 289–291.
52. Новиков Н. А., Шашков А. С., Галил-Озлы Ф. С.—Высокомол. соед., 1970, сер. Б, т. 12, № 2, с. 323–326; 1973, сер. А, т. 15, № 5, с. 1068–1073.
53. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Шумский В. Ф.—Высокомол. соед., 1984, сер. Б, т. 24, № 10, с. 774–777.
54. Мальчевская Т. Д., Берлин А. А., Донцов А. А. и др.—Высокомол. соед., 1980, сер. А, т. 22, № 5, с. 1153–1157.
55. Берлин А. А. и др.—Высокомол. соед., 1970, сер. А, т. 12, № 10, с. 2313–2351; Высокомол. соед., 1978, сер. А, т. 20, № 3, с. 483–510.
56. Творогов И. И., Берлин А. А.—Высокомол. соед., 1977, сер. А, 19, № 6, с. 1274–1282.
57. Литвинова Т. В. Пластификаторы для резинового производства. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1981. 88 с.; Литвинова Т. В. Пластификаторы резиновых смесей. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 84 с.
58. Tamet G.—Caoutch. et plast., 1982, v. 59, N 623, p. 68.
59. Школьников В. М. Товарные нефтепродукты, свойства и применение. М., Химия, 1978. 259 с.
60. Hoffmann W. Kautschuk Technologie. Stuttgart, Center Verlag, 1980. 736 S.
61. В кн.: Пластификаторы и защитные агенты из нефтяного сырья. Труды МИНХ и ГП им. Губкина. М., Химия, 1970, 207 с.
62. Lujik P., Ward B.—Rubb. J., 1972, v. 154, N 5, p. 44–49.
63. Hamilton G.—Gummi. Asbest, Kunststoffe, 1981, Bd. 34, N 9, S. 570–576.
64. Маерина Р. М., Ангерст Л. Г. Повышение озоно- и атмосферостойкости резиновых изделий с помощью защитных восков. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1983. 48 с.
65. Dimauro P. Z., Paris H. L., Fatle M. A.—Rubb. Chem. Technol., 1979, v. 52, N 5, p. 973–984.
66. Разумовский С. Д., Заиков Т. Е., Кефели А. А.—Высокомол. соед., 1976, сер. А, т. 18, № 3, с. 609–613.
67. Литвинова Т. В. и др.—Каучук и резина, 1977, № 8, с. 27–29; Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1979, № 2, с. 9–11; Каучук и резина, 1982, № 5, с. 17–20.
68. Битумные материалы (асфальтены, смолы, пеки)/Под ред. А. Дж. Хайберга. Пер. с англ. М., Химия, 1974. 242 с.
69. Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг. Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ./Под ред. Ю. К. Годовского. М., Химия, 1979, 440 с.
70. Никитин Ю. Н., Копылов Е. П., Гаева Р. А. Вилы, свойства, применение фактисов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 46 с.
71. Никитин Ю. Н., Копылов Е. П.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1973, № 12, с. 23–26.
72. Уральский М. Л., Горелик Р. А., Буканов А. М. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей. М., Химия, 1983. 128 с.
73. Пенн В. С. Технология переработки синтетических каучуков. Пер. с англ. М., Химия, 1964. 404 с.
74. Nakajima N., Harrel E. R.—Rubb. Chem. Technol., 1980, v. 53, N 1, p. 14–26.
75. Hamed G. R.—Rubb. Chem. Technol., 1981, v. 54, N 3, p. 576–595.
76. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., Ростехиздат, 1960. 244 с.
77. Гордон Л. В. и др. Технология и оборудование лесохимических производств. М., Лесная пром., 1969. 365 с.
78. Соколов В. З. Инден-кумароновые смолы. М., Металлургия, 1978. 215 с.
79. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М., Химия, 1972, 222 с.
80. Инсарова Г. В. Влияние поверхностно-активных веществ на переработку резиновых смесей и свойства резин. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 47 с.
81. Тарасова З. Н. и др.—Каучук и резина, 1977, № 6, с. 18–23.
82. В кн.: Тр. Междунар. конф. по каучуку и резине, М., 1984.
83. Сагайдак С. Я. и др.—Каучук и резина, 1979, № 11, с. 16–19.
84. Rapney M. W., Pagano C. A.—Rubb. Chem. Technol., 1971, v. 44, N 5, p. 1080–1086.
85. Monte J., Sugermann G.—Rubb. Chem. Technol., 1976, v. 49, N 2, p. 398–399.
86. Говорова О. А., Галил-Озлы Ф. А., Закирова М. А. Акрилатные каучуки. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 86 с.
87. Нудельман З. Н., Лаврова Л. Н. и др.—Каучук и резина, 1977, № 4, с. 12–15; 1980, № 3, с. 10–12; № 11, с. 22–24; 1983, № 7, с. 13–15.
88. Болотин И. М., Милосердов П. Н., Суржа Е. И. Синтетические жирные кислоты и продукты на их основе. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1970, 77 с.
89. Сборник статей по перспективам развития и совершенствования производства СЖК, спиртов и различных продуктов на их основе. Шебекино, ВНИИПАВ, 1973. 335 с.
90. Химические добавки к полимерам. Справочник/Под ред. И. П. Масловой. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1981. 264 с.
91. Литвинова Т. В. и др. Последние достижения в области создания новых пластификаторов для резиновых смесей. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 48 с.
92. Киреевкова Л. Н. и др.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1977, № 1, с. 5–7.
93. Куценко А. И., Болотина Л. М., Литвинова Т. В.—В кн.: Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1974. Т. 2, с. 620–627.

94. *Болотина Л.М. и др.*—В кн.: Состояние производства пластификаторов в СССР и за рубежом. М., НИИТЭХИМ, 1973. Вып. 27, 79 с.
95. *Барабанова А.В., Осипова Л.В.*—Хим. пром. за рубежом, 1972, № 8, с. 3–18.
96. *Hoffman R.J.*—Europ. Rubb. J., 1975, v. 157, N 2, p. 22–26.
97. *Elastomerics*, 1977, v. 109, N 9.
98. *Литвинова Т.В. и др.*—Каучук и резина, 1972, № 12, с. 26.
99. *Litvinova T.V., Dontsov A.A.*—Acta Polymerica, 1983, Bd. 34, N 8, S. 455–460.
100. *Раткевич Л.И. и др.*—Пром. СК, 1974, № 9, с. 6.
101. *Тартаковская Р.С. и др.*—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1975, № 9, с. 5.
102. *Максимова Г.В. и др.*—В кн.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИТЭХИМ Сб. техн. и экон. информ., 1975, № 3, 79 с.
103. *Зарубежные промышленные полимерные материалы и их компоненты. Словарь-справочник.* М., Изд-во АН СССР, 1963. 427 с.
104. *Артемов В.М. и др.*—Каучук и резина, 1976, № 11, с. 16–18.
105. *Литвинова Т.В. и др.*—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1976, № 7, с. 11–13.
106. *Бабицкий Б.Л. и др.*—В кн.: Тр.ЦНИИМПС, М., Транспорт, 1976, вып. 55, с. 24–27.
107. *Завадская Е.С. и др.*—Каучук и резина, 1976, № 7, с. 16–17.
108. *Mellan J.* Industrial Plasticizers. Oxford etc. Pergamon Press. 1963. 301.
109. *Френкель Р.Ш. и др.*—Каучук и резина, 1969, № 6, с. 19–21.
110. *Френкель Р.Ш. и др.*—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1970, № 1, с. 1–3.
111. *Егоров В.А. и др.*—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1979, № 2, с. 6–8; № 12, с. 17–19.
112. *Егоров В.А. и др.*—В кн.: Химия и технология элементоорганических полу-продуктов и полимеров, Волгоград, 1979, с. 129–131.
113. *Егоров В.А. и др.*—Каучук и резина, 1978, № 10, с. 22–23.
114. *Абрамзон А.А., Гаевой Г.М.* Поверхностно-активные вещества. Справочник. Л., Химия, 1979. 376 с.
115. *Ходжаева И.Д., Тарасова З.Н., Инсарова Г.В.*—Каучук и резина, 1975, № 6, с. 16–19.
116. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе/Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. М., Химия, 1983. 231 с.*
117. *Френкель Р.Ш., Панченко В.И.* Модификация резин олигоэфиракрилатами. Обзор. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1981. 51 с.
118. *Берлин А.А., Межиковский С.М.*—ЖВХО им. Менделеева, 1976, т. 21, № 5, с. 531–540.
119. *Межиковский С.М. и др.* Высокомол. соед., 1977, сер. А, т. 19, № 12, с. 2719–2725.
120. В кн.: Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров, Алма-Ата, 1979. Черноголовка, 1979, 204 с.
121. *Донцов А.А., Канаузова А.А., Догадкин Б.А.*—Коллоид. ж., 1972, т. 34, № 1, с. 48–52; 1973, т. 35, № 2, с. 250–256.
122. *Донцов А.А., Канаузова А.А., Догадкин Б.А.*—Тр. МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1972. Т. 2, № 1, с. 62–68. Каучук и резина, 1973, № 2, с. 14–76.
123. *Логонова Н.Н., Гавурина Р.К., Куличев С.Н.*—Высокомол. соед., 1968, сер. Б, т. 10, № 6, с. 422–424; 1969, сер. Б, т. 11, № 5, с. 355–357; *Аблякимов Э.И., Гавурина Р.К., Шакалов Н.К.*—Реакц. способность орг. соед., 1967, т. 4, № 4, с. 838–841.
124. *Донцов А.А. и др.*—Каучук и резина, 1973, № 3, с. 18–20; 1974, № 4, с. 19–21; 1975, № 12, с. 10–12.
125. *Кавун С.М., Яловая Л.Н., Сахновский Н.Л. и др.*—Каучук и резина, 1981, № 3, с. 12–15; 1984, № 7, с. 7–11.
126. *Берлин А.А., Сухарева Л.А., Кефели Т.Я. и др.*—Высокомол. соед., 1976, сер. А, т. 18, № 11, с. 2542–2547; J. Macromol. Sci., 1977, pt A, v. 11, № 5, p. 977–997.
127. *Берлин А.А. и др.*—Пласт. массы, 1974, № 5, с. 33–37; *Радугина А.А. и др.*—Высокомол. соед., 1984, сер. А, т. 26, № 8, с. 1695–1699.
128. *Земскова З.Г., Матвеева Н.Г., Берлин А.А.*—Высокомол. соед., 1973, сер. А, т. 15, № 4, с. 724–731.
129. *Берлин А.А. и др.*—Высокомол. соед., 1980, сер. А, т. 22, № 3, с. 683–690.
130. *Гориков А.В. и др.* Высокомол. соед., 1978, сер. А, т. 20, № 6, с. 1369–1372.
131. Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. Пути модификации эластомеров с целью повышения качества резиновых изделий и эффективности производства, Ярославль, 1979. 180 с.
132. *Аркина С.Н. и др.*—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1974, № 7, с. 3–5.
133. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф., Ярославль, 1982, с. 172.
134. *Махлис Ф.А., Никитин Л.А., Кузьминский А.С.*—Высокомол. соед., 1975, сер. А, т. 17, с. 170–175.
135. *Федосеева Т.С., Тихонова С.В., Камзолова З.Н., Кузьминский А.С.*—Каучук и резина, 1973, № 6, с. 23–26.
136. *Федосеева Т.С., Кузьминский А.С., Каплунов М.Я.* Технология радиационной вулканизации и модифицирования эластомеров. М., Энергоатомиздат, 1982. 44 с.
137. *Белозеров Н.В., Каширина Л.К., Романова Н.М.*—Каучук и резина, 1976, № 3, с. 27–30.
138. *Донцов А.А. и др.*—Коллоид. ж., 1974, т. 36, № 4, с. 769–774.
139. *Счастливая Н.Н. и др.*—Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1977, т. 20, № 7, с. 1049–1051.
140. *Донцов А.А., Тургумбаева Р.Х., Щербина И.В., Догадкин Б.А.*—Каучук и резина, 1975, № 12, с. 10–12.
141. *Седов Л.Н., Михайлова З.В.* Ненасыщенные полиэферы, М., Химия, 1977. 231 с.
142. *Донцов А.А. и др.*—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1969, № 2, с. 1–2; Коллоид. ж., 1971, т. 33, с. 59–63; Каучук и резина, 1975, № 2, с. 14–17; Коллоид. ж., 1976, т. 38, № 3, с. 563–568.
143. *Макарова Л.Н. и др.*—Каучук и резина, 1983, № 9, с. 13–18.
144. *Френкель Ф.Ш. и др.* Производство шин, РТИ и АТИ, 1981, № 5, с. 563–568.
145. *Жидкие углеводородные каучуки. Могилаев М.М., Туров Б.С. и др. М., Химия, 1983. 199 с.*
146. *Никитин Ю.Н., Копылов Е.П.* Низкомолекулярные полидиены и сополимеры диенов с виниловыми мономерами. Обзор. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 62 с.
147. *Шитов В.С., Пушкарев Ю.Н.* Низкомолекулярные полибутadiены и их применение. Обзор М., ЦНИИТЭнефтехим, 1979. 67 с.
148. *Шалганова В.Г. и др.* Полибутadiены с различным содержанием виниловых звеньев. Обзор. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 37 с.
149. *Марченко Е.П., Куровская Л.С.*—Пром. СК, 1977, № 2, с. 14–19; *Никандров А.П., Антипова М.П., Ильовская Н.Г.*—Пром. СК, 1980, № 11, с. 19–22.
150. *Лис В.А., Куровская Л.С.* Новые типы и марки синтетических каучуков, выпускаемых за рубежом. Обзор. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 88 с.
151. *Редькин В.А., Никулина Г.Ф.* Состояние производства синтетических каучуков в развитых капиталистических странах. Обзор. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1983. 82 с.
152. *Юрцева Е.С., Любчанская Л.И., Кузьминский А.С. и др.*—Каучук и резина, 1977, № 1, с. 9–11.
153. *Хабарова Е.В., Любчанская Л.И., Кузьминский А.С., Берлин А.А.*—Каучук и резина, 1977, № 8, с. 9–11.
154. *Alliger G., Smith W.A., Smith F.M.*—Rubb. World, 1971, v. 164, N 3, p. 51–56.
155. *Faxa F.G.*—Plast. a. Rubb. Intern., 1980, v. 5, N 3, p. 105–108.
156. *Петров Г.Н., Лыкин А.С.* Высокомол. соед., 1978, сер. А, т. 20, № 6, с. 1203–1213.
157. Синтез и свойства жидких углеводородных каучуков и эластомеров на их основе/Под ред. Г.Н. Петрова, Р.А. Шляхтера. Л., ЦНИИТЭнефтехим, 1979. 164 с.
158. Синтез и применение олигомерных каучуков на основе дисновых углеводородов. Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф., Ярославль, 1978. 72 с.
159. Современные проблемы в области синтеза резин. Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф., Днепропетровск, 1980. 364 с.
160. Тез. докл. 2-й науч.-техн. конф. по пластификации полимеров, Казань, 1984. 297 с.

161. Богуславский Д. Б. и др. Модификация свойств эластомерных композиций олигодиенами с функциональными группами. Обзор. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1981. 91 с.
162. Юмашев М. А., Канаузова А. А.—Тр. НИИРП, 1984, № 10, с. 27–36; Каучук и резина, 1983, № 9, с. 42.
163. Андреев В. С., Мисюк К. Т., Фюгошина М. А. и др.—Высокомол. соед., 1984, сер. А, т. 26, № 9, с. 1957–1962.
164. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1976, с. 382–388.
165. Резниченко С. В., Канаузова А. А., Донцов А. А., Федюкин Д. Л.—Тр. НИИРП, 1979, № 5 (12), с. 117–125.
166. Грищенко Ф. Р. и др.—Каучук и резина, 1977, № 3, с. 13–14.
167. Фриш К. и Х. Вогт. Химические реакции полимеров. Пер. с англ., М., Мир, т. 2, 1967, с. 347–348.
168. Анфимова Э. А., Лыкин А. С.—Каучук и резина, 1973, № 7, с. 7–9.
169. Зюзин А. П. и др.—Каучук и резина, 1977, № 3, с. 13–14.
170. Левит Г. М. и др.—Каучук и резина, 1973, № 12, с. 11–13.
171. Суворова З. Ф. и др.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1976, № 8, с. 13–16.
172. Богуславский Д. Б. и др. В кн.: Пневматические шины из СК. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1979, с. 14–38.
173. В кн.: Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова. Л., Химия, 1983. 560 с.
174. Калаус А. Е., Куценко Б. Е., Брыль Д. Г. и др.—Каучук и резина, 1974, № 9, с. 5–6.
175. Доронин А. С., Космодемьянский Л. В., Радоман О. П. и др.—Каучук и резина, 1974, № 10, с. 14–16.
176. Гриненко Н. М., Чуйко Л. С., Юрженко Т. И.—Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1974, т. 17, № 2, с. 274–277.
177. Восканян Э. С.—Пром. СК, шин и РТИ, 1984, № 1, с. 3–5.
178. Brossas J.—Inform. chim., 1974, N 128, p. 185–198.
179. Одинокоев В. Н., Игнатюк В. К., Толстиков Г. А.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 7, с. 1552–1559; Толстиков Г. А., Одинокоев В. Н., Игнатюк В. К.—ДАН СССР, 1977, т. 236, № 7, с. 901–904.
180. Козан Л. М., Кроль В. А., Давыдова Л. М.—Высокомол. соед., 1976, сер. А, т. 18, № 5, с. 1076–1081.
181. Кофман Л. С., Петров Г. Н., Калаус А. Е.—ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 6, с. 676–684.
182. Петров Г. Н., Кофман Л. С.—Каучук и резина, 1979, № 4, с. 5–10.
183. Валуев В. И., Дмитриева Т. С., Трizza Н. Н. и др.—Высокомол. соед., 1977, сер. Б, т. 19, № 3, с. 172–175.
184. Чирикова З. П., Киятина В. А., Пронин Б. Н. и др.—Каучук и резина, 1975, № 12, с. 5–7.
185. Баранцевич Е. Н., Береснева Е. К., Калаус А. Е. и др.—Каучук и резина, 1976, № 9, с. 7–9.
186. Kate K., Kiti A.—J. Coat Techn., 1976, v. 48, N 616, p. 53–58.
187. Dittmann W., Hamann K.—Chem. Ztg, 1971, Bd. 95, N 15/16, S. 684–692; N 20, S. 857–863; Dittmann W.—Angew. makromol. Chem., 1968, Bd. 4–5, S. 255–267.
188. Кошель Н. А., Туров Б. С., Попова В. В. и др.—Пром. СК, 1976, № 12, с. 16–20. Высокомол. соед., 1980, сер. А, т. 22, № 11, с. 2411–2415.
189. Грищенко Ф. Р., Спиринов Ю. Л., Грищенко В. К.—Высокомол. соед., 1972, сер. А, т. 14, № 6, с. 1273–1277.
190. Морозов Ю. Л., Княжанский С. Л., Захаров Н. Д. и др.—Высокомол. соед., 1977, сер. А, т. 19, № 9, с. 1942–1947.
191. Толстиков Г. А., Одинокоев В. Н., Игнатюк В. К.—ДАН СССР, 1977, т. 236, № 4, с. 901–904.
192. Тихомиров Б. И., Белов И. Б., Баранов О. И. и др.—В кн.: Синтез и физикохимия олигомеров. Киев, Наук. думка, 1971. Вып. 8, с. 41–44.
193. Шилкин А. В. и др.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1972, № 1, с. 6–8.
194. Богуславский Д. Б. и др.—Высокомол. соед., 1978, сер. А, т. 20, № 6, с. 1234–1238.
195. Тункель И. М. и др.—Каучук и резина, 1974, № 3, с. 8–9.
196. Зюзин А. П. и др.—Каучук и резина, 1982, № 10, с. 13–15.
197. В кн.: Междунар. конф. по каучуку и резине, Киев, 1978. Препринты.
198. Богуславский Д. Б. и др.—Каучук и резина, 1978, № 4, с. 11–14.
199. Левит Е. З. и др.—Каучук и резина, 1978, № 3, с. 15–18.
200. Аверко-Антонович А. А. и др.—Каучук и резина, 1975, № 4, с. 18–20; там же, 1981, № 4, с. 28–30.
201. Изюмова В. И., Захаров Н. Д., Шах-Пароньянц А. М. и др.—Каучук и резина, 1983, № 10, с. 16–19.
202. Несиоловская Т. Н., Соловьев Е. М., Захаров Н. Д. и др.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1982, № 10, с. 7–9.
203. Hardman K. V.—Rubb. Age, 1961, v. 90, N 3, p. 431; Rubb. J., 1972, v. 154, N 9, p. 33–56.
204. Rubb. World, 1979, v. 179, N 5, p. 37–40.
205. Rubb. World, 1971, v. 163, N 4, p. 47–48; Europ. Chem. News, 1971, v. 19, 8/1, N 462, p. 29; Rubb. World, 1969, v. 161, N 2, p. 55–59.
206. Aukett P., Luxton A. R.—Oil. Col. Chem. Assoc., 1977, v. 60, p. 173–180; Chem. Age, 1974, v. 109, N 2890, p. 9.
207. Dorman E. N., Hellston E. K., Prane J. W.—Rubb. Age, 1972, v. 104, p. 49–53; Martin J. W.—Rubb. Chem. Technol., 1973, v. 46, p. 275–284.
208. Куперман Ф. Е. и др.—Каучук и резина, 1971, № 8, с. 3–5; 1976, № 9, с. 13–14; 1977, № 1, с. 6–9.
209. Бирюкова Т. Т., Князева Г. И., Курникова В. С. и др.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1982, № 2, с. 7–9.
210. Демидова Н. М., Фомин А. Г.—Тр. НИИРП, 1984, № 10, с. 55–59.
211. Юкельсон И. И. и др.—Каучук и резина, 1977, № 9, с. 11–12; 1978, № 10, с. 14–15; 1979, № 12, с. 31–33.
212. Песчанская Р. Я. и др.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1967, № 3, с. 12–13.
213. Jino H. e. a.—J. Soc. Rubb. Jap., 1965, v. 38, N 11, p. 993.
214. Omoto M. e. a.—J. Soc. Rubb. Ind. Jap., 1966, v. 39, N 1, p. 4.
215. Гридунов И. Т. и др.—Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1966, № 1, с. 126.
216. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Пер. с англ., Л., Химия, 1962. 963 с.
217. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с англ. М., Энергия, 1973. 416 с.
218. Онищенко З. В. Модификация эластомеров соединениями с эпоксидными, гидроксильными и аминогруппами. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1984. 72 с.
219. Батог А. Е. и др.—ЖОХ, 1980, т. 50, № 6, с. 1126–1132.
220. Захаров Н. Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. М., Химия, 1978. 272 с.
221. Онищенко З. В.—Каучук и резина, 1982, № 1, с. 12–16.
222. Изюмова В. И. и др.—Каучук и резина, 1983, № 10, с. 16–19.
223. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М., Химия, 1980. 264 с.
224. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. М., Химия, 1972. 448 с.
225. Шварц А. Г. и др.—Каучук и резина, 1981, № 7, с. 26–29.
226. Dweik H. S., Scott G.—Rubb. Chem. Technol., 1984, v. 57, N 4, p. 735–743.
227. Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры. М., Химия, 1979. 232 с.
228. Шварц А. Г. Химическая модификация резин. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 64 с.
229. Запорожская Е. А., Гинзбург Л. В., Донцов А. А.—Высокомол. соед., 1983, сер. А, т. 25, № 2, с. 371–374.
230. Чалых А. Е. и др.—Высокомол. соед., 1984, сер. А, № 26, № 6, с. 1218–1227.
231. Запорожская Е. А., Гинзбург Л. В., Донцов А. А.—Высокомол. соед., 1980, сер. А, т. 22, № 6, с. 1222–1228; 1982, сер. А, т. 24, № 7, с. 1547–1552.
232. Гинзбург Л. В., Деркачева Е. С., Медведева А. М.—Каучук и резина, 1980, № 4, с. 49–53.
233. Ceresa R. I.—Rev. gen. caout., 1960, v. 37, N 10, p. 1323.