

Аспирант Н.А. Шабунина, докторант В.Д. Ворончихин  
(Сибирский гос. технолог. ун-т) кафедра химической технологии пластмасс и эластомеров,  
тел (391) 227-46-77

профессор Ю.Ф. Шутилин, зав. кафедрой О.В. Карманова  
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра химии и химической технологии органических  
соединений и переработки полимеров, тел. (473) 249-92-37

## Применение функциональных олигодиенов для модификации композиций на основе 1,4-цис-изопренового каучука СКИ-5

Исследовано применение жидких олигодиенов в составе полимерных композиций на основе 1,4-цис-полиизопренового каучука СКИ-5. Установлена степень влияния количества вводимого олигомера и его функциональности на реологические и упруго-прочностные свойства эластомерных композиций. Определен характер диспергирующего действия функциональных и нефункциональных олигодиенов.

Application liquid oligodienes as a part of polymeric compositions on the basis of 1,4-cis-polyisoprene SKI-5 rubber is investigated. Extent of influence of quantity of an entered oligomer and his functionality on rheological and elastic and strength properties of elastomeric compositions is established. Nature of dispersing action functional and nonfunctional oligodienes is defined.

*Ключевые слова:* 1,4-цис-полиизопреновый каучук, функциональные олигодиены, модификация.

Современный уровень требований, предъявляемых к изделиям на основе полимерных материалов, основан на их длительной эксплуатационной выносливости и малом воздействии на окружающую среду. Разработанные типы безгелевых стереорегулярных каучуков наилучшим образом сочетают в себе экологическую безопасность и значительный ресурс работоспособности в условиях динамического и статического нагружения. [1]

Одним из таких полимеров является 1,4-цис-полиизопрен СКИ-5. Синтез полимера осуществляется полимеризацией изопрена в растворе изопентана с использованием каталитического комплекса на основе хлорида неодима и триизобутилалюминия. Вулканизаты на основе каучука СКИ-5 обладают высокими прочностными показателями, обеспечивают низкое теплообразование и длительный ресурс эксплуатации при знакопеременном режиме нагружения в шинах [2, 3].

В то же время при изготовлении резиновых смесей карбоцепные каучуки подвергаются механодеструкции, что негативно влияет на свойства композиционных материалов. Наличие маловязкой фазы в эластомерной матрице снижает эффект механодеструкции при высокоскоростной обработке [4].

Учитывая опыт использования в составе эластомерных материалов олигомерных добавок [5-7], было исследовано влияние жидких олигодиенов на свойства композиций на основе 1,4-цис-полиизопренового каучука СКИ-5.

Используемые в работе олигодиены (таблица 1), имея различия в молекулярных параметрах, отличаются друг от друга типом, содержанием и характером распределения функциональных групп.

Использование производных алифатических азодинитрилов при радикальной полимеризации позволяет получать олигомеры с концевыми гидроксильными (СКД-ГТРА) и карбоксильными (СКД-КТР) группами, либо нефункциональные (СКД-0) олигодиены. [8]

Применение метода карбоксидирования [9] обеспечивает получение олигомеров со статистически распределенными карбонильными группами. Проводимые ранее исследования [6] показали, что наиболее эффективным модификатором реологических и упруго-прочностных свойств эластомерных композиций является олигодиен с содержанием карбонильных групп 9 мас. %.

Характеристика исследуемых олигомеров

| Показатели                                | Тип функционального олигодиена |          |         |       |
|-------------------------------------------|--------------------------------|----------|---------|-------|
|                                           | СКД-0                          | СКД-ГТРА | СКД-КТР | СКД-9 |
| Динамическая вязкость при 25 °С, Па·с     | 2,4                            | 7,5      | 22      | 32    |
| Среднечисловая молекулярная масса $M_n$   | 3000                           | 1700     | 1100    | 2600  |
| Массовая доля кислородсодержащих групп, % | -                              | 1,6      | 3,0     | 9,2   |
| РТФ, % (мол):                             |                                |          |         |       |
| -нефункциональные молекулы                | 100                            | —        | —       | —     |
| -монофункциональные молекулы              | —                              | 10-20    | 2-5     | —     |
| -бифункциональные молекулы                | —                              | 60-80    | 91-95   | —     |
| -трифункциональные молекулы и более       | —                              | 10-30    | 2-3     | 100   |

ливости при многократном растяжении

Изготовление опытных полимерных композиций осуществлялось на валковом смесителе ЛБ 320  $\frac{160}{160}$  Л по режиму, изложенному в

ИСО 2303, с последующей вулканизацией на вулканизационном гидравлическом прессе.

Модифицирующая (олигомерная) добавка вводилась взамен каучука СКИ-5. Соотношение высоко- и низкомолекулярного каучуков составляло 95:5 и 90:10 (таблица 2).

Т а б л и ц а 2

Условное обозначение полимерных композиций

| Тип полимерной компоненты | Условное обозначение полимерных композиций |   |   |   |   |
|---------------------------|--------------------------------------------|---|---|---|---|
|                           | 1                                          | 2 | 3 | 4 | 5 |
| СКИ-5                     | +                                          | + | + | + | + |
| СКД-0                     | —                                          | + | — | — | — |
| СКД-9                     | —                                          | — | + | — | — |
| СКД-ГТРА                  | —                                          | — | — | + | — |
| СКД-КТР                   | —                                          | — | — | — | + |

Вулканизация осуществлялась серной вулканизирующей системой с сульфенамидным ускорителем. При изготовлении наполненных композиций использовался технический углерод N 330 (35 м.ч.).

Изучение реологических свойств эластомерных композиций проводилось на вибрационном реометре РВС-5 (угол деформации 3°, температура 143 °С) согласно ГОСТ 12535-84.

Удельное объемное электрическое сопротивление определялось с применением круглых электродов при постоянном напряжении (ГОСТ 6433.2-71).

Свойства вулканизатов оценивались по уровню упруго-прочностных характеристик (ГОСТ 270-75) и усталостной вынос-

(ГОСТ 261-79, амплитуда деформации 250 цикл/мин, деформация 100 %).

В работах [5-7] отмечено наличие пластифицирующего действия у низкомолекулярных каучуков. Основное их преимущество перед пластификаторами нефтяного происхождения – высокая совместимость с полимерной матрицей, сочетаемая с отсутствием канцерогенных соединений.

Проводимые исследования были направлены на изучение структурообразования в композициях при замене части высокомолекулярного каучука на низкомолекулярный как в наполненных, так и в ненаполненных системах.

Диспергирующее и пластифицирующее действие жидких каучуков определяется их пониженной молекулярной массой, типом и содержанием функциональных групп.

Введение в полимерную матрицу пластификаторов приводит к увеличению свободного объема в системе и, как следствие, понижает вязкость смеси. Установлено, что применение олигодиенов в качестве пластифицирующей добавки в ненаполненной композиции на основе каучука СКИ-5 обеспечивает понижение вязкости на 17 % (рисунок 1а).

Дальнейшее увеличение доли олигомерной фазы в эластомерной матрице значительно понижает вязкость системы – на 30 % (рисунок 1б). Установленное увеличение вязкости наполненных резиновых смесей (рисунок 1) вероятно обусловлено ускорением релаксационных процессов между узлами флуктуационной сетки зацеплений в матрице СКИ-3. Это происходит вследствие образования релаксационно однородной системы и более равномерного нагружения всей флуктуационной сетки.

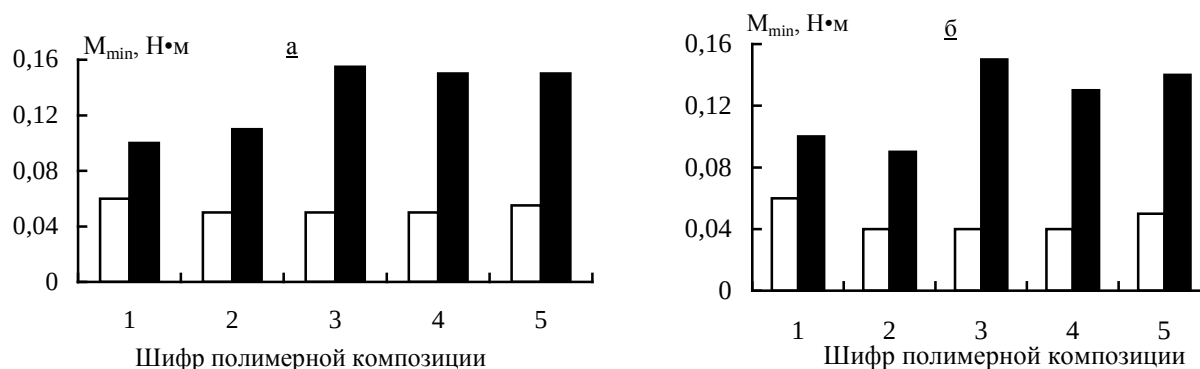


Рисунок 1 – Влияние типа полимерной основы на минимальный крутящий момент незаполненных (□) и заполненных (■) композиций, при соотношении СКИ-5:олигодиен 95:5 (а) и 90:10 (б), где 1 – СКИ-5, 2 – СКИ-5+СКД-0, 3 – СКИ-5+СКД-9, 4 – СКИ-5+СКД-ГТРА, 5 – СКИ-5+СКД-КТР

В микрогетерофазной эластомерной композиции (матрица-высокомолекулярный каучук; фаза-олигомер) дисперсные наполнители внедряются первоначально в маловязкую фазу. Последующее их распределение по объему композиции определяется не только уровнем сдвиговых деформаций при механическом воздействии, но и поверхностно-активными свойствами материала фазы, обеспечивающей диспергирование наполнителя.

Эффективность действия олигодиенов в качестве диспергаторов технического углерода наиболее заметна в композициях, содержащих 5 м.ч. олигодиена (рисунок 2). При этом нефункциональный олигодиен СКД-0 обеспечивает более высокую степень гомогенизации композиции в сравнении с функциональными олигодиенами.

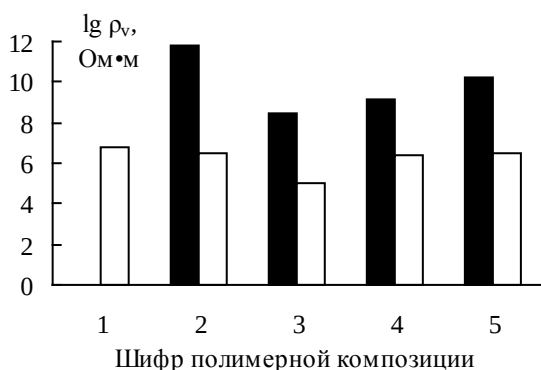


Рисунок 2 – Влияние типа полимерной основы на удельное объемное электросопротивление резиновых смесей при соотношении СКИ-5:олигомер 95:5 (■) и 90:10 (□).

При сравнении функциональных олигодиенов отмечено, что диспергирующее действие по отношению к техническому углероду более выражено у олигомеров с концевыми группами. При этом более поляризованный СКД-КТР значительно проявляет поверх-

ностно-активные свойства и обеспечивает высокую степень распределения наполнителя.

Дальнейшее увеличение доли маловязкой фазы понижает напряжение сдвига при изготовлении композиций и приводит к уменьшению степени диспергирования наполнителя до уровня контрольного образца в случае применения олигодиенов СКД-0, СКД-КТР и СКД-ГТРА, либо к более низкому уровню при использовании поликетона СКД-9 (рисунок 2).

Отличительной особенностью олигомерных пластификаторов является их способность к реакциям структурирования. Гетерогенный характер распределения олигомеров и их пониженная молекулярная масса определяет образование вулканизата с разной степенью сшивания в фазе и матрице.

Наличие разномодульных областей в вулканизате выражается в понижении общей степени сшивания  $\Delta M$  незаполненных композиций (таблица 3).

В процессе диспергирования технического углерода олигодиены частично адсорбируются на поверхности дисперсных частиц. При последующей десорбции олигодиены, благодаря наличию полярных функциональных групп, образуют ассоциаты, структурно подобные обратным мицеллам. Микрофаза олигодиена, распределенная в матрице полимера и не затронутая процессами сорбции-десорбции, также имеет мицеллярное строение.

Обладая вследствие близкой полярности большим сродством к микрофазе олигомера, компоненты вулканизирующей группы преимущественно растворяются в ней.

Как следствие, кинетические зависимости процесса вулканизации каучук-олигомерных систем будут определяться процессами диффузии компонентов вулканизирующей группы из микрофазы олигомера в окружающую полимерную матрицу.

Редкая вулканизационная сетка и увеличение доли свободного объема в эластомерной матрице не обеспечивают высокую прочность вулканизатов как в наполненном,

так и в ненаполненном состоянии. С увеличением дозировки жидкого каучука условная прочность вулканизатов снижается (таблица 3).

Т а б л и ц а 3

Результаты испытаний ненаполненных и наполненных композиций на основе СКИ-5 с различными типами олигомеров

| Наименование показателей | Соотношение высоко- и низкомолекулярной составляющей композиции |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                          | 100:0                                                           | 95:5  |       |       |       | 90:10 |       |       |       |
|                          | 1                                                               | 2     | 3     | 4     | 5     | 2     | 3     | 4     | 5     |
| $\Delta M$ , Н·м         | 0,68                                                            | 0,62  | 0,52  | 0,64  | 0,65  | 0,60  | 0,48  | 0,61  | 0,62  |
|                          | 1,05                                                            | 1,35  | 1,18  | 1,20  | 1,21  | 1,12  | 1,06  | 1,16  | 1,14  |
| $f_p$ , МПа              | 22,07                                                           | 24,17 | 15,17 | 25,08 | 20,48 | 17,33 | 10,63 | 18,79 | 14,90 |
|                          | 26,52                                                           | 27,94 | 21,49 | 26,39 | 21,53 | 23,32 | 17,95 | 20,91 | 20,54 |
| N, тыс. циклов           | 135,3                                                           | 154,9 | 230,6 | 143,3 | 140,5 | 168,4 | 500,0 | 133,3 | 145,7 |
|                          | 49,6                                                            | 54,0  | 66,0  | 63,3  | 64,9  | 70,0  | 75,4  | 65,4  | 68,9  |

числитель - ненаполненные композиции; знаменатель - наполненные композиции.

$\Delta M$  – разность минимального и максимального крутящих моментов;  $f_p$  – условная прочность при разрыве; N – динамическая усталостная выносливость.

Аномально низкие значения условного напряжения при разрыве композиций, содержащих поликетон СКД-9, обусловлены дезактивацией сульфенамидного ускорителя карбонильными группами олигомера [10].

Структура композиционного материала, содержащего низкомолекулярную фазу, обеспечивает изделиям высокую динамическую усталостную выносливость. Установлено (таблица 3), что применение олигодиенов в количестве 5 м.ч. в качестве низкомолекулярной компоненты полимерной основы позволяет увеличить усталостную выносливость в режиме заданных деформаций на 5-13 %. Последующее увеличение содержания олигомера (до 10 м.ч.) повышает значение этого показателя до 20 %.

Среди образцов, подвергавшихся динамическому нагружению, выделяются вулканизаты, содержащие поликетон СКД-9. При содержании СКД-9 5 м.ч. динамическая усталостная выносливость ненаполненных вулканизатов увеличивается на 70 %, а при дозировке 10 м.ч. – на 370 %. Вероятно, это связано с диссипацией прилагаемой нагрузки в неоднородноструктурированной матрице композита.

Исследована эффективность применения функциональных и нефункциональных олигодиенов в полимерных композициях на основе 1,4-*цис*-полиизопренового каучука СКИ-5.

Определена степень влияния олигодиенов на диспергируемость наполнителя в объеме эластомерной матрицы.

Установлена зависимость влияния полярности микрофазы в наполненных и ненаполненных композициях на упруго-деформационные свойства резин.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Куперман, Ф.Е. Новые каучуки для шин. Приоритетные требования. Методы оценки [Текст] / Ф.Е. Куперман. - М.: НТЦ НИИШП, 2005. - 329 с.
- 2 Ахметов, И.Г. Получение *цис*-1,4-полиизопрена на модифицированных неодимсодержащих каталитических системах [Текст] / И.Г. Ахметов, Н.П. Борейко, Р.Т. Бурганов и др. // Тез. докл. II Всероссийской научно-технической конференции "Каучук и резина - 2010", Москва. - М., 2010. - С. 123.
- 3 Пичугин, А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин [Текст] / А.М. Пичугин. - М.: Машиностроение, 2008. - 383 с.
- 4 Шушарина, Е.К. Влияние процесса пластикации натурального каучука в присутствии пластификатора на структуру пластиков, свойства смесей и резин [Текст] / Е.К. Шушарина, С.В. Усачев, А.Н. Королёв и др. // Промышленное производство и использование эластомеров. - 2011. - № 3. - С. 38-41.
- 5 Донцов, А.А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий [Текст] / А.А. Донцов, А.А. Канаузова, Т.В. Литвинова. - М.: Химия, 1986. - 216 с.

6 Ильин, И.А. Изучение эффективности использования олигомерных поликетонов в смесях и резинах на основе цис-полибутадиенового каучука [Текст] / И.А. Ильин, К.А. Дубков, Д.П. Иванов и др. // Тез. докл. II Всероссийской научно-технической конференции "Каучук и резина - 2010", Москва. - М., 2010. - С. 276.

7 Ворончихин, В.Д. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. 1. Модификация композиций на основе бутадиенового каучука [Текст] / В.Д. Ворончихин, К.А. Дубков, Д.П. Иванов и др. // Каучук и резина. - 2009. - № 5. - С. 25.

8 Официальный сайт ФГУП НИИ СК [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.fqupniisk.ru>. - Загл. экрана.

9 Пат. 2280044 РФ Способ получения полимеров и олигомеров, содержащих функциональные группы [Текст] / Г.И. Панов, К.А. Дубков. - Бюл. № 20, от 20.07.2006.

10 Ильин, И.А. Оценка вулканизирующей активности сульфенамидных ускорителей различной структуры в смесях каучук БНКС-28АМН – поликетон СКД-9 [Текст] / И.А. Ильин, Н.А. Шабунина, В.Д. Ворончихин и др. // Тез. докл. III Всеросс. конф. «Каучук и резина -2013: традиции и новации». – М., 2013. - Т. 2. – С. 69-70.

## REFERENCES

1 Kuperman, F.E. New rubbers for tires. Priority requirements. Assessment methods. of [Text] / F.E. Kuperman. - M: Scientific and technological center NIISHP, 2005. - 329 p.

2 Ahmetov, I.G. Receiving a cis-1,4-polyisoprene on modified neodymium - containing catalytic systems [Text] / I.G. Ahmetov, N.P. Boreyko, R.T. Burganov et al // Theses of reports II All-Russian scientific and technical conference "Rubber - 2010", Moscow. – M., 2010. - P. 123.

3 Pitchugin, A.M. Material Science aspects of creation of tire rubbers [Texts] / A.M. Pitchugin. - M: Mashinostroenie, 2008. - 383 p.

4 Shusharina, E.K. Influence of process of plastication of natural rubber in the presence of softener on structure of plastic compounds, properties of mixes and rubbers [Text] / E.K. Shusharina, S.V. Usachyov, A.N. Koroleov et al // Industrial production and use of elastomers. - 2011. - № 3. - P. 38-41.

5 Dontsov, A.A. Rubber-oligomers compositions in production of rubber products [Text] / A.A. Dontsov, A.A. Kanauzova, T.V. Litvinova. – M.: Himiya, 1986. – 216 p.

6 Ilyin, I.A. Studying of efficiency of use of oligomerny polyketones in mixes and rubbers on the basis of cis-polybutadiene rubber [Text] / I.A. Ilyin, K.A. Dubkov, D.P. Ivanov et al // Theses of reports II All-Russian scientific and technical conference "Rubber' 2010", Moscow. – M., 2010. - P. 276.

7 Voronchikhin, V.D. Influence of an additive of low-molecular rubbers on properties of mixes and rubbers. 1. Modification of compositions on the basis of butadiene rubber [Text] / V.D. Voronchikhin, K.A. Dubkov, D.P. Ivanov et al // Rubber. - 2009. - №. 5. - P. 25.

8 Official site of Federal State Unitary Enterprise Scientific Research Institute SK [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.fqupniisk.ru>. – Title screen.

9 Pat. 2280044 RF Way of receiving polymers and the oligomer containing functional groups [Text] / G.I. Panov, K.A. Dubkov. - Bull. № 20, of 20.07.2006.

10 Ilyin, I.A. Assessment of vulcanizing activity of sulfenamide accelerators of various structure in mixes BNKS-28AMN rubber – SKD-9 polyketone [Text] / I.A. Ilyin, N.A. Shabunina, V.D. Voronchikhin et al // Theses of reports. III All-Russian conference. "Rubber-2013: Traditions and Innovations". – M: 2013. V. 2. – P. 69-70.