

УДК 678.028.296.2

S.A. Rəhimova

*Azərbaycan Dövlət Nefti və Sənaye Universiteti
Nefti və Sənaye
sabinarahimova.d@gmail.com*

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА С ХЛОРОСОДЕРЖАЩИМИ И ЭПОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ключевые слова: *изопреновый каучук, поливиниловый спирт, сшивание гексахлорпарахлорсил, вулканизация, прочность, гель фракция*

Изучено действие ГХПК и ЭС в качестве сшивающего агента при термической вулканизации модифицированного изопренового каучука (СКИ-3-ПВС) 80:20 в присутствии оксид цинка. Проведены исследования структурных изменений, происходящих в вулканизатах на основе СКИ-3-ПВС под воздействием прогрева. На основании данных ИК-спектроскопии и гель фракции изучено, скорость протекания реакций гексахлорпарахлорсил (ГХПК) между исследуемыми низкомолекулярными соединениями. Высказано соображения о природе вулканизационного действия изученных структурирующих систем и особенности их влияния на параметр пространственной сетки и физико-механические свойства вулканизатов. Изучено влияние времени прогрева на содержание общего и связанного хлора в образцах, содержащих ГХПК и ZnO. Рассчитано число сшитых молекул ГХПК, приходящихся на одну поперечную связь.

S.A. Rəhimova

XLOR VƏ EPOKSİD BİRLƏŞMƏLƏRİNİN İŞTİRAKI İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ İZOPREN KAUÇUKU ƏSASINDA ALINMIŞ KOMPOZİTİN QURULUŞ VƏ XASSƏLƏRİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Açar sözlər: *izopren kauçuk, polivinil spirt, heksaxloroparaksilen, tikilmə, vulkanizasiya, möhkəmlik, gel fraksiya*

Sink oksidin iştirakı ilə dəyişdirilmiş izopren rezin (SKI-3-PVA) 80:20 termik vulkanizasiyası zamanı HCPC və ES-nin tikici agent kimi təsiri tədqiq edilmişdir. SKI-3-PVA əsasında vulkanizatlarda qızdırmanın təsiri altında baş verən struktur dəyişikliklərinin tədqiqi aparılmışdır. İQ-spektroskopiyaya və gel fraksiyasının məlumatları əsasında tədqiq olunan kiçik molekullu çəkili birləşmələr arasında heksaxloroparaksilenlərlə (HCPC) reaksiyaların sürəti öyrənilmişdir. Tədqiq olunan struktur sistemlərinin vulkanizasiya təsirinin xarakteri və onların fəza şəbəkəsinin

parametrinə və vulkanizasiyaların fiziki-mexaniki xassələrinə təsirinin xüsusiyyətləri haqqında fikirlər aparılır. Tərkibində HСHP və ZnO olan nümunələrdə qızdırma vaxtının ümumi və birləşdirilmiş xlorun tərkibinə təsiri öyrənilmişdir. Hər bir cərgəli əlaqəyə görə tikici HСPC molekullarının sayı hesablanmışdır.

S.A.Ragimova

CHARACTERISTICS OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE COMPOSITE BASED ON ISOPRENE RUBBER MODIFIED WITH THE PARTICIPATION OF CHLORINE AND EPOXY COMPOUNDS

Keywords: *isoprene rubber, polyvinyl alcohol, hexachloroparaxylene crosslinking, vulcanization, strength, gel fraction*

The effect of HСPC and ES as a crosslinking agent during thermal vulcanization of modified isoprene rubber (SKI-3-PVA) 80:20 in the presence of zinc oxide was studied. Studies of structural changes occurring in vulcanizates based on SKI-3-PVA under the influence of heating have been carried out. Based on the data of IR spectroscopy and the gel fraction, the rate of reactions with hexachloroparaxylenes (HСPC) between the studied low molecular weight compounds was studied. Considerations are made about the nature of the vulcanization action of the studied structuring systems and the features of their influence on the parameter of the spatial network and the physical and mechanical properties of vulcanizates. The effect of heating time on the content of total and combined chlorine in samples containing HСHP and ZnO was studied. The number of crosslinked HСPC molecules per cross-link was calculated.

Введение

Изопреновые каучуки (СКИ) обладают ценным комплексом физико-химических свойств, обуславливающий широкий область их практического использования. Однако эти полимеры сравнительно легко разрушаются действием внешних факторов при повышенных температурах [1; 2].

В последние годы в качестве модифицирующих агентов для изопренового каучука (СКИ-3) широко применяется высокомолекулярные и низкомолекулярные соединения [3; 4] для устранения указанных факторов.

Органические ускорители сшивания в составе эластомерных смесей выполняют многообразные функции [5]. Образующихся вулканизаты могут содержать набор различных поперечных связей. Для увеличения выхода продуктов сшивания и повышения скорость протекающих при этом химических реакций, предложены различные

органические сшивающие агенты (ОСА) [6] в том числе гексахлорпараксилола и производные хлорсодержащих дикарбоновых кислот [7].

Наиболее широко было изучено действие полигалоген производных алифатических и некоторых ароматических соединений [8].

Однако действие полигалогенметил замещенных (ПГМСС) соединений ароматического ряда изучено недостаточно. Представляло интерес изучить процесс вулканизации, модифицированного изопренового каучука (СКИ-3-ПВС; 80:20) с участием хлорсодержащих и эпоксидных соединений в присутствии оксид цинка.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований использовали модифицированный изопреновый каучук (СКИ-3) с поливинилспиртом (СКИ-3-ПВС).

Модификация СКИ-3 с поливинилспиртом провели на вальцах, содержание СКИ-3 составляло 80, поливинилспирт 20 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. В качестве ускорителя применяли гексахлорпараксилола (т.пл.120-130°С) и эпоксидную смолу ЭД-5 (эпоксидиановая).

На лабораторных вальцах после тщательного перемешивания, модифицированного СКИ-3 (СКИ-3-ПВС) в течение 3-5 мин готовили эластомерные смеси содержащие (на 100 мас.ч. каучука) 3,0 мас.ч. ГХПК, 1,5 мас.ч. сера, 5,0 мас.ч. оксид цинка, 4,0 мас.ч. эпоксидной смолу ЭД-5. затем формовали образцы в электропрессе при 150°С в виде пластинок толщиной 0,3мм. Продолжительность прогрева составляло 20-40 мин.

Структуры вулканизатов исследовали с помощью золь-гель анализа [9]. Число поперечных связей (ρ_c) и их выход определяли методом равновесного набухания в растворителе толуоле [10].

Изменение молекулярной структуры образцов изучали методом ИК-спектроскопии [10-11].

Результаты и их обсуждение

В системе СКИ-3-ПВС+ГХПК оба компонента являются полярными соединениями и процесс их совмещения преимущественно определяется наличием полярных групп СОО и С-Cl и реакционной способностью этих групп при механохимических и термических воздействиях. В ИК спектров интенсивность полосы валентного колебания С-Cl группы, расположенной в области 730 см⁻¹ уменьшается с увеличением времени сшивании в электропрессе (от 0-40мин). Для характеристики интенсивности этой полосы было использовано отношение интенсивностей (или оптической плотностей) 730, 760 и 810

см^{-1} , соответствующих асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей С–Н группы CH_2 (табл.1).

Таблица 1.

Влияние продолжительности вулканизации образцов в электропрессе ($150^\circ\text{C} \times 40'$) на относительную интенсивность полосы валентного колебания группы С–Сl ($\nu=730\text{см}^{-1}$)

| Показатели | Продолжительность прогрева, мин | | | |
|-----------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 |
| ν_{730} | 64,1 | 62,3 | 97,5 | 87 |
| ν_{780} | 127 | 123 | 145 | 124 |
| ν_{810} | 0,501 | 0,490 | 0,471 | 0,450 |
| ν_{830} | 0,785 | 0,710 | 0,705 | 0,670 |
| ν_{730}/ν_{830} | 0,610 | 0,580 | 0,560 | 0,550 |

Как видно из приведенных в табл.1 данных в большинстве случаев отношения ν_{730}/ν_{830} уменьшаются в процессе вулканизации образцов в электропрессе. В случае отсутствия ГХПК изменения относительных интенсивностей происходят в значительно меньшей степени и без определенной закономерности.

В ИК-спектре вулканизаты наблюдалось также уменьшение интенсивности полосы 1610 и 675 см^{-1} (дублет с полосы 1610 см^{-1} в спектре исходного образца) соответствующей валентному колебанию связи COO молекулы СКИ-3-ПВС и появление новой полосы поглощения в области 1690 см^{-1} . в ИК-спектре как исходного образца, так и вулканизата имеется полосы при 1730 см^{-1} , соответствующая карбонильной группе, она появляется в процессе модификации СКИ-3 и ПВС [13].

При прогреве гетерогенной системы СКИ-3-ПВС+ГХПК уменьшается интенсивность полос 967 и 1340 см^{-1} обусловленных соответственно, внеплоскостными и деформационными колебаниями связи С–Н в группировке $\text{CH}=\text{CH}$ [12]. Кроме того, наблюдается существенное изменение структуры СКИ-3-ПВС: Появление двойных связей различной конфигурации. Из значений оптических плотностей полос поглощения при 960см^{-1} (1,4 транс двойные связи) и 912 см^{-1} (1,2 двойные связи) рассчитано распределение двойных связей в эластомере: 20% связей 1,2, 60 % связей 1,4-транс и 20% связей 1,4-цис.

Аналогичные изменения в спектре наблюдается эпоксидной смолой. Судя по скорости сшивания, наиболее активной из

исследованных сшивающих систем для модифицированного СКИ-3 является система содержащая ГХПК, ZnO и ЭС (табл.2).

Таблица 2.
Влияние сшивающей системы на способность эластомерных смесей (СКИ-3-ПВС) к преждевременной вулканизации (вискозиметр Муни при 100 °С)

| Сшивающая система | t_5 , мин | $t_{35}-t_5$, мин |
|--------------------------------|-------------|--------------------|
| СКИ-3+Сера+Каптакс (известный) | 6,5 | 7,6 |
| СКИ-3-ПВС+ГХПК+ZnO | 5,1 | 6,2 |
| СКИ-3-ПВС+ГХПК+ZnO+ЭС | 4,2 | 5,8 |
| СКИ-3-ПВС+ГХПК | 6,2 | 7,0 |

Как и следовало ожидать, содержание геля заметно возраст с увеличением времени вулканизации (рис.1).

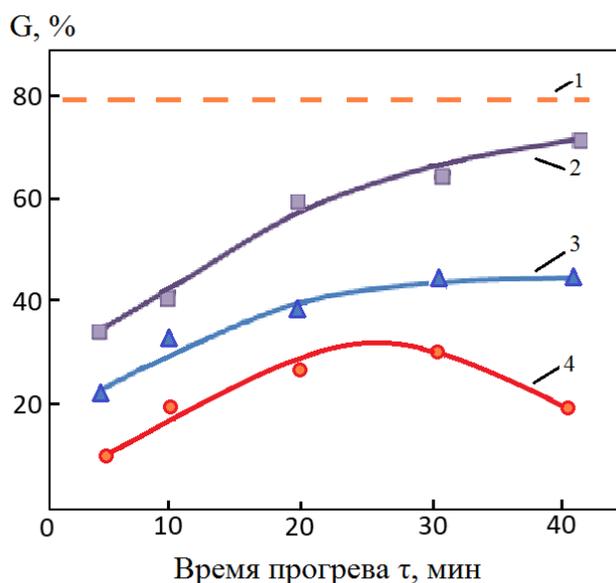


Рис.1. Кинетика геля образования в системе:
1. СКИ-3+Сера+Каптакс+ZnO (известный)
2. СКИ-3-ПВС+ГХПК+ZnO+ЭС
3. СКИ-3-ПВС+ГХПК+ZnO
4. СКИ-3-ПВС+ГХПК

Высокое содержание геля в системе свидетельствует о том, что исследуемые ГХПК и ЭС принимают участие в процессе сшивания. Для всех систем образование эффективных поперечных связей с увеличением продолжительности вулканизации увеличивается (рис. 2).

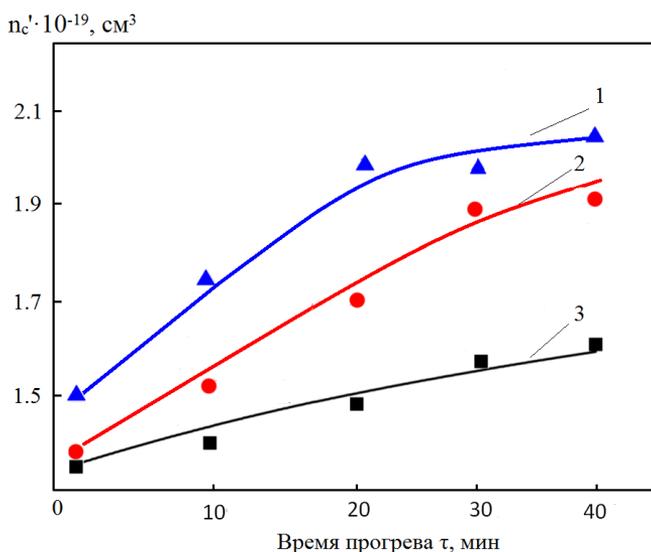


Рис.2. Зависимость концентрации эффективных поперечных связей от времени вулканизации в системах

1. СКИ-3-ПВС+ГХПК+ZnO+ЭС
2. СКИ-3-ПВС+ГХПК+ZnO
3. СКИ-3-ПВС+ГХПК

Как видно в системе СКИ-3-ПВС+ГХПК+ZnO+ЭС скорость сшивания выше, чем в других системах (3,4). Это объясняется более высокой активностью соединения ГХПК и ЭС. При большом времени вулканизации (50 и 60 мин.) число поперечных связей уменьшается.

Таблица 3.

Влияние продолжительность вулканизации и типа сшивающего агента (ГХПК) на химический состав вулканизата СКИ-3-ПВС (содержание ZnO 5,0)

| Сшивающая система | Время вулканизации, мин | Содержание, % | | | |
|--------------------|-------------------------|---------------|-----------|----------------------------|-----|
| | | Общий хлор | связанный | ГХПК в толуолном экстракте | |
| СКИ-3-ПВС+ГХПК+ZnO | 10 | 88 | 15,8 | 9,8 | 5,2 |
| | 20 | 72 | 25,3 | 8,7 | 4,1 |
| | 30 | 58 | 31,3 | следы | 2,9 |
| | 40 | 45 | 34,1 | следы | 1,8 |

Известно, что сшивание изопренового каучука (СКИ-3) хлорсодержащими соединениями активируется оксидами металлов [8,12]. Нами было изучено влияние времени прогрева на содержание общего и

связного хлора в образцах, содержащих ГХПК и ZnO, и рассчитано сшитых молекул ГХПК, приходящихся на одну поперечную связь (табл.3). Как видно из приведенных в табл. 3. данных, с повышением времени сшивания количество общего хлора несколько снижается, а количество связанного хлора, вступившего во взаимодействие с оксидом цинка с образованием хлоридов, увеличивается. Увеличивается также количество ГХПК, присоединившегося к эластомеру. О последующем свидетельствует снижение содержания ГХПК в толуолном экстракте вулканизата практически до полного исчезновения. Число молекул ГХПК, приходящихся на одну поперечную связь, при увеличении времени прогрева уменьшается.

На основании теоретических предпосылок, экспериментальных данных и коллоидно-химической концепции механизма образования сшитых эластомеров с ГХПК механизм действия изученных нами сшивающих агентов можно объяснить следующим образом. Сшивание СКИ-3-ПВС с помощью ГХПК при термическом и термомеханическом воздействии в отсутствие активатора (ZnO) вероятно происходит через разложение ГХПК с отщеплением хлора триметильных групп. Образующийся радикал акцентирует водород от молекул эластомера, образуя макрорадикалы, которые способны взаимодействовать друг с другом [5].

Химические взаимодействия функциональных групп макромолекул СКИ-3-ПВС и ГХПК при термическом и термомеханическом воздействии подтверждается, помимо спектроскопических данных и результатов золь-гель анализа, улучшением физико-механических свойств композиций СКИ-3-ПВС+ГХПК+ZnO+ЭС по сравнению с серным вулканизатов изопренового каучука СКИ-3 (табл. 4.).

Таблица 4.

Физико-механические свойства вулканизатов на основе модифицированного СКИ-3-ПВС с различными сшивающими агентами.

| Показатели | Сшивающие системы | |
|--|------------------------------------|-----------------------|
| | СКИ-3 + Сера + Каптакс (известный) | СКИ-3-ПВА+ГХПК+ZnO+ЭС |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 23 | 25 |
| Относительное удлинение, % | 360 | 290 |
| Остаточное удлинение, % | 12 | 10 |
| Эластичность по отскоку, % | 34 | 41 |
| Твердость по Шору А, ус. ед. | 58 | 52 |

Таким образом, установлено наличие химического взаимодействия полифункциональных макромолекул СКИ-3-ПВС и ГХПК в присутствии эпоксидных соединений и оксида цинка при термическом и термомеханическом воздействии.

Заключение

Полученные данные представляет интерес для прогнозирования процессов совмещений изопренового каучука (СКИ-3) с высокомолекулярными соединениями (ВС) сорбции и диффузии в них низкомолекулярных соединений, используемых при сшивании макромолекул.

В квази бинарных сшитых гетерогенных смесях эластомеров, интенсивность межфазного взаимодействия, формирование химической С-С связи должны определиться микро и надмолекулярной структурой обеих компонентов. В модифицированном СКИ-3-ПВС суммарное содержание 1,4 и 1,2 звеньев 2 раза меньше. Показано различие в степени сшивания модифицированного каучука. В системе СКИ-3-ПВС+ZnO+ГХПК+ЭС их совмещение определяется наличием полярных СОО и ССl групп при механохимической и термической воздействию.

Для смесей СКИ-3-ПВС+ZnO+ГХПК+ЭС наблюдается более высокая скорость выхода гель фракции в процессе вулканизации. На формирование межфазного слоя влияет содержание полярных звеньев СКИ-3-ПВС и содержание диена на выход поперечных связей и сшитых молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Riyajan A., Suwit Chaiponbal, Sasitorp Chursi. Mechanical properties and cure test of natural rubber polyvinyl alcohol blend // Rubber journal Chemst and techn, 2012, v. 88, №1, p. 1241-1244.
2. Гармонова В. В. Синтетические каучуки // Л. Наука. 1982, 651 с.
3. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров // Л. Химия 1988. 440 с.
4. Кузминский А.С., Кавун С.М., Курпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров // М., Химия, 1986, с. 110.
5. Соколова Л.В., Матухина У.В. Высокомолекулярные Соединения // Сер. А, 2010, Т. 51, № 4, с.583.
6. Туторский И.А. Химическая модификация полимеров // М. Наука, 1987, 280 с.
7. Догадкин Б.А. Химия эластомеров // М. Наука, 1991, 305 с.
8. Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Е.В. Каучук олигомерных композиций в производстве резиновых изделий // М. Химия, 2006, 218 с.

9. Мамедов Ш.М., Годжаев А.Р., Ж. Каучук и резина. 2014, № 8, с.13-17.
10. Мамедов Ш. М. // Ж. Каучук и резина, 2012, № 5, с. 5-8.
11. Кузнецов Е.В., Бударина С.А. Практикум по физике и химии полимеров // Л. Наука, 2010, с.187.
12. Лыкин А.С. // Коллоидный журн., 1984, Т. 26, № 6, с. 697-704.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул // М.И.Л 1989, с.375.

Redaksiyaya daxil olub 31.05.2022