УДК 678.019.391:678.048.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЕЙ В ВИДЕ ИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., Туренко С.В.
Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета, Волжский

Процесс получения эвтектических сплавов некоторых противостарителей из их расплавов можно рассматривать как физическую поликонденсацию. Полимерная форма существования противостарителей в эвтектических сплавах придает им большую совместимость с каучуком и меньшую диффузионную активность по сравнению с индивидуальными противостарителями. Для эвтектических сплавов исследуемых противостарителей свойственен синергизм и пролонгация защитного действия при термоокислительном старении резин.

В настоящее время большой интерес представляют исследования возможности применения в эластомерных композициях сплавов ингредиентов [4], в том числе, и их эвтектического состава [15]. Результаты исследований находят реальное практическое применение [13]. Один из примеров промышленного использования композиционного противостарителя на основе эвтектического сплава компонентов - ПРС-1 (ТУ 38-303-41-00).

Процесс образования эвтектических сплавов можно рассматривать как накопление кристаллических веществ из расплава. Следует отметить, что конденсация от латинского «condensatio» - накопление, сгущение, уплотнение. Поэтому особую полимерную форму существования веществ в эвтектических сплавах за счет прочных водородных связей [1], можно считать результатом произошедших поликонденсационных процессов.

Целенаправленное создание эвтектических сплавов противостарителей в матрице каучука было использовано в концептуальном подходе к решению проблемы повышения термоокислительной и озонной стойкости вулканизатов [8,10].

Суть такого подхода базируется на фундаментальных работах академика Каргина в области исследования надмолекулярной структуры (НС) полимеров, в том числе и аморфных эластомеров [3]. С позиций доступности агрессивных факторов граничные области структурных образований аморфных эластомеров оказываются наиболее уязвимыми [8]. Следовательно, граничные области необходимо защищать в первую очередь. Так, было показано [7,9], что при перенасыщении одного из каучуков двухфазной их композиции противостарителями, потенциально способными к образованию эвтектического сплава, создаются условия для постепенного пополнения противостарителями граничных слоев. Напротив, если противостарители вводятся на стадии совмещения каучуков и диспергируются во всем объеме эластомерной матрицы, не образуя пересыщенного раствора ни с одной из фаз, то граничные слои в меньшей степени пополняются противостарителями, в конечном итоге, уменьшая стабилизирующий эффект

Дальнейшие исследования показали, что эвтектические сплавы противостарителей могут быть использованы как самостоятельные продукты целевого назначения. Так [13], для эвтектического сплава противостарителей - диафен ФП и ацетонанил, действующих по одному механизму при защите резин от термоокислительного старения – механизму, обрывающему цепь окисления, свойственен синергизм в защитном действии, который не наблюдается при раздельном введении этих ингредиентов в резиновую смесь.

Среди эвтектических сплавов противостарителей необходимо выделить сплав диафен ФП - ε-капролактам. Среди других, этот сплав достаточно необычен, прежде всего, своим физическим состоянием. Расплав, полученный сплавлением при 80°С двух кристаллических веществ, при нормальных условиях длительное время остается жидкостью с вязкостью по Брукфильду около 3000 сПз. ε-капролактаму в этом сплаве отводится превентивная роль [14]. В отсутствии химического взаимодействия компоненты сплава связаны водородными связями. Судя о смещение в ИК-спектрах полос валентных колебаний (ν) групп, участвующих в образовании водородных связей, эти связи достаточно прочны: νNH-групп диафена ФП и νCO - ε-капролактама смещаются в сторону меньших частот на 58 и 60 см $^{-1}$ соот-

ветственно [14].

Моделирование состояния водородносвязанных молекул ε-капролактама и диафена ФП в эвтектике (для образования эвтектики [12], одной молекуле диафена ФП необходимо две молекулы ε-капролактама) и исследование методом молекулярной механики их энергии напряжений, аналогично изложенным в работе [5], приводит к получению результатов в пользу существования компонентов сплава в полимерной форме. Так, наименьшее значение энергии напряжения ($E_н$ = 31,8) свойственно гексамеру с компактно расположенными 4 молекулами ε-капролактама и 2 - диафена ФП (рис.1).

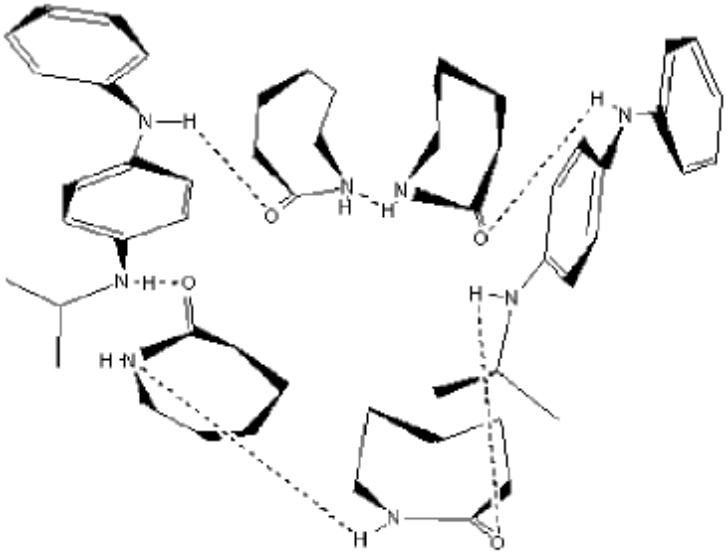

Рисунок 1. Модели ассоциативного существования диафена ФП и ε-капролактама
$E_н$ = 31,8 кДж/моль

Причем, попытка представить конформер из 6 молекул линейного строения приводит к резкому возрастанию энергии напряжения (до 780 кДж/моль). Таким образом, вполне вероятно, что полимерная форма существования в эвтектическом сплаве диафена ФП и ε-капролактама препятствует их кристаллизации.

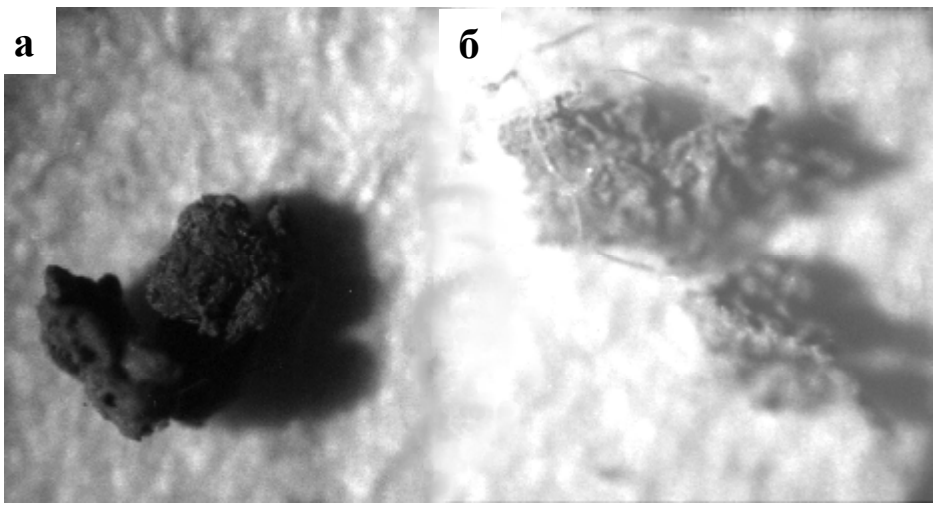

Рисунок 2. Микрофотографии агломератов каолина (х 42): а – с предварительным осаждением эвтектического сплава; б – при раздельном введении в резиновую смесь

Наглядное представление о вкладе водородных связей в устойчивость полимерного состояния компонентов эвтектического сплава в поле сдвиговых деформаций дают микрофотографии поверхности частиц каолина, извлеченных из смеси с каучуком [11].

Смеси готовились на лабораторных вальцах. В каучук вводили каолин, на который предварительно осаждали эвтектический сплав противостарителей – диафен ФП, ε-капролактам. (ЭСП). Как отмечалось выше, при нормальных условиях ЭСП представляет собой жидкость. Это позволяет проводить операцию осаждения в шаровой

мельнице без применения растворителей. Параллельно готовили смеси с раздельным введением в каучук каолина, диафена ФП и ε-капролактама. В случае использования предварительного осаждения (рис.2, а), в поле зрения оптического микроскопа на поверхности агломератов каолина остаются участки, занятые эвтектическим сплавом. При раздельном введении ингредиентов в каучук такие участки практически отсутствуют (см. рис.2,б).

Таблица 1. Параметры взаимодействия противостарителей (χ) с различными типами каучуков

Тип противостарителя	**Константа Хаггинса (χ)**		
	СКИ-3	**БНК**	**ХК (Байпрен 611)**
Диафен ФП	1,24	0,59	0,33
Эвтектический сплав (диафен ФП - ацетонанил)	1,09	0,55	0,40
Механическая смесь (диафен ФП - ацетонанил)	1,22	0,73	0,78
Эвтектический сплав (диафен ФП - ε-капролактам)	1,37	0,62	0,42
Механическая смесь (диафен ФП - ε-капролактам)	1,43	0,80	0,82

Таблица 2. Коэффициенты диффузии противостарителей (Кд)

Наименование противостарителя	**Кд, см^2/с 10^{-8}**
Диафен ФП	0,614
Диафен ФП – ацетонанил (механическая смесь)	0,504
Диафен ФП – ацетонанил (эвтектический сплав)	0,436
Диафен ФП - ε- капролактам (механическая смесь)	0,456
Диафен ФП - ε- капролактам (эвтектический сплав)	0,427

Таблица 3. Состав и свойства вулканизатов стандартной резиновой смеси на основе каучука СКИ-3

Тип противостарителя и показатели	**Состав, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука**			
Диафен ФП	1,00			
ε-Капролактам		1,00		
Механическая смесь (диафен ФП - ε-капролактам в соотношении, соответствующем эвтектическому)			1,00	
Эвтектический сплав (диафен ФП - ε-капролактам)				1,00
Свойства резиновых смесей				
Условная прочность при растяжении, МПа	24,8	25,0	24,9	25,0
Относительное удлинение, %	480	500	490	500
Изменение показателей после старения 72ч ´100 °С,%:				
условной прочности при растяжении;	-38	-37	-35	-16
относительного удлинения	-29	-28	-24	-17
Изменение показателей после старения 96ч ´100 °С,%:				
условной прочности при растяжении;	-46	-47	-38	-32
относительного удлинения	-30	-29	-26	-22
Изменение показателей после старения 120ч ´100°С, %:				
условной прочности при растяжении;	-55	-54	-52	-46
относительного удлинения	-35	-34	-32	-19

Таким образом, суммарная величина энергии водородных связей в сплаве и энергии адсорбционного взаимодействия оказывается достаточной, чтобы сохранить целостность физическим образованиям в условиях приготовления полимерных композиции. При этом исследуемые сплавы обладают большим сродством к эластомерной матрице (табл.1) и меньшей диффузионной активностью (табл.2), чем компоненты их составляющие. Совместимость эластомерной матрицы со сплавом противострителя оценивалась по методике, описанной в работе [13]. Диффузионная активность сплава исследовалась с помощью метода, изложенного в работе [2].

Как следствие такого не адекватного поведения ЭСП - пролонгация защитных функции при термоокислительном старении вулканизатов. Об этом свидетельствуют данные, представленные в таблице 3. Относительно надолго «задерживаясь» в каучуке, ЭСП способен существенно сохранить прочностные свойства вулканизатам даже после длительного воздействия на них тепла и кислорода (5 суток). К этому времени диафен ФП, вероятнее всего, уже практически отсутствует в резине вследствие миграции на поверхность и последующего испарения.

Выводы:

1. Процесс образования эвтектических сплавов некоторых противостарителей из их расплавов можно рассматривать как физическую поликонденсацию.

2. Полимерная форма существования противостарителей в эвтектических сплавах обеспечивает последним относительную устойчивость в поле сдвиговых напряжений, возникающих в процессе приготовления полимерных композиций, а также придает большее сродство к каучуку и меньшую диффузионную активность по сравнению с индивидуальными противостарителями.

3. Для эвтектических сплавов исследуемых противостарителей свойственен синергизм и пролонгация защитного действия при термоокислительном старении резин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин С.В., Сольяшинова О.А., Мухутдинов А.А. //Каучук и резина. 2003.№ 2. С.24.
2. Кавун С.М., Генкина Ю.М., Филиппов В.С.//Каучук и резина. 1995. №6. С.10
3. Каргин В.А.//Докл. АН СССР. 1962, Т.144. №5. С.1089.
4. Мухутдинов А.А. Дис. …д-ра. хим. наук. Казань: КГТУ, 1993.
5. Мухутдинов А.А., Коваленко В.И. //Журн. физ. химии. 1996. Т.70. №11. С.1977.
6. Огрель А.М., Кирюхин Н.Н. ,Пучков А.Ф., Карпова Л.К., Шемякин В.А. //Межвуз.сб. научн.тр. «Физико-химия процесса вулканизации». Л.: ЛТИ. 1974. С.32.
7. Пучков А.Ф., Огрель А.М., Букалов И.В. А.с. 131409637 СССР //Б.И. 1988. №26. С.32.
8. Пучков А.Ф., Огрель А.М. //Каучук и резина. 1991. №6. С.20.
9. Пучков А.Ф., Чалдаева Е.В., Кракшин М.А. Пат. РФ. 2014337. //Б.И. 1994. №11. С.24.
10. Пучков А.Ф., Огрель А.М., Кракшин М.А. //Каучук и резина. 1994. №6. С.25.
11. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Рева С.В., Инжинова Л.М., Титов Н.В. //Тез. докл. XII симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов» Москва. Т.2. 2001. С.117.
12. Пучков А.Ф., Туренко С.В., Огрель А.М., Рева С.В. //Каучук и резина. 2002. №2. С.20
13. Пучков А.Ф., Рева С.В., Спиридонова М.П., Огрель А.М. //Каучук и резина. 2002. № 5. С.9.
14. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Туренко С.В. //Изв.вузов. Сер. Химия и хим. технол. 2003. Т.46. Вып. 5. С.94.
15. Спиридонова М.П. Дис. … канд. техн. наук. Волгоград: ВолгГТУ, 2003.

USE FOR PROTECTION ELASTOMER PROTIVOSTARITELEY IN THE MANNER OF THEIR EVTEKTICHESKIH ALLOY

Puchkov A.F., Kablov V.F., Turenko S.V.

Process of obtaining of eutectic alloys of some antiagers of their melts can be considered as physical polycondensation. The polymer form of existence of age resistors in eutectic alloys gives them large compatibility with rubber and smaller diffusive activity as contrasted to by personal age resistors. For eutectic alloys of investigated age resistors the synergy and prolongation of a protective action is peculiar at during thermal oxidation of rubber