*О. Н. Щипцова¹, Ю. О. Андриасян¹, Д. А. Меняк¹, К. В. Сухарева^{1,2},
И. А. Михайлов^{1,2}, А. А. Попов^{1,2}*

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ГАЛОИДНАЯ МОДИФИКАЦИЯ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА
(СКТВ) ФТОР- И ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ МОДИФИКАТОРАМИ**

¹ Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН

² Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова

E-mail: andriasyan.49@mail.ru

В этой работе на основании данных, полученных при изучении механохимических превращений силоксанового каучука СКТВ, в оптимальных условиях осуществлена его механохимическая галоидная модификация фтор- и хлорсодержащими реагентами. На основе полученных модифицированных и исходного немодифицированного, силоксановых каучуков были изготовлены резиновые смеси и изучены их пластоэластические и вулканизационные характеристики. Далее в установленном временном оптимуме изготовлены вулканизаты полученных резиновых смесей и изучены их физико-механические и некоторые специальные свойства. С целью изучения молекулярной подвижности модифицированных каучуков были проведены исследования с помощью ЭПР-спектроскопии. Проведенные исследования позволили установить ранее неизвестные закономерности процесса механохимической галоидной модификации силоксанового каучука с применением фтор- и фтор содержащих модификаторов, а также определить область применения резин на основе модифицированных галогенсодержащих каучуков.

Ключевые слова: Галоидная модификация, силоксановый каучук, механохимическая модификация, лабораторный резиносмеситель, резиновая смесь, вулканизат.

В связи с развитием таких основополагающих отраслей промышленности, как космическая, машиностроительная, авиационная, автомобильная, а также многообразии технических требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам полимерных изделий в различных отраслях экономики, стало необходимым применение новых материалов с более широким комплексом специфических свойств. Придание необходимых свойств уже известным полимерам не всегда возможно лишь рецептурным способом по техническим или экономическим причинам. В последнее время развиваются методы изменения состава и структуры полимеров посредством физической и химической модификации, что позволяет направленно изменять физико-химические, механические, и другие специальные свойства базовых полимеров без существенного изменения их технологии изготовления и переработки.

Силоксановые каучуки относятся к одним из новых полимерных продуктов химии каучуков, удовлетворяющих требованиям современной промышленности. Резины на основе силоксановых каучуков обладают повышенной озоно-моро-термостойкостью, биологической инертностью, хорошими диэлектрическими характеристиками, стойкостью к остаточной деформации, т. е. они способны восстанавливать свои первоначальные размеры после снятия нагрузки при температурах от -60°C до $+250^{\circ}\text{C}$, в то время как органические резины при таком диапазоне температур становятся жесткими и хрупкими [1]. К недостаткам резин на основе силоксановых каучуков можно отнести их низкую маслостойкость. С целью повышения маслостойкости были синтезированы силоксановые каучуки, у которых углеводородные радикалы у атомов кремния частично замещены на фторсодержащие и азотсодержащие группы, однако, стоимость таких каучуков весьма велика. Дорогостоящий способ производства осуществ-

ляется методом многостадийного синтеза [1, 2].

Целью настоящей работы является получение фтор и хлорсодержащих силоксановых каучуков посредством механохимической галоидной модификации [3, 4]. Механохимическая галоидная модификация каучуков осуществляется на стандартном резиносмесительном оборудовании и не требует больших экономических затрат.

В ранее приведенной работе [5, 6] были установлены оптимальные условия проведения механохимической галоидной модификации силоксанового каучука марки СКТВ. Были получены фтор- и хлорсодержащие силоксановые каучуки (ХСКТВ и ФСКТВ).

Модификацию проводили в двухроторном лабораторном резиносмесителе, соотношение модифицируемого каучука и (фтор- хлорсодержащего) модификатора было в массовых частях (100:5).

В качестве модификаторов использовали фтор- и хлорсодержащие предельные углеводороды с длинной цепочкой, свойственной парафинам, получившим обозначение ФП и ХП.

Модификацию проводили в лабораторном двухроторном резиносмесителе в режиме саморазогрева.

0–1 мин: гомогенизация каучука СКТВ в резиносмесителе.

2–5 мин: ввод модификатора в резиносмеситель.

5–15 мин: процесс модификации каучука в течение 10 минут с выгрузкой модифицированного каучука на 10 минуте.

По стандартной рецептуре для каучука СКТВ были изготовлены резиновые смеси.

С помощью реометра Монсанто (при температуре 150°C) были определены вулканизационные и пласто-эластические характеристики резиновых смесей на основе исходного (СКТВ) и модифицированных (ФСКТВ и ХСКТВ) каучуков. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вулканизационные и пласто-эластические характеристики резиновых смесей на основе исходного (СКТВ) и модифицированных каучуков (ХСКТВ и ФСКТВ)

Резина на основе каучука	Вулканизационные характеристики					
	*Mmin, Н*м	*Mmax, Н*м	Mво, Н*м	*tво, мин.	*Vs, %/ мин.	*Ts, мин.
СКТВ	42	60	58	21	6	4
ХСКТВ	6	15	14	8	15	1
ФСКТВ	40	50	40	2	200	2

*Ts – время сохранения вязкотекучего состояния до начала вулканизации, характеризует индукционный период в начале вулканизации;

*Mmin – минимальный крутящий момент, характеризует вязкость резиновой смеси;

*Mmax – максимальный крутящий момент, характеризует максимальную жесткость резиновой смеси;

*Mво – оптимальный крутящий момент характеризующий структурирование 90 % резиновой смеси;

*tво – оптимальное время вулканизации до достижения 90 % Mmax.

*Vs – скорость вулканизации.

Как видно из анализа приведенных в табл. 1 данных, резиновые смеси на основе модифицированных каучуков имеют более высокую скорость вулканизации. Необходимо заметить, что скорость вулканизации резиновой смеси на основе силоксанового каучука, модифицированного ФП (ФСКТВ), почти на два порядка превосходит скорость вулканизации резиновой смеси на основе исходного немодифицированного каучука СКТВ. В то же время скорость вулканизации резиновой смеси на основе (ХСКТВ) лишь вдвое превосходит скорость вулканизации резиновой смеси на основе СКТВ. Такая разница в скоростях вулканизации резиновых смесей хорошо согласуется с результатами проведенных ранее исследований Ю. О. Андриясяна с сотрудниками [7, 8] при изучении механизма механохимической галогидной модификации каучуков (Cl, Br, и F), содержащими модификаторами. В частности, было установлено, что характер радикального расщепления галогенсодержащих модификаторов зависит от энергии связи (углерод-галоген). Так, модификаторы, имеющие в своей структуре связи (C-Cl и C-Br) с относительно низкой энергетикой, расщепляются в основном с образованием радикалов галогена, а фторсодержащие модификаторы, имеющие в своей структуре связи (C-F) с более высокой энергетикой, расщепляются на радикальные фторсодержащие фрагменты. Принимая во внимание, что в процессе модификации каучуков некоторое количество непрореагировавшего модификатора остается в полимерной фазе, то при перекисной вулканизации силоксанового каучука остатки галогенсодержащего модификатора могут участвовать в процессе структурирования полимерной матрицы. Радикальное расще-

пление галогенсодержащих модификаторов при вулканизации происходит точно также, как и при механохимической галогидной модификации, с той лишь разницей, что при вулканизации радикальный распад галогенсодержащих модификаторов инициируется радикальным распадом пероксидной вулканизирующей группы силоксанового каучука. Необходимо добавить, что в качестве модификаторов в данной работе использовались предельные хлор- и фторсодержащие углеводороды с длинной цепочкой, свойственной парафинам. Здесь радикальное расщепление фторпарафинов идет по более энергетически слабой связи (C-C) с образованием фторсодержащих радикальных фрагментов. Учитывая большую разницу в подвижности образующихся радикальных образований (из-за их различий в размерах), можно предполагать, что в процессе вулканизации силоксанового каучука более подвижный радикал хлора ингибирует процесс вулканизации, рекомбинируя с пероксидными радикалами вулканизирующей группы в большей степени, чем малоподвижный радикал фторсодержащего углеводородного фрагмента. Следовательно, малоподвижный радикал фторсодержащего фрагмента может с большой долей вероятности участвовать только в процессе структурирования каучука, что проявляется в более высокой скорости вулканизации резиновой смеси на основе каучука (ФСКТВ).

В определенном временном оптимуме были свулканизованы резиновые смеси на основе исходного и модифицированных СКТВ.

В соответствии с ГОСТ 269-66 определены физико-механические и некоторые специальные свойства резин. Результаты этих исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические и некоторые специальные характеристики резин на основе силоксановых каучуков, исходного СКТВ и модифицированных ХСКТВ и ФСКТВ

№	Показатели	Характеристики резин на основе каучуков		
		СКТВ	ХСКТВ	ФСКТВ
1	Условная прочность при растяжении, МПа ($\Delta \pm 2$ МПа)	6,4	4,5	5,5
2	Относительное удлинение при разрыве, % ($\Delta \pm 10$ %)	410	640	900
3	Относительное остаточное удлинение после разрыва, % ($\Delta \pm 1$)	5,3	25,6	41,3
4	Условное напряжение при удлинении, МПа ($\Delta \pm 0,2$ МПа):			
	100 %	1,0	0,6	0,4
	200 %	2,2	0,8	0,6
	300 %	4,5	1,4	0,8
5	Эластичность по отскоку, усл. ед. ($\Delta \pm 1$ ед.)	15	6	6
6	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$0,43 \cdot 10^{11}$	$0,38 \cdot 10^{11}$	$0,32 \cdot 10^{11}$
7	Степень набухания в концентрированной соляной кислоте, в течение 120 ч, % ($\Delta \pm 1$ %)	20,0	13,0	10,0

Следует отметить, что прочность при растяжении резины на основе СКТВ составляет 6,5 МПа, в то время как у резин на основе ХСКТВ – 4,5 МПа, а ФСКТВ – 5,5 МПа. Как видно, значения прочности исследуемых резин имеет весьма близкие значения. Однако относительное удлинение резин несколько возрастает: у резины на основе каучука ХСКТВ – в 1,5 раз, а у резин на основе ФСКТВ – в 2,1 раза. Относительное остаточное удлинение у галоидмодифицированных резин возрастает в разы. Условное напряжение при удлинении, во всех трех позициях уменьшается. Также уменьшаются эластичность по отскоку, удельное объемное сопротивление и степень набухания в соляной кислоте.

Особый интерес с точки зрения механохимической галоидной модификации силоксанового каучука СКТВ, хлор- и фторсодержащими реагентами, заключается в изучении молекулярной подвижности у резин на основе галоидмодифицированных каучуков. Из литературы [9] известно, что введение полярного галогена в макромолекулярную структуру силоксанового каучука должно отразиться на его молекулярной подвижности. С этой целью были проведены исследования наших, исходного и модифицированных силоксановых каучуков, посредством ЭПР-спектроскопии [10, 11]. Применяли метод зондовой метки. В качестве метки использовали долгоживущий нитроксильный радикал типа «ТЕМПО» ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил) оксил), обладающий высокой упругостью паров и легко сорбирующийся силоксановым каучуком при комнатной температуре. В нашем случае нитроксильный радикал вводили при 23–25 °С из парообразного состояния, после чего снимали ЭПР-спектры. Математическая обработка полученных ЭПР-спектров с помощью программы «BRUKER» позволила определить время корреляции (t_c) – характеризующей молекулярную (сегментальную) подвижность силоксановых каучуков. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты ЭПР – исследований исходного и модифицированных силоксановых каучуков

№	Тип силоксанового каучука	Время корреляции, $t_c \cdot 10^{-10}$ с
1	СКТВ	3,0
2	ХСКТВ	3,2
3	ФСКТВ	3,7

Анализ результатов табл. 3 показывает, что с введением в каучук СКТВ в процессе механохимической галоидной модификации галогенсодержащих модификаторов в виде хлор- и фторпарафинов приводит к увеличению значений времени корреляции t_c . Из литературы [10, 11] известно, что чем выше значение t_c , тем меньше усредненная молекулярная подвижность или гибкость исследуемого полимера и, наоборот, чем меньше значение этого параметра, тем выше молекулярная подвижность. Полученные результаты свидетельствует об успешной механохимической модификации, это указывает на то, что макромолекулы силоксанового каучука содержат химически связанный галоген.

Таким образом, проведенные исследования по изучению механохимической галоидной модификации силоксанового каучука хлор- и фторсодержащими модификаторами позволили установить ранее неизвестные закономерности, присущие только этому типу модификации. Также позволили на основе ранее полученных результатов по механизму механохимической галоидной модификации, с большой степенью достоверности, объяснить причину роста скорости вулканизации резиновых смесей на основе галогенированных образцов каучука СКТВ.

Надо отметить, что в результате проведенной работы впервые были получены образцы силоксановых резин с новыми свойствами. В частности, на основе полученных результатов можно сказать, что обнаруженное увеличение скорости вулканизации, особенно резиновых смесей на основе фторсодержащего силоксанового каучука ФСКТВ позволит снизить энергоемкость получения силоксановых резин, а обнаруженные свойства кремнийорганической резины с повышенным относительным удлинением с учетом высокой термостойкости и морозостойкости, а также гидрофобности можно использовать в производстве шумозащитных эластомерных покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шетц, М. Силиконовый каучук : пер. с чешск. / под ред. А. Л. Клебанского и О. Н. Долгова. – Л.: «Химия», 1975. – 192 с.
2. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шeverдяев. – М.: «Эксим», 2000. – 288 с.
3. Андриясян, Ю. О. Эластомерные материалы на основе каучуков, подвергнутых механохимической галоидной модификации: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06 / Ю. О. Андриясян. – Москва. – 2004. – 363 с.

4. Андриясян, Ю. О. Механохимическая галоидная модификация натурального каучука (НК) фторсодержащим органическим соединением / И. А. Михайлов, О. И. Паршникова, А. А. Попов, Ю. Г. Москалев, А. Е. Корнев // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии: сб. трудов XVI Международной научно-практической конференции. – 2010. – С. 67–72.
5. Щипцова, О. Н. Механохимическая галоидная модификация силоксанового каучука / Ю. О. Андриясян, К. В. Сухарева, И. А. Михайлов, А. А. Попов // Сборник трудов XVIII Ежегодной научной конференции с международным участием ИБХФ РАН вузы. – 2018. – С. 210.
6. Щипцова, О. Н. Изучение механохимических превращений силоксанового каучука (СКТВ) в процессе его переработки / О. Н. Щипцова, Ю. О. Андриясян, Д. А. Меньяк, И. А. Михайлов, К. В. Сухарева, А. А. Попов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (235) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – С. 120–122.
7. Андриясян, Ю. О. Механизм механохимической галоидной модификации каучуков общего назначения / Ю. О. Андриясян, И. А. Михайлов, Н. М. Ливанова, Г. Е. Заиков, А. А. Попов // Энциклопедия инженера-химика. – 2013. – № 5. – С. 20–25.
8. Андриясян, Ю. О. Механизм механохимической галоидной модификации каучуков различными галогенсодержащими модификаторами при воздействии давления набухания / Ю. О. Андриясян, И. А. Михайлов, С. Г. Карпова, Н. М. Ливанова, Г. Е. Заиков, А. А. Попов // XIII-ая международная ежегодная молодежная конференция ИБХФ РАН-ВУЗЫ (Москва 2013, 28–30 октября). – М.: ИБХФ РАН. – С. 146–151.
9. Тэгер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тэгер. – М., Химия, 1968. – 536 с.
10. Бреслер, С. Н. Применение ЭПР в полимерной химии / С. Н. Бреслер, Э. Н. Казбеков // Успехи химии. – 1967. – № 4. – С. 733.
11. Вассерман, А. М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / А. М. Вассерман, А. Л. Коварский. – М.: Наука, 1986. – 245 с.
2. Kornev A.E. Tekhnologiya elastomernykh materialov / A.E. Kornev, A.M. Bukanov, O.N. Sheverdyayev. - M.: «Eksim», 2000.- 288 s.
3. Andriasyan YU. O. Elastomernye materialy na osnove kauchukov, podvergnutykh mekhanohimicheskoy galoidnoy modifikacii: dis. ...d-ra tekhn. nauk: 05.17.06 / YU.O. Andriasyan. - Moskva. - 2004. – 363s.
4. Andriasyan YU.O. Mekhanohimicheskaya galoidnaya modifikaciya natural'nogo kauchuka (NK) ftorsodezhrashchim organicheskim soedineniem / I.A. Mihajlov., O.I. Parshnikova, A.A. Popov, YU.G. Moskalyov, A.E. Kornev // Sb. trudov XVI Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Rezinovaya promyshlennost'. Syr'e, materialy, tekhnologii». – 2010. – S. 67-72
5. Shipcova O.N. Mekhanohimicheskaya galoidnaya modifikaciya siloksanovogo kauchuka / YU.O. Andriasyan, K.V. Suhareva, I.A. Mihajlov, A.A. Popov // Sbornik trudov XVIII Ezhegodnoj nauchnoj konferencii s mezhdunarodnymi uchastiem IBHF RAN VUZY. - 2018. – S. 210
6. Shipcova O.N. Izuchenie mekhanohimicheskikh provrashchenij siloksanovogo kauchuka (SKTV) v processe ego pererabotki. / O.N. Shipcova, YU.O. Andriasyan, D.A. Menyak, I.A. Mihajlov, K.V. Suhareva, A.A. Popov // Izvestiya VolgGTU: nauchnyj zhurnal №12 (235). - 2019. - S. 120-122.
7. Andriasyan YU.O. Mekhanizm mekhanohimicheskoy galoidnoj modifikacii kauchukov kauchukov obshchego naznacheniya / YU.O. Andriasyan, I.A. Mihajlov, N.M. Livanova, G.E. Zaikov, A.A. Popov // Enciklopediya inzhenera-himika №5, 2013 g. S.20-25.
8. Andriasyan YU.O. Mekhanizm mekhanohimicheskoy galoidnoj modifikacii kauchukov razlichnymi galogensoderzhashchimi modifikatorami pri vozdeystvii davleniya nabuhaniya. / YU.O. Andriasyan, I.A. Mihajlov, S.G. Karpova, N.M. Livanova, G.E. Zaikov, A.A. Popov // XIII-aya mezhdunarodnaya ezhegodnaya molodyozhnaya konferenciya IBHF RAN- VUZY. (Moskva 2013, 28-30 oktyabrya), M.: IBHF RAN, S. 146-151.
9. Tager A. A. Fiziko-himiy polimerov / A.A. Tager. - M., Himiya, 1968. - 536 s.
10. Bresler S.N. Primenenie EPR v polimernoy himii / S.N. Bresler, E.N. Kazbekov //Uspekhi himii, 1967.- №4.- S. 733.
11. Vasserman A. M. Spinovye metki i zondy v fiziko-himii polimerov / A. M. Vasserman, A.L. Kovarskiy. – M.: Nauka, 1986. - 245s.

REFERENCES

*O. N. Shipcova¹, Yu. O. Andriasyan¹, D. A. Menyak¹,
K. V. Sukhareva^{1,2}, I. A. Mikhailov^{1,2}, A. A. Popov^{1,2}*

MECHANOCHEMICAL MODIFICATION OF SILOXANE RUBBER (SKTV) IN THE PRESENCE OF A CHLORINE AND FLUOR-CONTAINING REAGENT

¹IBCP RAS Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel RAS

²PRUE Plekhanov Russian University of Economics

Abstract. The paper is devoted to investigation of mechanochemical halide modification of siloxane rubber (SKTV) using chlorine and fluorine-containing modifiers. Rubber compounds based on modified and original unmodified, siloxane rubbers were prepared. Rheological and curing properties of obtained rubbers were examined. In the established time optimum vulcanizates were obtained and their physical, mechanical and some special properties were studied. In order to study the molecular mobility of the modified rubbers ESR-spectroscopy study was carried out. The analysis of molecular mobility of modified rubbers has shown previously unknown regularities of mechanochemical halide modification of siloxane rubber using chlorine and fluorine-containing modifiers. The rheological and curing properties of the initial and modified rubbers were investigated. The application fields of halogen modified rubbers was determined.

Keywords: Halide modification, modification of siloxane rubber, influence of mechanochemical modification on the rubber properties