УДК 678.7-1

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-59-63

*С. В. Гусев¹, Ю. О. Андриясян¹, Д. С. Воропаев¹,
К. В. Сухарева^{1,2}, И. А. Михайлов^{1,2}, А. А. Попов^{1,2}*

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО РЕАГЕНТА

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

² Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова

E-mail: andriasyan.49@mail.ru

В данной статье представлены результаты исследований в области галоидной механохимической модификации бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18АН) хлорсодержащим реагентом. В ранее проведенных исследованиях были установлены оптимальные параметры проведения такой модификации. Модификацию проводили в лабораторном резиносмесителе. Полученные галогенсодержащие каучуки были исследованы с применением ЭПР-спектроскопии. На основе полученных хлорсодержащих бутадиен-нитрильных каучуков (ХБНКС) были изготовлены резиновые смеси, изучены их пласто-эластические и вулканизационные характеристики. В установленных оптимальных условиях была проведена вулканизация резиновых смесей и определены физико-механические свойства полученных резин. Анализ результатов проведенных исследований позволил установить наиболее вероятные закономерности процесса механохимической галоидной модификации бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18АН) при его совмещении с хлорсодержащим модификатором ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$) в резиносмесителе.

Ключевые слова: галоидная модификация, бутадиен-нитрильный каучук, механохимическая модификация, лабораторный резиносмеситель, резиновая смесь, вулканизат.

Для газовой, авиационной, автомобильной и других отраслей промышленности необходимы уплотнительные эластомерные материалы и изделия, работающие в условиях низких и высоких температур, характеризующихся высокой износостойкостью, стойкостью к эксплуатационным средам. Как известно [1, 2], специальные свойства резин, такие как теплоустойчивость, стойкость к воздействию агрессивных сред, улучшаются с увеличением полярности каучука, на основе которого изготавливается эластомерная композиция. В настоящее время в России отсутствует промышленный выпуск некоторых видов каучуков специального назначения, таких как фторсилоксановые, хлоропреновые и ряд других каучуков. Отечественная резиновая промышленность ощущает острую потребность в каучуках специального назначения, которая удовлетворяется за счет импортных поставок.

Необходимо заметить, что в настоящее время в области получения полимеров с новыми свойствами проявляется большой интерес к химической модификации эластомеров [3–5], имеющих технологически отлаженное производство. Определенный научно-технологический интерес представляет работа по изучению возможности создания эластомера достаточно близкого по своим свойствам к хлоропреново-

му каучуку. Осуществлению такой модификации способствует новая, не имеющая мировых аналогов технология механохимической галоидной модификации [6], которая позволяет одностадийно и экологически безопасно проводить процесс получения галогенсодержащих эластомеров. В качестве полимерной основы для проведения галоидной модификации можно использовать каучуки общего назначения, производимые в России [3–6].

Все вышеизложенное указывает на актуальность и своевременность исследований, позволяющих получать эластомеры с более широким комплексом свойств. В работе [7] были проведены исследования термо-механохимических превращений бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АН. Установлено оптимальное время проведения процесса механохимической галоидной модификации. Для этого термомеханическую обработку исследуемых образцов каучука проводили в двухроторном резиносмесителе закрытого типа путем механической обработки при временных интервалах: 5, 10, 20, 30 и 40 минут в режиме саморазогрева. Изучали изменение молекулярной массы (ММ), содержание гель-фракции и температуры саморазогрева каучука в зависимости от продолжительности обработки. В качестве эталона сравнения был взят каучук, не подвергнутый механической

обработке. На основе переработанных каучуков и эталона были изготовлены резиновые смеси, изучены их пласто-эластические и вулканизационные характеристики, а также были определены физико-механические показатели резин, изготовленных из каучуков, подвергнутых различным временам термомеханической обработки. Сравнительный анализ полученных результатов позволил установить, что оптимальным временем проведения механохимической галоидной модификации является 20-минутный интервал механической переработки каучука в режиме саморазогрева. Было установлено, что в этом временном интервале переработки каучука наблюдается наиболее интенсивная механодеструкция полимера. В ранее проведенных исследованиях [3–6] было установлено, что образовавшиеся в результате механодеструкции макрорадикалы инициируют радикальный распад галогенсодержащего модификатора на радикал галогена и радикал остатка модификатора, далее происходит взаимодействие образовавшихся радикалов галогена с функциональными группами механически активированного каучука, приводящее к образованию галогенсодержащего полимера. Необходимо заметить, что про-

цесс галогенирования имеет цепной характер.

Таким образом, для проведения механохимической галоидной модификации авторами выбран временной интервал совместной переработки хлорсодержащего модификатора и модифицируемого бутадиен-нитрильного каучука, равный 20 мин. Процесс модификации проводился в двухроторном скоростном резиносмесителе РСВД 0,1-60 с фрикцией 1:1,5 в режиме саморазогрева. При термомеханической обработке каучука под действием сдвиговых напряжений в полимерной фазе каучука протекают процессы механоактивации и механодеструкции [6,8] макромолекулярных цепей каучука. Механодеструкция приводит к образованию макрорадикалов, а механоактивация – к образованию напряженных макромолекул с измененными валентными углами и межатомными расстояниями, функциональные группы которых обладают повышенной реакционной активностью. Протекание этих процессов отражается на изменении молекулярной массы растворимой части каучука и содержании гель-фракции.

Модификация бутадиен-нитрильного каучука производилась в резиносмесителе согласно приведенным в табл. 1 операциям.

Таблица 1

Режим галоидной модификации бутадиен-нитрильного каучука в резиносмесителе, посредством введения в каучук хлорсодержащего модификатора

№	Наименование процесса	Время начала операции, мин	Продолжительность операции, мин
1	Перемешивание БНКС-18 АН	0	2
2	Ввод модификатора	2	1
3	Смешение с модификатором	3	20
4	Выгрузка модифицированного каучука	24	2

В соответствии с вышеприведенным режимом механохимической галоидной модификации бутадиен-нитрильного каучука были получены галоидмодифицированные образцы каучука, отличающиеся по количеству введенного хлорсодержащего модификатора. Были получены четыре образца с содержанием модификатора 5, 10, 15 и 20 масс. ч.

Из литературы [9–11] известно, что наличие галогена в макромолекулярной цепи полимера приводит к уменьшению его сегментальной подвижности. Представлял интерес изучения сегментальной подвижности у исходного и модифицированных образцов бутадиен-нитрильного каучука с целью установления присутствия

хлора в макромолекулярной цепи каучука и влияние хлора на сегментальную подвижность. Для этого нами были проведены исследования исходного и модифицированных образцов методом ЭПР-спектроскопии [12]. Долгоживущий нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил вводили в образцы каучуков из парообразного состояния при температуре 20–30 °С. Сорбция нитроксильного радикала образцами исходного и модифицированных бутадиен-нитрильных каучуков позволяет получать ЭПР-спектры. Математическая обработка полученных ЭПР-спектров с помощью программы «Bruker» позволила определить время корреляции (t_c), значения которой приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты ЭПР-исследований исходного и модифицированных образцов
каучука БНКС-18АН**

Тип каучука	Время корреляции $t_c \cdot 10^{-10} \text{с}$
Исходный, не модифицированный БНКС-18АН	7,76
БНКС-18АН + 5м асс.ч.	8,91
БНКС-18АН + 10 масс.ч. ($\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_{24}$).	9,78
БНКС-18АН + 15 масс.ч. ($\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_{24}$).	9,81
БНКС-18АН + 20 масс.ч. ($\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_{24}$).	11,40

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что с увеличением содержания модификатора ($\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_{24}$) время корреляции возрастает от $7,76 \cdot 10^{-10} \text{с}$ у исходного до $11,40 \cdot 10^{-10} \text{с}$. Как известно [12], время корреляции (t_c) характеризует молекулярную (сегментальную) подвижность полимерных цепей в аморфной фазе. Чем выше значения (t_c), тем меньше усредненная молекулярная подвижность или гибкость цепи исследуемого полимера и, наоборот, чем меньше значение этого параметра, тем выше молекулярная подвижность.

С целью изучения пласто-эластических и вулканизационных характеристик резиновых смесей на основе исходного и модифицированных каучуков, а также определения физико-механических свойств резин из этих каучуков, на лабораторных вальцах в рамках стандартной рецептуры для каучуков БНКС-18АН (табл. 3) были изготовлены резиновые смеси.

Пласто-эластические и вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли на реометре «Монсанто» [1]. Вулканизационные характеристики образцов резиновых смесей представлены в табл. 4.

Таблица 3

**Рецепт стандартной резиновой смеси
для каучуков БНКС-18АН**

Наименование ингредиента	Навеска, масс. ч.
БНКС-18 АН	100
Сера	1,5
Цинковые белила	2,5
Стеариновая кислота	2
Технический углерод П-701	40
Ацетонанил	1
Сульфенамид	1,5
Итого:	148,5

Таблица 4

**Вулканизационные характеристики испытываемых образцов резиновых смесей,
содержащих различное количество хлорсодержащего модификатора**

Показатель	Содержание модификатора в исследуемых резинах, масс. ч.				
	Исх. образец	5	10	15	20
Температура испытания, °С	160	160	160	160	160
Минимальный крутящий момент ($M_{\min}$), дН·м	1,5	1,6	1,5	1,40	1,30
Максимальный крутящий момент ($M_{\max}$), дН·м	10, 8	13,0	15,0	17,0	18,0
Время начала вулканизации (t_s), мин	2,5	2,3	3,1	2,5	2,5
Оптимальное время вулканизации ($t_s(90)$), мин	6,00	7,8	14,2	14,9	18,7
Скорость вулканизации (R_v), мин^{-1}	28,2	21,7	10,9	8,0	6,1

$M_{\min}$ – минимальный крутящий момент, характеризует вязкость;

$M_{\max}$ – максимальный крутящий момент, характеризует максимальную жесткость;

t_{90} – оптимальное время вулканизации рассчитывают, принимая оптимальной степень вулканизации по достижении 90 % крутящего момента в ходе вулканизации:

$M_{90} = M_{\min} + 0,9(M_{\max} - M_{\min})$ – крутящий момент при оптимальном времени вулканизации;

V_s – скорость вулканизации.

Полученные данные дают основание полагать, что с увеличением содержания модификатора в каучуке происходит незначительное изменение времени подвулканизации, но наблюдается значительное изменение времени выхода на оптимум вулканизации с 6 мин до 18,7 мин. Соответственно, скорость вулканизации уменьшается. Одновременно с этим происходит увеличение значений $M_{\max}$, характеризующее прочностные свойства резин с 10,8 до 18,0 дН·м. Параметр вязкости, характеризующий $M_{\min}$, остается практически без изменений. Анализируя, полученные результаты можно предположить, что столь существенное уменьшение скорости вулканизации вызвано уменьшением содержания двойных связей в макро-

молекулярной структуре бутадиен-нитрильного каучука вследствие присоединения галогена по двойной связи, а увеличение прочностных характеристик, по-видимому, можно объяснить увеличением густоты пространственной сетки вулканизата за счет проявления металлоксидного механизма вулканизации, предусматривающего сшивку хлорсодержащих фрагментов соседних макромолекул оксидом цинка с образованием $ZnCl_2$ ($2R-Cl + ZnO \rightarrow R-O-R + ZnCl_2$) [1,10]. На основании полученных данных при оптимальном времени вулканизации получены образцы резин, которые были испытаны для определения физико-механических показателей. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Сводная таблица результатов физико-механических характеристик эластомерных композиций на основе исходного и модифицированных каучуков

Показатель	Свойства резин на основе каучука БНКС-18+хлорсодержащий модификатор, масс. ч				
	Исх. образец	5	10	15	20
Условная прочность, МПа ($\Delta \pm 1$ МПа)	17,9	18,8	21,2	23,5	22,9
Относительное удлинение, % ($\Delta \pm 10$ %)	500	535	300	300	300
Относительное остаточное удлинение, % ($\Delta \pm 2$ %)	4,0	4,0	4,8	4,6	3,2
Условное напряжение при удлинении, МПа:					
100 % ($\Delta \pm 1$ МПа)	10,9	10,7	12,8	13,2	12,7
200 % ($\Delta \pm 1$ МПа)	14,7	14,0	17,1	18,1	17,7
300 % ($\Delta \pm 1$ МПа)	17,9	18,5	21,2	23,5	22,9

Анализируя данные, приведенные в табл. 5, видно, что с увеличением содержания галогенсодержащего модификатора происходит рост прочностных характеристик, как условной прочности, так и условной прочности при удлинении. Относительное удлинение и относительное остаточное удлинение несколько уменьшаются. Наблюдаемый небольшой оптимум прочностных характеристик у резин на основе каучука (БНКС-18АН + 15 масс. ч, модификатора) можно объяснить тем, что хлорсодержащий модификатор ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$) при повышенных температурах процесса механохимической галогидной модификации начинает проявлять себя как пластификатор, ингибируя процесс механодеструкции в фазе каучука БНКС-18. Основываясь на этом, можно сделать вывод, что при механохимической галогидной модификации бутадиен-нитрильных каучуков БНКС-18АН оптимальным количеством хлорсодер-

жащего модификатора, вводимого в каучук, является 15 масс. ч.

Таким образом, анализируя результаты проведенных исследований, можно сказать, что в процессе механохимической галогидной модификации бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АН посредством его совмещения с хлорсодержащим модификатором ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$) в резиносмесителе наблюдается процесс радикального цепного галогенирования, преимущественно по двойным связям диеновых фрагментов каучука БНКС-1. Это приводит к уменьшению содержания двойных связей и отражается на вулканизационных характеристиках (уменьшение скорости вулканизации с увеличением количества введенного модификатора). На присутствие хлора в макромолекулярной структуре каучука БНКС-18АН указывают данные ЭПР-спектроскопии (показывающих увеличение времени корреляции с увеличением ко-

личества вводимого хлорсодержащего модификатора ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$), Обнаруженный небольшой оптимум прочностных характеристик у резин на основе каучука (БНКС-18АН + 15 масс. ч. модификатора) указывает на существование некоторого предела по содержанию хлора в случае проведения механохимической галоидной модификации с применением резиномесителя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, Н. С. Климов. – М.: «Химия», 1978. – 528 с.
2. Морозова, Ю. Л. Резины и резинотехнические изделия: большой справочник резинщика. Ч. 2 / Ю. Л. Морозова, С. В. Резниченко. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 648 с.
3. Андриасян, Ю. О. Механохимическая модификация этилен-пропиленового каучука (ЭПК) в присутствии хлорсодержащих реагентов / Ю. О. Андриасян, А. А. Попов, С. Д. Разумовский, Г. М. Ронкин // Каучук и резина. – 2002. – № 5. – С. 6–9.
4. Андриасян, Ю. О. Механохимическая галоидная модификация этилен-пропилен-диенового каучука (ЭПДК) / Ю. О. Андриасян, А. А. Попов, Г. М. Ронкин, А. Е. Корнев, С. Г. Карпова // Каучук и резина. – 2002. – № 6. – С. 13–15.
5. Пат. 2215750 Российская федерация, МПК7 C08C19/18 Способ получения хлорсодержащего эластомера / Андриасян Ю. О., Корнев А. Е., Ронкин Г. М. заявитель и правообладатель Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. – Оpubl. 10.11.2003.
6. Андриасян, Ю. О. Эластомерные материалы на основе каучуков, подвергнутых механохимической галоидной модификации: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06 / Ю. О. Андриасян. – Москва, 2004. – 363 с.
7. Гусев, С. В. Механохимические превращения бутадиен-нитрильного каучука при переработке его в резиномесителе / С. В. Гусев, Ю. О. Андриасян, Д. С. Воропаев, К. В. Сухарева, И. А. Михайлов, А. А. Попов // Известия ВолгГТУ : научный журнал / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 123–126.
8. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
9. Тегер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тегер. – М., Химия, 1968. – 536 с.
10. Захаров, Н. Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе / Н. Д. Захаров. – М.: Химия, 1978. – 272 с.
11. Донцов, А. А. Хлорированные полимеры / А. А. Донцов, Г. Я. Лозовик, С. П. Новицкая. – М.: Химия, 1979. – 232 с.
12. Вассерман, А. М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / А. М. Вассерман, А. Л. Коварский. – М.: Наука, 1986. – 245с.

REFERENCES

1. Koshelev F.F. Obschaya tehnologiya rezini / F.F. Koshelev, A.E. Kornev, N.S. Klimov. - M.: «Himiya», 1978. - 528s.
2. Morozov Yu.L. Rezini i rezinotekhnicheskie izdeliya-bolshoi spravochnik rezinschika / Yu.L. Morozova S.V. Reznichenko, M.: OOO «Izdatelskii centr «Tehinform» MAI» - 2012. - Ch.2 - 648 s.
3. Andriasyan Yu.O. Mehanohimicheskaya modifikatsiya etilen-propilenovogo kauchuka EPK, v prisutstvii hlorsoderzhashchih reagentov / Yu. O. Andriasyan, A.A. Popov, S. D. Razumovskii, G. M Ronkin // Kauchuk i rezina. - 2002. №5 - S. 6-9.
4. Andriasyan Yu.O. Mehanohimicheskaya galoidnaya modifikatsiya etilen-propilen-dienovogo kauchuka EPDK / Yu. O. Andriasyan, A.A. Popov, G. M Ronkin, A.E. Kornev, S.G. Karpova // Kauchuk i rezina. - 2002. №6 - S. 13-15.
5. Pat. 2215750 Rossiiskaya federaciya- MPK7 C08C19/18 Sposob polucheniya hlorsoderzhashchego elastomera / Andriasyan Yu.O., Kornev A.E., Ronkin G.M. zayavitel i pravoobladatel Moskovskaya gosudarstvennaya akademiya tonkoi himicheskoi tehnologii im. M.V. Lomonosova opubl. 10.11.2003
6. Andriasyan YU. O. Elastomernye materialy na osnove kauchukov, podvergnutyh mekhanohimicheskoi galoidnoj modifikatsii: dis. ...d-ra tekhn. nauk: 05.17.06 / YU.O. Andriasyan. - Moskva. - 2004. - 363s.
7. Gusev S.V. Mekhanohimicheskie prevrashcheniya butadien-nitril'nogo kauchuka pri pererabotke ego v rezinomesitele / S.V. Gusev, YU.O. Andriasyan, D.S. Voropaev, K.V. Suhareva, I.A. Mikhailov, A.A. Popov // Izvestiya VolgGTU.-(seriya «Himiya i tekhnologiya elementorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»)- Volgograd, 2019.- S.123-126.
8. Barambojm N.K. Mekhanohimiya vysokomolekulyarnykh soedinenij / N.K. Barambojm. - M.: Himiya, 1978. - 384 s.
9. Tager A. A. Fiziko-himiya polimerov / A.A. Tager. - M., Himiya, 1968. - 536 s. 10. Zaharov N.D. Chloroprenovye kauchuki i reziny na ih osnove / N.D. Zaharov. - M., Himiya, 1978. - 272 s.
11. Doncov A. A. Chlorirovannye polimery / A.A. Doncov, G.YA. Lozovik, S.P. Novickaya. - M.: Himiya, 1979. - 232 s.
12. Vasserman A. M. Spinovye metki i zondy v fizikohimii polimerov / A. M. Vasserman, A.L. Kovarskij. - M.: Nauka, 1986. - 245s.

S. V. Gusev¹, Yu. O. Andriasyan¹, D. S. Voropaev¹, K. V. Sukhareva^{1,2}, I. A. Mikhailov^{1,2}, A. A. Popov^{1,2}

MECHANOCHEMICAL MODIFICATION OF NITRILE-BUTADIENE RUBBER IN THE PRESENCE OF A CHLORINE-CONTAINING REAGENT

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

² PRUE Plekhanov Russian University of Economics.

Abstract. This work is devoted to study of halide mechanochemical modification of nitrile-butadiene rubber (BNCS-18AN) with a chlorine-containing reagent. In previous studies, the optimal parameters for modification were established. The modification was carried out in a laboratory rubber mixer. The obtained halogen-containing rubbers were investigated using ESR spectroscopy. Rubber compounds based on obtained chlorinated butadiene-nitrile rubbers (CNBR), were prepared and their tensile stress-strain properties and curing characteristics were investigated. Vulcanization of rubber compounds was carried out under the established optimal conditions. Physical and mechanical properties of the rubbers were determined. Subsequent studies showed the most probable regularities of the mechanochemical halide modification of nitrile butadiene rubber (BNCS-18AN) with a chlorine-containing modifier ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$) in a rubber mixer.

Keywords: Halide modification, modification of nitrile-butadiene rubber, influence of mechanochemical modification on the rubber properties.