УДК 678.01

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-70-75

*А. Ф. Пучков¹, М. П. Спиридонова¹, Д. А. Куцов²,
А. Н. Куцов², В. А. Ковалев¹, Н. Д. Прокопенко¹*

**КОМПОЗИЦИИ ПРИРОДНЫХ МАГНИЙ- И АЛЮМОСИЛИКАТОВ
С ЛАКТАМСОДЕРЖАЩИМИ РАСПЛАВАМИ В КАЧЕСТВЕ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК К РЕЗИНАМ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА СКФ-26**

¹ Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

² ООО «Интов-Эласт» г. Волжский, Россия

E-mail: mspiridonova@list.ru

Рассматривается возможность усиления вулканизатов на основе каучука СКФ-26 при использовании композиций магний- и алюмосиликатов с лактамсодержащими расплавами с образованием комплексных соединений, комплексообразователями в которых являются элементы наночастиц силикатов.

Ключевые слова: усиление вулканизатов, асбест хризотилвый, бентонит, наночастицы силикатов, лактамсодержащий расплав.

Оригинальные свойства расплавов ε -капролактама с производными *p*-фенилендиамин – исключительная проникающая способность, свойство поверхностно-активных веществ, способность к образованию комплексных соединений [1], были использованы для получения технологических добавок в виде композиций с некоторыми природными магний- и алюмосиликатами. Так, в запатентованном решении [2], комплекс, представляющий собой эвтектический расплав ε -капролактама *N'*-изопропил-*N*-фенил-*p*-фенилендиамином (IPPD) был использован для диспергирования асбеста хризотилового (АХ). Затем диспергированный АХ (ДАХ) вводился в эластомерную композицию на основе НК, где ДАХ выполнял функцию своеобразного проводника флюидов, под действием которых набухла пакерная манжета. В описании патента [2] отмечают, что применяемый для диспергирования АХ лактамсодержащий комплекс оказывает аппретирующее действие, способствующее совмещению волокон АХ с каучуком, но не отмечают при этом усиление вулканизатов на основе НК. Однако при использовании ДАХ в эластомерных композициях на основе СКФ-26 для их вулканизатов характерно значительное увеличение условной прочности при растяжении, при одновременном снижении относительного удлинения [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проводились исследования композиции алюмосиликата (бентонита) с расплавом (далее по тексту расплав МБ), состоящим из ε -капролактама, IPPD и бифургина (*N,N'*-бис-(фур-

фулиден)-1,6-гексаметилендиимин), как одного из основных вулканизующих агентов каучука СКФ-26. Композиции с бентонитом готовились в стеклянных или фарфоровых реакторах. После того, как засыпали в реактор расчетное количество бентонита и заливали – расплава МБ, массу легкими движениями стеклянной палочкой, чтобы не нарушить геометрическую анизотропию пластинок перемешивали до получения гомогенной пасты (ПМБ). Расплав МБ готовили предварительно в фарфоровом реакторе с фторопластовой мешалкой при 70 ± 5 °С в течение 30–40 мин и эвтектическом соотношении ε -капролактама, IPPD и бифургина соответственно, % масс. 40 : 40 : 20. После охлаждения до комнатной температуры определяли вязкость расплава МБ с помощью вискозиметра Брукфильда DV-II+PRO с использованием шпинделя № 7. В температурном интервале 18–25 °С, расплав имел вязкость 850–3000 сПз.

Элементный анализ проводился действием водного раствора Na_2CO_3 на фильтрат. При этом наблюдалось выпадение хлопьев грязновато-белого цвета.

В течение пяти суток наблюдения расплав оставался легкоподвижной жидкостью без явных признаков выкристаллизации какого-либо из его компонентов. В свою очередь, за пастой ПМБ велись наблюдения в течение семи суток. После чего одна часть пасты отбиралась для проведения физико-химических методов анализа, другая – смешивалась с бентонитом в соотношении, % масс: 60 : 40 для получения порошкообразной формы продукта (далее ПМБ-П), который затем отправлялся на участок приго-

товления смесей на основе СКФ-26. Параллельно оставшаяся часть пасты ПМБ подвергалась в течение 30, 60 и 90 мин температурно-механическому воздействию со стороны фторопластовой мешалки якорного типа, вращающейся со скоростью 60 об./мин, находясь в фарфоровом реакторе емкостью 500 см³ со степенью заполнения объема реактора 80–90 %. Таким образом, в определенной степени, имитировалась возможность протекания механо-химических процессов в пасте при переработке ее с каучуком. После четырех суток хранения в отсутствие механического воздействия, пробы паст массой 0,5000 г помещали на фильтр «синяя лента» и промывали через каждые сутки ацетоном порциями по 25 мл. Всего было сделано три промывания. Оптическую плотность фильтрата определяли на фотоколориметре КФК-2. Фильтрат выливался в чашку Петри, а оставшаяся на дне после улетучивания ацетона пленка смолоподобного вещества с вкраплениями темного цвета, фотографировалась. Вкрапления извлекались из смолы шпателем для элементного анализа с помощью электронного микроскопа 3D Versa.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При диспергировании асбеста хризотилового получается продукт, визуально похожий на порошок, однако под микроскопом, видно, что частицы ДАХ сохраняют волокнистую форму (рис. 1). На фото, наряду с отдельными переплетными микроволокнами, видны их скопления. При этом скопления легко разрушаются при встряхивании продукта.

Как следует из данных табл. 1, приведенные высокие значения прочности достигаются при относительно большом содержании ДАХ. При этом, необходимо отметить, что прямое введение АХ марки № 7 в каучук (эта марка исполь-

Рис. 1. ДАХ под электронным микроскопом 3D Versa. Масштаб на фото: 1 см – 40 мкм

зовалась и для получения ДАХ), даже при дозировке АХ не более 10 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука, приносит определенные технологические трудности. Прежде всего процесс при готовления резиновой смеси на валковом оборудовании не производительно затягивается из-за комкования волокон. В свою очередь, плохое распределение волокон в каучуке не способствует увеличению прочностных свойств вулканизата. Все эти факторы могут свидетельствовать о том, что используемый комплекс для диспергирования АХ не только глубоко проникает в частицы асбеста хризотилового, но и претерпевает изменения за счет хемосорбционных явлений, принимая во внимания большие сдвиговые усилия при многократном пропускании асбеста хризотилового, совместно с расплавом, через нулевой зазор валкового оборудования. Подобные хемосорбционные явления при такой обработке материала известны. Так, например, при смешении каучуков с активными марками технического углерода возникает углерод-каучуковый гель [5].

Таблица 1

Физико-механические показатели вулканизатов на основе СКФ-26

Наименование показателя	Вулканизаты (смеси)			
	1	2	3	4
Условная прочность при растяжении, МПа	15,8	20,1	22,4	23,9
Относительное удлинение, %	350	100	80	60
Остаточное удлинение, %	2	4	4	4
Сопротивление раздиру, кН/м	18	35	41	39
Твердость, Шор А	70	90	92	95

Примечания: вулканизат 1 содержит: 20 масс. ч. технического углерода (Т-900); 3 масс. ч. бифургина; 4 масс. ч. MgO; 6 масс. ч. Ca(OH)₂; 0 масс. ч. ДАХ; вулканизаты 2, 3, 4 содержат, соответственно: 20 масс. ч. технического углерода (Т-900); 3 масс. ч. бифургина; 4 масс. ч. MgO; 6 масс. ч. Ca(OH)₂ и 20, 40, 60 масс. ч. ДАХ на 100 масс. ч. каучука.

Глубокое проникновение расплава может быть обусловлено возможностью его движения в трубчатых каналах частиц асбеста АХ под действием капиллярных сил. Именно суммарный энергетический потенциал, от движения в каналах и сдвиговых усилий, позволяет конкретизировать хемосорбционные явления, в области контакта наночастиц АХ и расплава, образованием комплексных соединений.

Примером протекания подобных явлений и их усиливающего влияния на формирование структуры и свойства вулканизатов на основе СКФ-26, является композиция алюмосиликата (бентонита) с расплавом МБ, при этом бифургин способен усиливать свое структурирующее действие в присутствии лактамсодержащих комплексов [4]. Бентонит, как известно [6], – алюмосиликат ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 4\text{Si}_2\text{O} \times n\text{H}_2\text{O}$), частицы которого состоят из тонких пластинок и чешуек, образующих пачки, в которых пластинки отстают друг от друга на расстоянии до 100 нм.

Учитывая структурные особенности бентонита и проведенные с этих позиций исследования [7], нельзя исключить способность бентонита аккумулировать тройной расплав при

длительном хранении композиции или при термомеханическом воздействии на нее, а также протекание хемосорбционных явлений, таких же, как в опытах с АХ.

Результаты анализа пасты ПМБ после 90 мин механического воздействия на нее показали, что находясь в реакторе с вращающейся мешалкой, при $70 \pm 5^\circ\text{C}$, паста ведет себя подобно жидкости с вязкостью 400–600 сПз. После механического воздействия и хранения при комнатной температуре в течение суток, паста остается со свойствами жидкости, но уже через четверо суток вязкость пасты возрастает практически на два порядка (см. табл. 2). При такой консистенции паста уже не истекает из реактора. Можно предположить, что пластинки бентонита под действием дисперсионной среды и механического воздействия разрушаются до частиц наноуровня. В таком случае возможно образование комплексных соединений, при этом способствовать образованию комплексного соединения могут следующие характеристические данные исследуемой пасты – наличие элементов d – подуровня, кислотный характер бентонита, присутствие нейтральных молекул в дисперсионной среде.

Таблица 2

Оптическая плотность фильтратов и вязкость по Брукфильду паст ПМБ

Время механического воздействия, мин	Оптическая плотность фильтрата	Вязкость, сПз	
		Через сутки после прекращения механического воздействия	Через 4 суток после прекращения механического воздействия
30	0,75	2400	$100 \cdot 10^3$
60	0,8	5000	$200 \cdot 10^3$
90	0,9	9000	$320 \cdot 10^3$

В табл. 2 приведены значения вязкости по Брукфильду проб пасты ПМБ, подвергнутой механическому воздействию в течение 30, 60 и 90 мин, а также оптическая плотность фильтратов после промывания проб ацетоном.

При этом возможно образование координационных полимеров, в виде цепочечных структур из нескольких комплексообразователей. Это, в свою очередь, объясняет радикальное изменение вязкости ПМБ в целом. По всей вероятности, образовавшиеся структуры растворяются в ацетоне в процессе промывания проб на фильтре, а в фильтрате, после улетучивания ацетона, они видны на рис. 2 в виде размытых гелеобразований темного цвета. Фильтрат чистого бентонита не меняет окраску, а после улетучивания ацетона на дне чашки не наблюдает-

ся смолоподобного вещества в отличие от фильтрата ПМБ.

а

б

Рис. 2. Фото фильтратов после промывания проб ПМБ ацетоном:

а – до улетучивания ацетона; б – после улетучивания ацетона

Анализ показывает, что после действия водного раствора Na_2CO_3 на фильтрат происходит выпадение хлопьев грязновато-белого цвета. Вполне вероятно, что это может быть гидроксид алюминия – $\text{Al}(\text{OH})_3$, что подтверждает возможность образования комплексных соединений с комплексообразователем – Al , которые в виде наночастиц проходят через поры фильтра «синяя лента».

Можно привлечь весомый аргумент в пользу образования наночастиц бентонита, и далее – комплексных соединений с комплексообразователями – Al или Si этих частиц, под действием дисперсионной среды и механического воздействия. Так, представленные в табл. 3 данные физико-механических свойств свидетельствуют, что прочность вулканизатов наибольшая при использовании ПМБ-П.

Таблица 3

Составы и физико-механические свойства наполненных вулканизатов

Ингредиенты	Составы, масс. ч.	
	1	2
Каучук СКФ-26	100,00	100,00
MgO	4,00	4,00
Ca(OH) ₂	6,00	6,00
Бифургин	3,00	–
Бентонит	40,00	
ПМБ-П		40,00
Физико-механические свойства		
Условная прочность при растяжении, МПа	12,7	18,3
Относительное удлинение при разрыве, %	210	110
Остаточное удлинение, %	6	2
Твердость, Шор А	81	82
ОДС, %	33	25

Если сравнивать эти вулканизаты с вулканизатами, наполненными высокоактивными марками технического углерода (ТУ), впрочем, как и марками неактивного наполнителя, такого как бентонит, то можно сделать вывод, что для вулканизатов на основе СКФ-26 недостаточно применять только наполнители с частицами наноразмеров. На практике усиление активными марками ТУ резин на основе СКФ-26 не происходит. Вероятно, это результат отсутствия химических связей между частицами ТУ и каучуком. В то же время для наночастиц ПМБ-П, как следует из схемы рис. 3, образование таких связей возможно. Как известно [8], отщепление HF от винилиденфторидного звена и образование двойной связи может привести к взаимодействию этого звена с атомом азота бифургина, находящегося, как показано на схе-

ме, первой стадии процесса, в лигандной сфере комплекса. На второй стадии возможно отщепление водорода от атома азота IPPD и присоединение водорода к фурфулиденовому радикалу. В свою очередь IPPD, который также находится в лигандной сфере, посредством атома азота присоединяется к винилиденфторидному звену.

Вполне вероятно, что образование сшивок между макромолекулами каучука не исключает их физической адсорбции на наночастицах бентонита. В таком случае, пользуясь общими представлениями об усилении каучука ТУ [9], механизм усиления, в данном случае, можно объяснить возможностью диссипации перенапряжений за счет разрыва относительно слабых координационных связей, не исключая целостность пространственной сетки.

Рис. 3. Схема образования структуры вулканизата СКФ-26

Пр и м е ч а н и е : Соль AlF_3 образуется от действия HF на наночастицу бентонита.

Таким образом, эффект усиления вулканизатов на основе СКФ-26 при использовании композиций магний- и алюмосиликатов с лактамсодержащими расплавами, можно объяснить образованием комплексных соединений, комплексообразователями в которых являются элементы наночастиц силикатов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Спиридонова, М. П. Эластомерные материалы, содержащие молекулярные комплексы и комплексные соединения с ϵ -капролактамом: дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.06. – Волгоград, 2019. – 352 с.
2. Пат. 2700606 РФ, МПК С 08 L 9/02 Резиновая смесь для манжеты пакерного устройства, разбухающая в водном растворе $NaCl$ или $CaCl_2$ с концентрацией не более 25 % / Пучков А. Ф., Куцов А. Н., Куцов Д. А. – Заявл. 23.07.2018; опубл. 23.07.2019.
3. Пучков, А. Ф. Разработка высокопрочных уплотнительных элементов для пакерного оборудования на основе СКФ-26 / А. Ф. Пучков, В. А. Ковалев, Д. А. Куцов // XXIX Менделеевская конференция молодых ученых: сб. тез. докл. – РИЦ ИГХТУ, 2019. – С. 99.
4. Пат. 2656491 РФ, МПК С 08 L 27/20. Вулканизуемая резиновая смесь на основе фторкаучука / Пучков А. Ф. – Заявл. 11.05.2017; опубл. 05.06.2018.

5. Кабанов, В. А. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 3 / В. А. Кабанов (глав. ред.), М. С. Акутин, Н. Ф. Бакеев и др. // Сов. Энци. – 1977. – 152 с.

6. Корнев, В. А. Сравнительная оценка структуры частиц и адсорбционных свойств шунгита и бентонита / В. А. Корнев, Ю. Н. Рыбаков, С. И. Чириков // Вестник науки и образования. – 2015. – № 9 (11). – С. 20–23.

7. Пат. 2279450 РФ, МПК С 08 К 13/02 Композитный противостаритель для резин / Пучков А. Ф., Тугорский И. А., Покидько Б. В. – Заявл. 11.01.2005; опубл. 10.07.2006.

8. Новицкая, С. П. Фторэластомеры / С. П. Новицкая, З. Н. Нудельман, А. А. Донцов. – М.: Химия, 1988. – 240 с.

9. Печковская, К. А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская. – М.: Химия, 1967. – 216 с.

REFERENCES

1. Spiridonova, M.P. Elastomernyye materialy, soderzhashchiye molekulyarnyye komplekсы i kompleksnyye soyedineniya s ϵ -kapolaktamom: dissertatsiya...doktora tekhnicheskikh nauk: 02.00.06. -Volgograd. 2019. -352 s.
2. Pat. 2700606 RF. MPK C 08 L 9/02 Rezinovaya smes dlya manzhety pakernogo ustroystva. razbukhayushchaya v vodnom rastvore $NaCl$ ili $CaCl_2$ s kontsentratsiyey ne boleye 25% / Puchkov A.F., Kutsov A.N. Kutsov D.A. Zayavl. 23.07.2018; opubl. 23.07.2019.
3. Puchkov A.F. Razrabotka vysokoprochnykh uplotnitelnykh elementov dlya pakernogo oborudovaniya na osnove SKF-26 / A.F. Puchkov. V.A. Kovalev. D.A. Kutsov // XXIX

Mendelevskaya konferentsiya molodykh uchenykh: sbornik tezisov dokladov. – RITs IGKhTU. 2019. – s. 99.

4. Pat. 2656491 RF. MPK S 08 L 27/20. Vulkanizuyemaya rezinovaya smes na osnove ftorkauchuka / Puchkov A.F.? Zayavl. 11.05.2017; opubl. 05.06.2018.

5. Kabanov V.A. Entsiklopediya polimerov. V 3 t. T.3 / V.A. Kabanov (glav. red.). M.S Akutin. N.F. Bakeyev i dr. // Sov. Ents. – 1977. – 152 s.

6. Kornev V.A. Sravnitel'naya otsenka struktury chastits i adsorbtsionnykh svoystv shungita i bentonita /V.A. Kornev.

Yu.N. Rybakov. S.I. Chirikov // Vestnik nauki i obrazovaniya. 2015. № 9 (11). s. 20-23.

7. Pat. 2279450 RF. MPK S 08 K 13/02 Kompozitnyy protivostaritel dlya rezin / Puchkov A.F., Tutorskiy I.A., Pokidko B.V. Zayavl. 11.01.2005; opubl. 10.07.2006.

8. Novitskaya. S.P. Ftorelastomery / S.P. Novitskaya. Z.N. Nudelman. A.A. Dontsov.// - M.: Khimiya. 1988.- 240s.

9. Pechkovskaya. K.A. Sazha kak usilitel kauchuka. M.: Khimiya. 1967. - 216 s.

A. F. Puchkov¹, M. P. Spiridonova¹, D. A. Kutsov², A. N. Kutsov², V. A. Kovalev¹, N. D. Prokopenko¹

**COMPOSITIONS OF NATURAL MAGNESIUM, - AND ALUMINOSILICATES
WITH ACTS CONTAINING MELTS AS TECHNOLOGICAL ADDITIVES
TO RUBBERS BASED ON SKF-26 RUBBER**

¹Volzhsky Politechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University

²ООО «Intov-Elast»

The possibility of strengthening vulcanizates based on SCF-26 using compositions of magnesium, - and aluminosilicates with lactam-containing melts with the formation of complex compounds, the complexing agents of which are elements of silicate nanoparticles.

Keywords: vulcanization of rubbers, chrysotile asbestos, bentonite, filler nanoparticles