

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р.Э. Мустафаева

Рена Эльдаровна Мустафаева

Научно-исследовательская лаборатория новых химических материалов и технологий, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр. Азадлыг, 20, Баку, Азербайджан, AZ 1010.

E-mail: rena-babaeva0@rambler.ru

*Работа посвящена поиску новых эффективных модифицирующих добавок, позволяющих целенаправленно регулировать технологические свойства резиновых смесей и физико-механические показатели резин на основе комбинаций неполярных каучуков и одновременно являющихся более дешевыми и доступными по сравнению с традиционно применяемыми продуктами, в частности с резорцин-уротропиновым комплексом (модификатором РУ-1). Предложено использовать в качестве модификаторов каркасных резин на основе комбинации изопренового (СКИ-3) и бутадиен-стирольного (СКС-30АРКМ-15) каучуков хлорированный атактический полипропилен (ХАПП). Показано, что при замене модификатора РУ-1 на указанное соединение наблюдается повышение условных напряжений и прочности при растяжении, сопротивления раздиру, эластичности по отскоку, усталостной выносливости в режиме постоянства амплитуды деформации, теплостойкости, стойкости к тепловому старению резин, а также прочности связи резины с текстильным кордом, в том числе при повышенных температурах. Сравнение ХАПП по эффективности действия в каркасной резине с ранее предложенным олигоэфирметакрилатом эпихлоргидрина (ОМАЭХГ), с точки зрения обеспечиваемого комплекса свойств, показало преимущество хлорированного атактического полипропилена по ряду приоритетных показателей. Из проведенного сравнительного анализа модифицирующей активности хлорированного атактического полипропилена и олигоэфирметакрилат эпихлоргидрина следует, что вулканизаты резиновых смесей, содержащих взамен РУ-1 хлорированный атактический полипропилен ХАПП, характеризуются улучшенными показателями твердости по ТМ-2, эластичности по отскоку, прочностью связи резины с кордом. Также выявлено, что основным преимуществом предложенного модификатора является низкая себестоимость используемого модификатора, а также использование для его получения вторичного сырья.*

**Ключевые слова:** хлорированный атактический полипропилен, адгезионные композиции, изопреновый каучук, бутадиен-стирольный каучук

## TECHNOLOGICAL ASPECTS OF PRODUCTION AND RESEARCH OF POLYMERS COMPOSITE MATERIALS WITH INCREASED STRENGTH

R.E. Mustafayeva

Rena E. Mustafayeva

Scientific-Research Laboratory of New Chemical Materials and Technologies, University of Oil and Industry, Azadlig, 20, Baku, AZ 1010, Republic of Azerbaijan.

E-mail: rena-babaeva0@rambler.ru

*The work is devoted to the search for new effective modifying additives that allow to purposefully regulate the technological properties of rubber compounds and physical-mechanical properties of rubbers based on combinations of non-polar rubbers and at the same time being cheaper and more affordable than traditional products, in particular, with resorcinol-urotropin complex (modifier RU -1). It was proposed to use as a modifier of frame rubbers based on a combination of isoprene (SKI-3) and butadiene-styrene (SCS-30ARKM-15) rubbers, chlorinated atactic polypropylene (CHAPP). It is shown that when the RU-1 modifier is replaced with this compound, the conditional stresses and tensile strength, tearing resistance, rebound elasticity, fatigue resistance in the regime of constant deformation amplitude, heat resistance, resistance to thermal aging of rubbers, as well as the strength of rubber bonding with rubber Textile cord, including at elevated temperatures are observed. Comparison of the CHAPP for the effectiveness of the action in the carcass gum with the previously proposed oligoethermetacrylate epichlorohydrine, from the point of view of the provided complex of properties, showed the advantage of chlorinated atactic polypropylene for a number of priority indicators. From the comparative analysis of the modifying activity of chlorinated atactic polypropylene and oligoether methacrylate epichlorohydrin, it follows that the vulcanizates of rubber compounds containing instead of RU-1 chlorinated atactic polypropylene CHAPP are characterized by more improved parameters of hardness in TM-2, elasticity by rebound, the strength of the rubber-cord connection. It is also revealed that the main advantage of the proposed modifier is the low cost of the modifier used, as well as the use of secondary raw materials for its production.*

**Key words:** chlorinated atactic polypropylene, adhesive compositions, isoprene rubber, butadiene-styrene rubber

**Для цитирования:**

Мустафаева Р.Э. Технологические аспекты получения и исследования высокопрочных полимерных композиционных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 82–86

**For citation:**

Mustafayeva R.E. Technological aspects of production and research of polymers composite materials with increased strength. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 82–86

## ВВЕДЕНИЕ

Каркасные резины относятся к резинам ответственного назначения, поскольку они в большой мере определяют работоспособность шин. Основными требованиями, предъявляемыми к резинам этого назначения, являются: высокие прочностные характеристики в статическом режиме, низкие гистерезисные потери и низкое теплообразование, высокие эластичность, усталостная выносливость в режиме постоянства амплитуды деформации, теплостойкость и стойкость к тепловому старению, а также высокая адгезия к армирующему материалу [1]. Несмотря на общность принципов построения, разнообразие конкретных рецептур каркасных резиновых смесей достаточно велико. Выбор конкретного состава определяется, прежде всего, такими факторами, как условия эксплуатации шины, ее конструкция, требования к се-

бестоимости изделия и др. Одним из вариантов составов является рецептура на основе комбинации изопренового и бутадиен-стирольного каучуков. Введение БСК в состав резиновой смеси обосновано его стойкостью к тепловому старению, хорошими прочностными характеристиками вулканизатов в присутствии полу- и усиливающих наполнителей, низкой стоимостью, а также доступностью мономеров, используемых для синтеза этого каучука. Применение 1,4-*цис*-полиизопрена в комбинации с БСК обуславливает повышение усталостной выносливости резин. К недостаткам резиновых смесей на основе БСК следует отнести пониженные клейкость и скорость вулканизации. Сами по себе вулканизаты БСК характеризуются сравнительно низкой адгезией к армирующим материалам, используемым в деталях шин, в том числе к текстильному корду.

Известно [1], что одним из приемов повышения адгезии между обкладочной резиной и текстильным кордом является использование в рецептуре резиновой смеси модификатора РУ-1, представляющего собой комплексное соединение смолообразующих компонентов – резорцина и уротропина. Однако модификатор РУ-1 не обеспечивает достаточной стабильности крепления при повышенной температуре и влажности. Кроме того, он является дорогим и остродефицитным продуктом.

В связи с этим представляется целесообразным поиск новых адгезионно-активных соединений, обеспечивающих нивелирование недостатков, присущих модификатору РУ-1.

При выборе альтернативы модификатору РУ-1 учитывалось наличие в молекуле соединения двух или более реакционноспособных функциональных групп, положительное влияние добавки на технологические и вулканизационные характеристики смесей и физико-механические показатели, в том числе адгезионные свойства, резин, доступность, невысокая стоимость. Этим требованиям, по нашему мнению, отвечают хлорсодержащие олигомеры и полимеры, которые находят широкое применение для изготовления композиционных материалов, имеющих химическую и термическую стойкость, адгезионную прочность к различным субстратам.

С учетом этого целью работы явилось исследование возможности использования хлорированного атактического полипропилена взамен модификатора РУ-1 в каркасных смесях на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКС-30АРКМ-15.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования явились резиновые смеси (табл. 1) на основе изопренового и бутадиен-стирольного каучуков, содержащие в качестве модификатора хлорированный атактический полипропилен (смеси 2, 3). Для оценки эффективности ХАПП содержащие его резины сравнивались по свойствам с резинами, в рецептуре которых использован модификатор РУ-1 (смесь 1), а также ранее предложенный [3, 4] олигоэфирметакрилат эпихлоргидрина (смеси 4, 5).

Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах при температуре 25-30 °С. ХАПП вводили взамен модификатора РУ-1 без изменения режима смешения. Олигоэфирметакрилат эпихлоргидрина первоначально смешивали с БСК, после чего вводили изопреновый каучук СКИ-3 и остальные ингредиенты.

Общая продолжительность смешения составляла 20-25 мин, вулканизацию смесей осуществляли в течение 15 мин при температуре 150 °С.

Таблица 1

Составы резиновых смесей  
Table 1. Compositions of rubber compounds

Наименование компонентов	Содержание компонентов, масс.ч.				
	Резин. смесь 2рБ-824	Предлагаемые			
		1	2	3	4
Изопреновый каучук СКИ-3	70	70	70	70	70
Бутадиен-стирольный каучук (СКС-30АРКМ-15)	30	30	30	-	-
Бутадиен-стирольный каучук, модифицированный олигоэфирметакрилатом эпихлоргидрина (ОМАЭХГ)	-	-	-	30	30
Регенерат РШТ	20	20	20	20	20
Сера	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Сульфенамид «Ц»	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Альтакс	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Белила цинковые	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Стеарин	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Канифоль	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Рубракс	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Неозон-Д	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Стирол-инденовая смола	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
N-нитрозодифениламин	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Микровоск	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Модификатор РУ-1	2,0	-	-	-	-
Диафен ФП	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Масло ПН-6 Ш	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Хлорированный атактич. полипропилен	-	2	3	-	-
Технический углерод N-539	50	50	50	50	50

Примечание: компоненты взяты в масс.ч на 100 масс.ч смеси каучуков (СКИ-3 + СКС-30 АРКМ-15); 4- ОМАЭХГ взят в количестве 2 масс.ч на 100 масс.ч СКС-30 АРКМ-15; 5- ОМАЭХГ взят в количестве 3 масс.ч на 100 масс.ч СКС-30 АРКМ-15

Notes: components were taken in mass parts per 100 mass parts of a mixture of rubbers (SKI-3 + SCS-30 ARKM-15); 4- OMAECH was taken in the amount of 2 parts by mass per 100 mass parts of SCS-30 ARKM-15; 5- OMAECH was taken in the amount of 3 parts by mass per 100 mass parts of SCS-30 ARKM-15

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Проведено сравнение физико-механических и эксплуатационных свойств вулканизатов разработанных резиновых смесей и существующих

щей. Установлено, что, в отличие от базового варианта, использование в каркасной резиновой смеси на основе СКИ-3 и СКС-30 АРКМ-15 каучуков в качестве модификатора хлорированного атактического полипропилена (смеси 2, 3) или композиции на основе смеси СКИ-3 и СКС-30-АРКМ-15, модифицированного олигоэфирметакрилатом эпихлоргидрина (смеси 4, 5), позволяет улучшать показатели условной прочности при растяжении, условного напряжения при 100, 300%-м удлинении, усталостной выносливости при многократных деформациях вулканизатов (табл. 2).

С теоретической точки зрения наблюдаемое улучшение ряда физико-механических показателей, и в частности адгезии и условной прочности при растяжении полученных резин, можно объяснить улучшением совместимости в системе СКИ-3 и СКС-30 АРКМ-15.

Наличие реакционноспособных функциональных групп в ХАПП и БСК, модифицированном ОМАЭХГ-ом, способствует повышению адгезионной прочности резины с шинным кордом и обеспечивает стабильность крепления при повышенной температуре и влажности. Так, прочность

связи резин с шинным кордом марки 25 КНТС у вулканизатов модифицированных резиновых смесей даже при 120 °С выше той, что имеют стандартные резины при нормальных условиях. Это позволит исключить использование в составе резины традиционного, дорогого, остродефицитного модификатора РУ-1.

Однако следует отметить что ряд физико-механических свойств у смесей 2 и 3, содержащие в качестве модификатора хлорированный атактический полипропилен, превышают показатели базового варианта (смесь 1) и резиновых смесей содержащих бутадиен-стирольный каучук, модифицированный олигоэфирметакрилатом эпихлоргидрина (смеси 3 и 4 в табл. 2). Из проведенного сравнительного анализа модифицирующей активности хлорированного атактического полипропилена и олигоэфирметакрилат эпихлоргидрина следует, что вулканизаты резиновых смесей, содержащие взамен РУ-1 хлорированный атактический полипропилен ХААП, характеризуются лучшими показателями твердости по ТМ-2, эластичности по отскоку, прочностью связи резины с кордом.

Таблица 2

Физико-механические показатели вулканизатов резиновых смесей  
Table 2. Physical-mechanical parameters of vulcanizates of rubber compounds

Наименование показателей	Показатели					
	Резиновая смесь 2рБ-1824	Предлагаемые				
		1	2	3	4	5
Условная прочность при растяжении, МПа	20,5	21	21,4	22,5	24,2	
Условная напряжение при 100% удлинении, МПа	2,1	3,6	3,9	3,7	4,0	
Условная напряжение при 300% удлинении, МПа	8,9	10,6	11,0	9,7	10,4	
Относительное удлинение, %	536	500	480	510	520	
Относительное остаточное удлинение, %	26	23,5	23	22	23	
Сопrotивление раздиру, кН/м	63,5	65,8	66,1	70,8	72	
Эластичность по отскоку, %	42	44	44,5	43,5	43,8	
Твердость по ТМ-2, в услов.ед.	59	59,4	59	58	57	
Прочность связи резины с кордом марки 25 КНТС, по Н-методу, кН·10 <sup>-2</sup>						
	23 °С	3,9	6,7	7,3	6,6	7,1
	100 °С	3,4	5,3	6,0	5,4	5,9
120 °С	3,1	4,9	5,8	4,8	5,7	
Усталостная выносливость при многократном растяжении (E <sub>дин</sub> = 200%, V = 250 цикл/мин., T = 293 К), тыс.цикл	8,9	11,8	12,6	14	15,1	
Коэффициент теплового старения при 373 К в течение 72 ч.: по прочности при растяжен f <sub>p</sub> по относительн. удлинени. ε <sub>p</sub>						
		0,56 0,40	0,57 0,41	0,56 0,40	0,59 0,43	0,61 0,44
Коэффициент теплостойкости при 373 К: по прочности при растяж. f <sub>p</sub> по относител. удлинению ε <sub>p</sub>						
		0,81 0,77	0,83 0,78	0,82 0,79	0,85 0,78	0,87 0,79
Теплообразование, К	341	341	341	341	341	

Наличие реакционноспособных функциональных групп в ХАПП способствует повышению адгезионной прочности резины с шинным кордом и обеспечивает стабильность крепления при повышенной температуре и влажности. Так, прочность связи резин с шинным кордом марки 25 КНТС у вулканизатов модифицированных резиновых смесей даже при 120 °С выше той, что имеют стандартные резины при нормальных условиях. Это позволит исключить использование в составе резины традиционного, дорогого, остродефицитного модификатора РУ-1.

Таким образом, в результате исследований установлено, что введение бутадиен-стирольного каучука, модифицированного ХААП, в каркасную резиновую смесь, способствует улучшению адгезии между полимерными фазами, препятствуя процессу их разделения и улучшая совместимость полимеров в межфазной зоне. [2] Также необходимо отметить, что основным преимуществом резин, содержащих ХААП в качестве модификатора, по сравнению с резинами, содержащими модификатор РУ-1 и ОМАЭХГ, является низкая себестоимость используемого модификатора, а также использование для его получения вторичного сырья. Выявлено, что сравнение ХАПП по эффективности действия в каркасной резине с ранее предложенным олигоэфирметакрилатом эпихлоргидрина (ОМАЭХГ), с точки зрения обеспечиваемого комплекса свойств, показало преимущество хлорированного атактического полипропилена по ряду приоритетных показателей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Онищенко З.В.** Модификация эластомеров соединениями с эпоксидными, гидроксильными и аминогруппами. М.: ЦНИИнефтехим. 1984. 72 с.
2. **Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В.** Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия. 1986. 216 с.
3. **Мустафаева Р.Э.** Получение и исследование резиновой смеси на основе изопренового и модифицированного бутадиен-стирольного каучуков. *Каучук и резина*. 2015. № 3. С. 18-20.
4. **Мовлаев И.Г., Ибрагимова С.М., Мустафаева Р.Э.** Получение и исследование резиновой смеси на основе изопренового и модифицированного олигоэфирметакрилатом эпихлоргидрина бутадиен-стирольного каучуков. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2015. № 1. С. 37-39.

Ожидаемый экономический эффект достигается:

-за счет исключения из рецептуры каркасной резиновой смеси на основе СКИ-3 и СКС-30 АРКМ-15 дорого остродефицитного модификатора РУ-1;

-за счет улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств вулканизатов, полученных на основе разработанных резиновых смесей, и соответственно увеличения срока эксплуатации автомобильных шин и других РТИ.

#### ВЫВОДЫ

Проведена модификация БСК функциональными олигомерами и полимерами в условиях традиционной переработки эластомеров. Показано, что полученные на основе модифицированного бутадиен-стирольного каучука резины обладают улучшенными показателями деформационно-прочностных, адгезионных свойств, термической стабильности и химической стойкости.

В работе решена важная научно-техническая проблема повышения качества адгезионных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука. В результате проведенного исследования разработаны рекомендации по улучшению свойств адгезионных композиций, конкурентоспособных по отношению к существующим аналогам, по рецептуростроению, технологии получения и использования адгезионных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука. Полученные композиции могут быть использованы в производстве полимерных изделий для нефтяной, машиностроительной промышленности, в производстве шин и резинотехнических изделий.

#### REFERENCES

1. **Onishchenko Z.V.** Modification of elastomers by compounds with epoxy, hydroxyl and amino groups. M.: Tsniitneftekhim. 1984. 72 p. (in Russian).
2. **Dontsov A.A., Kanauzova A.A., Litvinova T.V.** Rubber-oligomeric compositions for the production of rubber products. M.: Khimiya. 1986. 216 p. (in Russian).
3. **Mustafayeva R.E.** Preparation and investigation of a rubber compound based on isoprene and modified styrene butadiene rubbers. *Kauchuk i rezina*. 2015. N 3. P. 18-20 (in Russian).
4. **Movlaev I.G., Ibraqimova S.M., Mustafayeva R.E.** Preparation and investigation of a rubber mixture based on isoprene and modified by oligoefirmetacrylate the epichlorhydrine of butadiene-styrene rubbers. *Promysh.proizvodstvo i ispolzovanie elastomerov*. 2015. N 1. P. 37-39 (in Russian).

Поступила в редакцию 22.05.2017

Принята к опубликованию 28.08.2017

Received 22.05.2017

Accepted 28.08.2017