

А.Ю. РЫБАЛКО, Е.Ю. НЕСТЕРОВА, Э.А. СПОРЯГИН

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ НА ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Днепропетровский национальный университет им. Олесь Гончара

Эпоксиретановые полимеры на основе низкомолекулярных каучуков широко используются в технике благодаря хорошим диэлектрическим, физико-механическим показателям, высокой адгезии к различным материалам, а также широкому спектру деформационных свойств, обусловленных наличием большого выбора отверждающих систем.

Модификация эпоксиретановых полимеров, путем введения перекисных фрагментов, даст возможность провести наряду с процессом отверждения по эпоксидным группам перекисную вулканизацию каучука. Перекисная вулканизация позволит придать полимерным системам более высокую химическую и термическую стабильность, что существенно может увеличить сроки эксплуатации и хранения изделий.

Процесс вулканизации перекисями заключается в следующих стадиях:

- начальной стадией является термический распад перекиси на свободные радикалы;
- образующиеся свободные радикалы отрывают α -метиленовый водород от макромолекул каучука;

- макрорадикалы взаимодействуют друг с другом, образуя вулканизационную сетку, состоящую из диалкенильных связей С—С и некоторого количества циклических структур в непосредственном соседстве с поперечной связью [1]. Недостатками такой вулканизации является получение нерегулярной сетки.

С целью регулирования перекисного отверждения жидких каучуков нами был синтезирован полимерный материал на основе полибутадиенового каучука, содержащего концевые гидроксильные группы (Krasol LBH-2000) и 2,4-толуиленидиизоцианата. Соотношение компонентов 1:2. Далее полимерный материал смешивали с эпоксидной смолой ЭД-20, модифицированной перекисью трет-бутила [2]. Полученный полимер (схема) содержит как эпоксидные фрагменты, так и пероксидные группы.

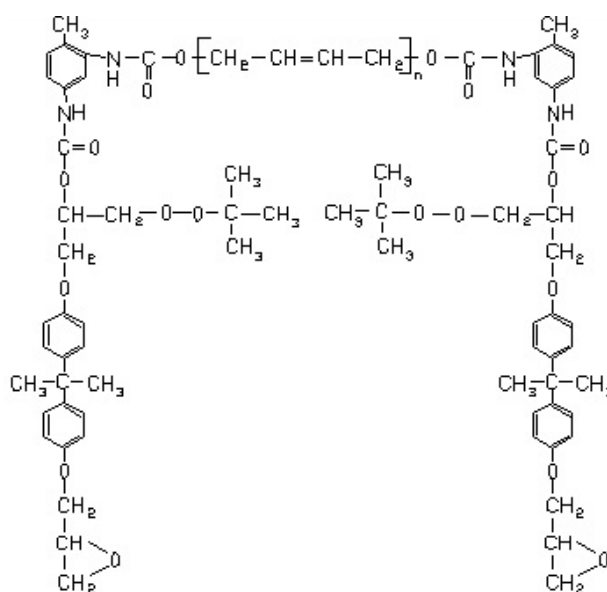


Схема. Полимер на основе макродиизоцианата (МДИ) и эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной перекисью трет-бутила

На основании анализа эпоксидных и пероксидных групп изучены температурные и временные зависимости образования эпоксиретановых эластомеров (табл. 1).

Структура синтезированных композиций подтверждена ИК-спектроскопическими исследованиями. Результаты приведены в табл. 2.

Сами спектры приведены на рис. 1–3.

Таблица 1

Температурные и временные зависимости образования эпоксиретановых эластомеров

№ композиции	T, °C	t, мин	Пероксидные группы	Эпоксидные группы	Гидроксильные группы
ЭД-20мод.	—	—	2,400	5,850	13,000
Композиция № 1	90	110	1,100	0,676	6,210
Композиция № 2	65	165	0,150	0,220	3,990

Результаты ИК-спектроскопических исследований

ИК-спектры, ν см ⁻¹			
Отнесение	ЭД-20мод	Композиция № 1 (110 мин, 90 ⁰ С)	Композиция № 2 (165 мин, 65 ⁰ С)
Цис (-C=C-)	–	675	675
Эпоксигруппа	831 916	829 906	829 906
Транс (-C=C-)	–	964	964
-C-O-O-C-	1012 1039	995 1037	995 1037
=C-O-C- простых эфиров	1247	1234 max	1234 max
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	1363	1353	1353
	1384	1380	1380
	1413	1411	1411
Различные колебания C=C ароматического кольца	1460	1450	1450
	1510 max	1508	1508
	1581 1608	1604	1604
NH-		1639	1639
NH-C(O)-		1724	1724
CH ₂ при эпоксигруппе	3037 3057	3070	3070
ОН-группы	3411	3298	3329

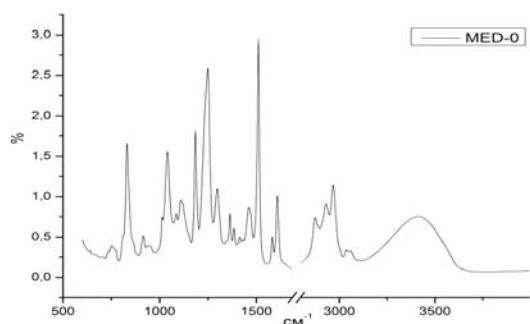


Рис. 1. ИК-спектр эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной перекисью трет-бутила

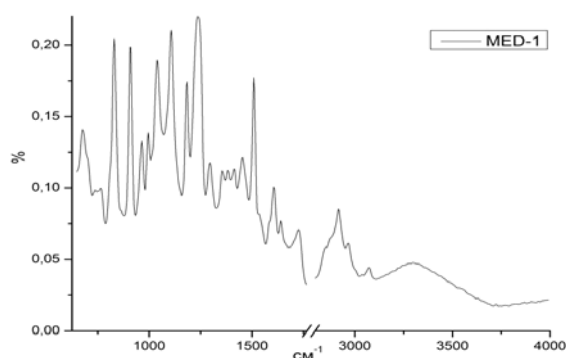


Рис. 2. ИК-спектр композиции № 1

По результатам, приведенным в табл. 2, видно, что в композициях № 1 и № 2 были сохранены основные функциональные группы: эпоксигруппы, пероксидные группы и гидроксильные группы. Эпоксигруппы в композиции № 1 (829 и 906 см⁻¹) и композиции № 2 (829 и 906 см⁻¹) немного сме-

щены в меньшую область ИК-спектра по сравнению с ЭД-20мод. (831 и 916 см⁻¹), однако в пределах допустимого. Также соответствуют и остальные функциональные группы с небольшим смещением по сравнению со смолой ЭД-20, модифицированной трет-бутил перекисью водорода. Пероксидные группы композиции № 1 и композиции № 2 (995 и 1037 см⁻¹) смещены в меньшую область ИК-спектра по сравнению с ЭД-20мод. (1012 и 1039 см⁻¹); гидроксильные группы композиции № 1 (3298 см⁻¹) и композиции № 2 (3298 см⁻¹) смещены в большую область ИК-спектра по сравнению с ЭД-20мод. (3411 см⁻¹), что можно объяснить тем, что гидроксильные группы ЭД-20 исчезают после реакции, и в композиции остаются гидроксильные группы, привнесенные МДИ.

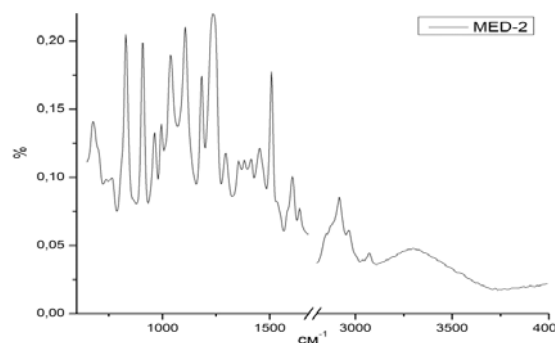


Рис. 3. ИК-спектр композиции № 2

Также были исследованы структурно-механические характеристики полученного полимера. Известно, что структурно-механические свойства

систем исследуют методами реологии, которая изучает механические свойства и появление деформации под действием внешнего напряжения. Для экспериментального определения реальных реологических характеристик наиболее целесообразно использовать приборы ротационного типа. В данной работе был использован ротационный вискозиметр марки "РЕОТЕСТ", пригодный как для определения динамической вязкости ньютоновских жидкостей так и для неньютоновских жидкостей. С помощью этого прибора можно измерять такие аномалии текучести, как: структурная вязкость, дилатансия, пластичность (граница текучести), тиксотропия, реопексия.

Исследование реологических свойств (динамической вязкости) проводилось для композиции № 2, так как она лучше всего подошла для этого. Измерения проводились при двух температурах 30°C и 40°C, при напряжении сдвига в интервале от 29 до 30 кПа. Результаты приведены на рис. 4 [3].

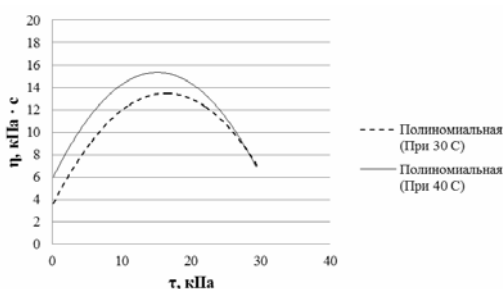


Рис. 4. Графики зависимости динамической вязкости от напряжения сдвига для полученного полимера

Из этих кривых следует, что при повышении напряжения сдвига вязкость сначала повышается, доходя до максимальной точки, а затем падает по полиномиальному закону. Графики свидетельствуют о том, что полимер ведет себя как псевдопластик, подчиняясь степенному закону течения

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n,$$

где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига при стабилизированном процессе течения; τ — напряжение сдвига; η — вязкость; n — показатель отклонения от ньютоновского течения — индекс течения (для псевдопластических жидкостей $n < 1$), он мало зависит от скорости и напряжения сдвига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров: В 3 т. / Ред. В. А. Каргин. — М., 1972 — 77. — Т.1. — 1224 с.
2. Братычак М.Н., Медведевских Ю.Г., Кучер Р.В. Химическое модифицирование эпоксидных смол трет-бутилгидропероксидом // Укр. хим. журн. — 1983. — № 8. — С.878–882.
3. Рибалко О.Ю., Суровцев О.Б., Спорягин Е.О. Визначення реологічних характеристик високонаповнених полімерних пастоподібних систем // Вопр. химии и хим. технологии. — 2010. — № 3. — С.107–111.

Поступила в редакцию 18.04.2012