

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ТРЕХМЕРНЫХ СЕТОК В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ СОДЕРЖАЩИХ КАУЧУК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ ПОЛИМЕТИЛЕН-*п*- ТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, А.В. Ожогин, А.В. Горбунов,
Р.Р. Кельм, И.В. Вашурин, И.А. Скутару

*Показано, что использование полиметилден-*п*-трифенилового эфира борной кислоты в качестве модификатора прочностных и эксплуатационных характеристик полимерных композиций на основе каучуков приводит к образованию в последних взаимопроникающих трехмерных сеток борорганического полимера. Введение указанного полимера способствует увеличению модуля упругости полимерных композиций как, на основе каучуков, так и на основе фенольных смол, в области температур эксплуатации.*

*Ключевые слова: полимерная композиция, каучук, модификация, полиметилден-*п*-трифениловый эфир борной кислоты, модуль упругости, взаимопроникающие сетки.*

Известно, что для увеличения прочностных характеристик и термостойкости полимерных композиций применяли борорганические полимерные смолы [1]. Однако, их использование не нашло широкого применения из-за их низкого качества (широкое молекулярно-массовое распределение, высокое содержание токсичных низкомолекулярных примесей), что приводило к значительному изменению прочности композиционных материалов в зависимости от партии смолы.

Однако, данная проблема была решена за счет синтеза полиметилден-*п*-трифенилового эфира борной кислоты, относящегося к классу полиметилденэфиров фенолов и борной кислоты, удовлетворительного качества (узкое молекулярно-массовое распределение, содержание основного вещества более 99 %).

Ранее в работах [2, 3] была показана перспективность использования полиметилден-*п*-трифенилового эфира борной кислоты в качестве модификатора прочности для полимерных композиций, содержащих каучуки и работающих в высоконагруженных узлах трения в широком диапазоне температур.

На примере серийно-выпускаемых тормозных накладок показано, что при добавке 5 % (масс.) борсодержащего полимера значительно увеличиваются прочность, термо- и износостойкость [3]. Такое увеличение прочности, на наш взгляд, происходит за счет взаимодействия борорганического модификатора с серой с образованием вулканизаци-

онной трехмерной сетки, а наличие в составе полимера атома бора предполагает увеличение взаимодействия между всеми компонентами композиции.

Настоящая работа посвящена изучению свойств композиций, которые могут, на наш взгляд, подтвердить образование трехмерных взаимопроникающих полимерных сеток при модификации композиций борсодержащим полимером.

Первым этапом исследований явилось изучение взаимодействия полиметилден-*п*-трифенилового эфира борной кислоты с серной системой методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектр чистого полиметилден-*п*-трифенилового эфира борной кислоты представлен на рисунке 1, ИК-спектр геля-фракции после экстракции ацетоном представлен на рисунке 2.

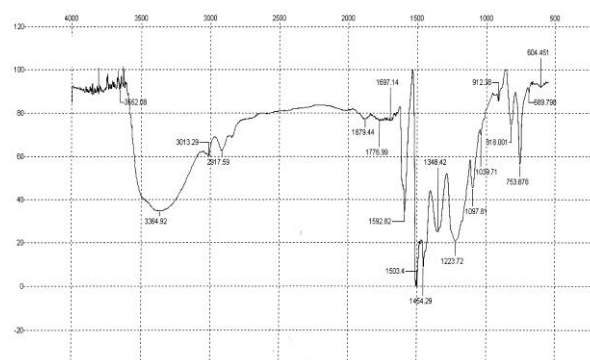


Рисунок 1 – ИК-спектр
полиметилден-*п*-трифенилового
эфира борной кислоты

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ТРЕХМЕРНЫХ СЕТОК В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ СОДЕРЖАЩИХ КАУЧУК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ ПОЛИМЕТИЛЕН-*п*-ТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Спектр полиметилена-*п*-трифенилового эфира борной кислоты содержит серию полос различной интенсивности в области от 500 до 4000 см⁻¹. Характеристические колебания связей 1,4-замещенного бензола представлены полосой средней интенсивности при 818 см⁻¹. Полосами в области 818–1224 см⁻¹ представлены плоскостные деформационные колебания C–H в фенильном радикале. Интенсивная полоса при 1224 см⁻¹ характерна для валентных колебаний связи C–O. Валентные колебания связи B–O представлены интенсивной широкой полосой при 1348 см⁻¹. Деформационные колебания связи (sp³) C–H представлены интенсивной полосой при 1454 см⁻¹. Полосы при 1503 и 1593 см⁻¹ характерны для валентных колебаний C=C связей в ароматических соединениях. Интенсивная полоса при 2918 см⁻¹ характерна для валентных колебаний протонов ароматического кольца. Интенсивная широкая диффузная полоса в области 3013–3600 см⁻¹ с вершиной при 3365 см⁻¹ характеризует межмолекулярную водородную связь полимеров.

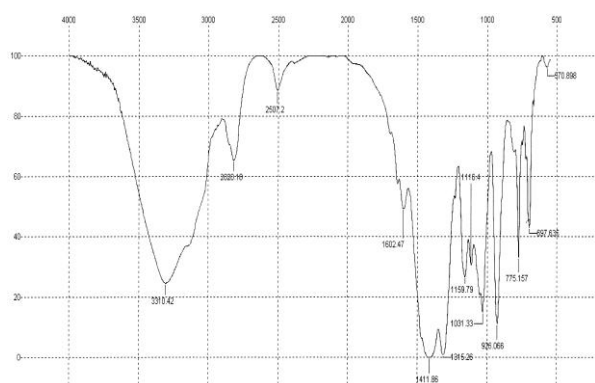


Рисунок 2 – ИК-спектр геля-фракции продукта отверждения полиметилена-*п*-трифенилового эфира борной кислоты с серой

В спектре полимера после взаимодействия с серной системой происходит изменение в ароматической области. Наблюдается смена полос, характерных для дизамещенного бензола, при 753 и 818 см⁻¹ на полосы, характерные для три- и тетразамещенных бензолов, при 698 и 775 см⁻¹. Также появляется полоса при 571 см⁻¹ характерная для валентных колебаний связи C_{Ar}–S. Полоса при 2507 см⁻¹ принадлежит связи S–H [4].

Таким образом, можно заключить, что 1,4-замещенное бензольное кольцо фенола превращается в три- и тетразамещенное с образованием связи с серой, т.е. взаимодействие происходит между атомом серы и ато-

мом углерода, находящимся в *о*-положении по отношению к гидроксильной группе фенола, что не противоречит литературным данным [5].

Считается, что наличие в полимерной композиции взаимопроникающих трехмерных сеток в случае смесей полимеров можно установить, получив температурные зависимости тангенса угла механических потерь (tgδ) в области температуры стеклования (*T*_g) методом динамического механического анализа [6, 7].

Поэтому следующим этапом исследования явились динамические механические испытания базовых составов полимерных фрикционных композиций, состав которых представлен в таблицах 1 и 2 (модельная [2], БАТИ и 143-63 [3]), а также композиций, модифицированных полиметилена-*п*-трифениловым эфиром борной кислоты в количестве 5 % (масс.) сверх 100 % состава указанного в таблицах. Испытания проводили на приборе NETZSCH DMA 242, в интервале температур от минус 80 до плюс 250 °С, скорость нагрева 3 °С/мин, частота колебания 1 Гц.

Таблица 1 – Состав модельного композиционного материала.

№	Наименование компонента	Содержание, % масс.
1	Волластонит «Воксил 100»	53,9
2	Барит	22,6
3	Каучук СКД	5,5
4	Каучук СКИ-3	5,5
5	Сера газовая	3,5
6	Графит	3,0
7	Масло индустриальное И-20	2,0
8	Углерод технический	1,7
9	Тиурам Д	1,5
10	Оксид цинка	0,5
11	Каптакс	0,3

На рисунке 3 представлены данные динамического механического анализа модельной композиции.

Таблица 2 – Компонентный состав тор-
мозных накладок БАТИ 231 и 143-63.

№ п/п	Наименование компонентов	Содержание, % масс.	
		БАТИ 231	143-63
1	СКМС-30АРКМ-15	–	19,25
2	СКН-26СМ	10,00	–
3	СФП-011Л	5,00	–
4	Асбест	–	39,30
5	Концентрат баритовый	52,65	32,75
6	Углерод технический	10,00	5,25
7	Базальтовая вата	15,00	–
8	Медесодержащий наполнитель	5,00	–
9	Тиурам Д,	0,05	0,15
10	Сера	2,00	3,30
11	Каптакс	0,30	–

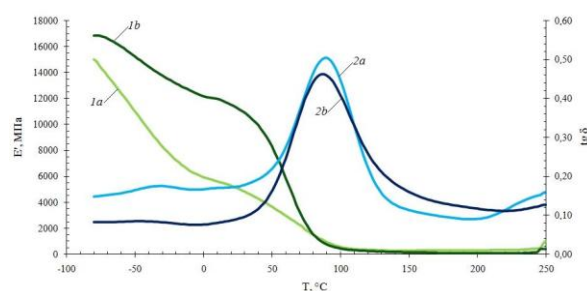
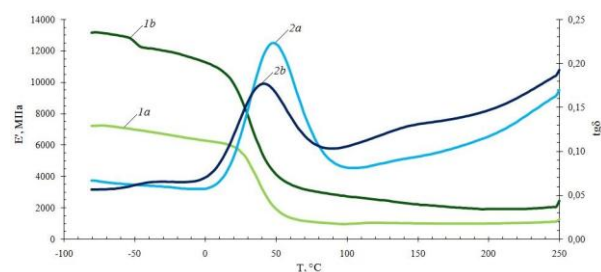


Рисунок 3 – Зависимость модуля упругости (E') и тангенса угла потерь ($\text{tg}\delta$) от температуры (T) немодифицированной ($1a$, $2a$) и модифицированной 5% (масс.) борполимера ($1b$, $2b$) модельной полимерной композиции. Частота колебаний 1 Гц

Данные рисунка 3 показывают, что использование модификатора приводит к тому, что характер изменения действительной части динамического модуля упругости (E') в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние становится типичным для эластомерных материалов, при этом величина его в этой области (вблизи комнатной температуры) увеличивается практически вдвое. Практически не изменяется $\text{tg}\delta$, лишь несколько снижается с 90 до 85 °C значение T_c , определяемое по максимуму $\text{tg}\delta$.

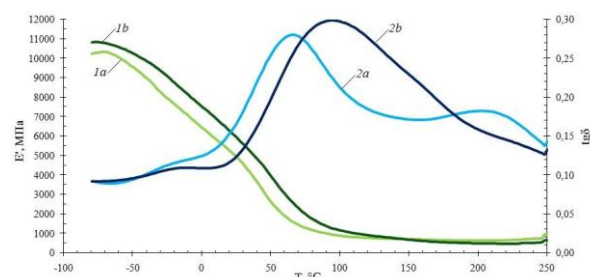
Для безасбестовой композиции (рисунок 4) использование модификатора также приводит к увеличению E' в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое

состояние. Он остается несколько большим и при температурах выше T_c , снижается и сама температура стеклования.



$1a - E'$ (база); $1b - E'$ (с 5 % масс. борполимера);
 $2a - \text{tg}\delta$ (база); $2b - \text{tg}\delta$ (с 5 % масс. борполимера)

Рисунок 4 – Зависимость модуля упругости (E') и тангенса угла потерь ($\text{tg}\delta$) от температуры (T) немодифицированной ($1a$, $2a$) и модифицированной ($1b$, $2b$) безасбестовой полимерной композиции (БАТИ 231 и БАТИ 231 М) при частоте колебаний 1 Гц



$1a - E'$ (база); $1b - E'$ (с 5 % масс. борполимера);
 $2a - \text{tg}\delta$ (база); $2b - \text{tg}\delta$ (с 5 % масс. борполимера)

Рисунок 5 – Зависимость модуля упругости (E') и тангенса угла потерь ($\text{tg}\delta$) от температуры (T) немодифицированной ($1a$, $2a$) и модифицированной ($1b$, $2b$) асбестосодержащей полимерной композиции (143-63 и 143-63 М) при частоте колебаний 1 Гц

Для асбестосодержащей композиции (рисунок 5) использование модификатора практически не приводит к изменению E' в области перехода от стеклообразного к высокоэластическому состоянию. Он лишь незначительно (приблизительно на 25 %) увеличивается. Эта разница сохраняется и вблизи комнатной температуры. Существенно изменяется $\text{tg}\delta$. T_c возрастает почти на 50 градусов, что свидетельствует о повышении термостойкости модифицированной композиции. Расширение температурной области перехода

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ТРЕХМЕРНЫХ
СЕТОК В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ СОДЕРЖАЩИХ КАУЧУК,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ ПОЛИМЕТИЛЕН-*л*-ТРИФЕНИЛОВОГО
ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

да из стеклообразного в высокоэластическое состояние для модифицированной композиции серии 143-63 свидетельствует также о повышении структурной неоднородности, что может наблюдаться при образовании взаимопроникающих трехмерных сеток.

Приведенные выше результаты, а также результаты в работах [2, 3] демонстрируют перспективность использования борсодержащих полиметиленаэфиров фенолов в качестве модификаторов эксплуатационных характеристик композиционных материалов, содержащих каучуки. Синтез полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты позволил решить задачу объединения неорганической и органической компоненты таких композиций. При этом полиметилена-*л*-трифениловый эфир борной кислоты выступает не как наполнитель, а как модификатор полимерной матрицы. За счет способности полимера отверждаться серой наблюдается, на наш взгляд, образование трехмерных взаимопроникающих сеток (с одной стороны, на основе борполимера, а с другой – каучуков), что приводит к значительному увеличению прочности и повышению термо- и износостойчивости в широком интервале температур.

Таким образом, полученные результаты, как в лабораторных условиях, так и подтвержденные в условиях производства, позволяют сделать заключение о преимуществах использования полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты в качестве полимерного модификатора прочностных и эксплуатационных свойств композиций содержащих каучук. Так, увеличение характеристик модифицируемой композиции, которое наблюдается при добавлении 1–2 % (мас.) полимера и достигает максимальных значений при 5 % (мас.), что позволяет направленно регулировать свойства полимерного композита, то есть, получать материалы с прогнозируемым комплексом свойств. Кроме того, модификация борорганическим полимером не требует изменения основной технологии изготовления композиционного материала.

Широкий спектр исследованных в работе композиций как содержащих асбест, так и безасбестовых, на основе различных используемых в промышленности каучуков позволяет предположить эффективность применения полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты для модификации других материалов, содержащих каучуки.

1. Братухин, А. Г. Материалы будущего и их удивительные свойства / А. Г. Братухин, П. Ф. Сироткин. – М. : Машиностроение, 1995. – 128 с.

2. Корабельников, Д. В. Изучение модифицирующего влияния добавок полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты в полимерных композиционных материалах на основе каучуков / Д. В. Корабельников, М. А. Ленский, А. В. Ожогин // Каучук и резина. – 2011. – № 5. – С. 19.

3. Корабельников, Д. В. Изучение модифицирующего влияния добавок полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты в полимерных композиционных материалах на основе каучуков. Часть 2. / Д. В. Корабельников, М. А. Ленский, А. В. Ожогин, А. С. Нартов, Е. С. Ананьева // Каучук и резина. – 2014. – № 2. – С. 12.

4. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер. – М. : Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

5. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб. – М. : Химия, 1983. – 280 с.

6. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович. – Казань : КГТУ, 2002. – 604 с.

7. Ramesh P., Khastgir D., De S.K. Self-crosslinkable blends of poly(vinylchloride) and carboxylated nitrile rubber. // Plastics, rubber and composites processing and applications. – 1993. – № 3. – P. 35.

Корабельников Д.В. – к.т.н., доцент кафедры ТГВ ПАХТ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск, тел. (3854)440634, e-mail: KorabelnikovDV@mail.ru.

Ленский М.А. – к.х.н., доцент, профессор кафедры ТГВ ПАХТ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск, тел. (3854)432456.

Ожогин А.В. – преподаватель кафедры ХТЭМИ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск.

Горбунов А.В. – преподаватель кафедры ХТЭМИ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск.

Кельм Р.Р. – студент кафедры ХТЭМИ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск.

Вашурин И.В. – студент кафедры ХТЭМИ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск.

Скутару И.А. – студент кафедры ХТЭМИ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийский технологический институт (филиал), Бийск.