

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

УДК 532.696:678.07.074

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-67-72

**ВЛИЯНИЕ НЕПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ
НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

А.Д. Тарасенко[@], О.А. Дулина, А.М. Буканов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: ad_abramova@mail.ru

В работе изучалось влияние неполимерных компонентов резиновой смеси на поверхностные свойства бутадиен-стирольного каучука, полученного растворной полимеризацией. В качестве неполимерных компонентов в каучук вводились ингредиенты, широко используемые в практике резиновой промышленности: наполнители, поверхностно-активные вещества различной природы, а также вулканизирующий агент – сера. Свободная поверхностная энергия образцов, как количественная характеристика их поверхностных свойств, определялась с помощью метода Оуэнса-Вендта-Рабеля-Каелбле.

Установлено, что поверхностные свойства эластомерных композиций существенно зависят от растворимости ингредиентов резиновой смеси и их адсорбционных свойств. Показано, что наиболее существенное влияние на поверхностную энергию бутадиен-стирольного каучука оказывает наполнитель, на поверхности которого адсорбция каучука происходит в меньшей степени. Влияние поверхностно-активных веществ на поверхностную энергию резиновых смесей различно и зависит от природы ПАВ. Частично растворимый компонент сера в малых количествах не влияет на поверхностную энергию образцов каучука, но в количествах, превышающих предел ее растворимости, существенно снижает свободную-поверхностную энергию образцов.

Ключевые слова: *бутадиен-стирольный каучук, свободная поверхностная энергия, метод ОВПК, поверхностные свойства, поверхностно-активные вещества.*

**THE EFFECT OF NON-POLYMERIC COMPONENTS OF A RUBBER MIXTURE
ON SURFACE PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS**

A.D. Tarasenko[@], O.A. Dulina, A.M. Bukanov

MIREA – Russian Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author e-mail: ad_abramova@mail.ru

The effect of non-polymeric components of a rubber mixture on the surface properties of butadiene-styrene rubber obtained by solution polymerization was studied in the article. As non-polymeric components, ingredients widely used in the practice of the rubber industry were introduced into the rubber: fillers, surfactants of various types, and also sulfur – as a vulcanization agent. The surface free energy of the samples, a quantitative characteristic of the surface properties, was determined using the Owens-Wendt-Rabel-Kaelble method.

It has been found that the surface properties of elastomeric compositions depend significantly on the solubility of the ingredients of the rubber composition and their adsorption properties. It has been shown that the most significant influence on the surface energy of butadiene-styrene rubber is exerted by the filler, on the surface of which rubber adsorption does not occur. The effect of surfactants on the surface energy of rubber compounds is different and depends on the nature of the surfactant. A partially soluble component – sulfur – in small quantities does not affect the surface energy of rubber samples. However, if it is present in the system in quantities greater than the solubility limit, it significantly reduces the surface free energy of the samples.

Keywords: butadiene-styrene rubber, surface free energy, Owens, Wendt, Rabel and Kaelble method, surface properties, surfactants.

Введение

Поверхностные свойства полимерных материалов, характеризуемые величиной свободной поверхностной энергии (СПЭ), в значительной степени определяют их поведение при переработке, а также свойства изделий, которые из них изготовлены [1].

Резины являются многокомпонентными композиционными материалами, в которых полимер находится в высокоэластичном состоянии с высокой сегментальной подвижностью, что обеспечивает возможность достаточно быстрого формирования равновесной многофазной структуры материала. Поэтому их поверхностные свойства должны определяться не только природой полимера и условиями формирования поверхности [2], но и составом полимерного материала, содержащего значительное количество порошкообразных дисперсных наполнителей и разнообразных низкомолекулярных добавок, способных мигрировать в поверхностные слои и влиять на СПЭ [3–5].

Задачей данного исследования было изучение влияния на поверхностные свойства резиновой смеси наиболее часто используемых в промышленном производстве ингредиентов с целью прогнозирования поверхностных свойств материалов на ее основе. Для исследования был выбран бутадиен-стирольный каучук ДССК-2560 с содержанием стирольных звеньев 25%, полученный растворной полимеризацией. По условиям получения он практически не содержит в своем составе некаучуковых компонентов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования свободной поверхностной энергии были выбраны образцы резиновых смесей различного состава на основе свободного от примесей поверхностно-активных веществ бутадиен-стирольного каучука ДССК 2560,

полученного растворной полимеризацией. Ингредиенты вводились в каучук на лабораторных вальцах. Образцы с гладкой поверхностью были получены путем прессования смеси при температуре около 100 °С между пленками фторопласта.

В работе изучалось влияние на свободную поверхностную энергию образцов бутадиен-стирольного каучука нерастворимых в нем наполнителей: технического углерода П-234 (40 масс.ч.), мела (40 масс.ч.), каолина (50 масс.ч.) и оксида цинка (5 масс.ч.) в отсутствие и при введении различных ПАВ. В качестве анионного ПАВ была взята стеариновая кислота, в качестве неионного – оксиэтилированный нонилфенол (неонол АФ 9-12). Содержание ПАВ варьировалось от 0 до 5 масс.ч.

Также было исследовано влияние на СПЭ частично растворимого ингредиента резиновой смеси – серы, содержание которой варьировалось от 0 до 4 масс.ч.

Для определения свободной поверхностной энергии образцов каучука был выбран метод Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каялбле (ОВРК), основанный на определении краевых углов смачивания поверхности материала жидкостями с различным поверхностным натяжением [6–8]. Полученные значения краевых углов смачивания затем используются для расчета СПЭ с помощью математической модели, согласно которой СПЭ представляет собой сумму двух компонент – дисперсионной и полярной [9, 10]. Дисперсионная составляющая включает силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия, полярная составляющая – водородные связи и полярные взаимодействия [11, 12]. Используемый ранее авторами [5] метод Зисмана не учитывает вклад полярной составляющей поверхностной энергии и, как показали исследования, величины поверхностной энергии, полученные этим методом, практически воспроизводят величины дисперсионной составляющей СПЭ, рассчитанной по методу ОВРК.

Поскольку в данной работе свободная поверхностная энергия рассматривалась как сравнительная характеристика для исследуемой серии образцов, то к ряду смачивающих жидкостей предъявлялись стандартные требования: стабильность физико-химических характеристик при хранении и известные, достаточно высокие значения поверхностного натяжения и его дисперсионной и полярной составляющих, которые обеспечивают достаточно большие, надежно измеряемые краевые углы. В результате были выбраны вода и нелетучие спирты: пропиленгликоль, этиленгликоль, глицерин.

Краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли с использованием гониометра ЛК-1. Прибор позволяет получать изображение лежащей на подложке капли с помощью цифровой видеокамеры, экспортировать изображение в компьютер и

определять краевой угол смачивания методом касательной с погрешностью $\pm 0.1^\circ$. Каплю наносили с помощью микрошприца на поверхность образца.

Для получения поверхности эластомерного материала, свободной от механических загрязнений, проводили обработку образцов очищающим растворителем – этанолом. Измерения краевых углов смачивания проводили после часовой выдержки образцов, необходимой для формирования равновесного поверхностного слоя после обработки поверхности очищающим растворителем, по ранее разработанной методике [13].

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований поверхностной энергии образцов каучука ДССК-2560, содержащих различные наполнители в отсутствие ПАВ, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Поверхностная энергия образцов на основе каучука ДССК-2560 с различными наполнителями

№ п/п	Тип наполнителя	Содержание наполнителя, масс.ч.	Свободная поверхностная энергия образца, мДж/м ²
1	-	-	23.0
2	Технический углерод П-234	40.0	22.8
3	Мел	50.0	33.8
4	Каолин	50.0	21.1
5	Оксид цинка	5.0	22.8

Из представленных данных следует, что наполнители, которые обладают способностью адсорбировать на своей поверхности сегменты макромолекул каучука: каолин, технический углерод и оксид цинка незначительно влияют на поверхностную энергию образцов, в то время как введение мела, свободная поверхностная энергия которого выше 100 мДж/м² [14], приводит к значительному повышению поверхностной энергии, поскольку на его частицах адсорбция каучука не происходит, и он может находиться на поверхности образца в свободном виде.

На поверхностные свойства систем существенным образом влияет введение поверхностно-активных

веществ. Поэтому дальнейшая задача исследования состояла в изучении изменений поверхностных свойств резиновых смесей под действием дифильных малорастворимых ингредиентов – ПАВ.

На рис. 1, 2 представлены графические зависимости поверхностной энергии наполненных образцов от содержания ПАВ.

Из рис. 1 видно, что стеариновая кислота как в присутствии наполнителей, так и без них, снижает поверхностную энергию образцов до одного и того же уровня (около 17.0 мДж/м²) по классической изотерме. Стеариновая кислота, обладая

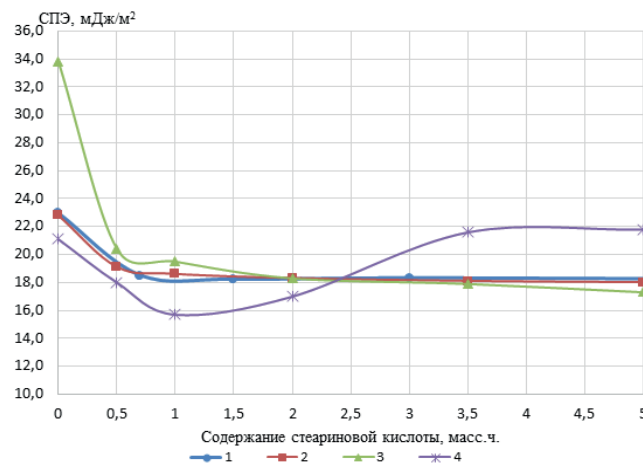


Рис. 1. Влияние стеариновой кислоты на поверхностную энергию образцов каучука ДССК 2560: 1 – в отсутствие наполнителя, и в присутствии наполнителей: 2 – технического углерода П-234, 3 – мела, 4 – каолина.

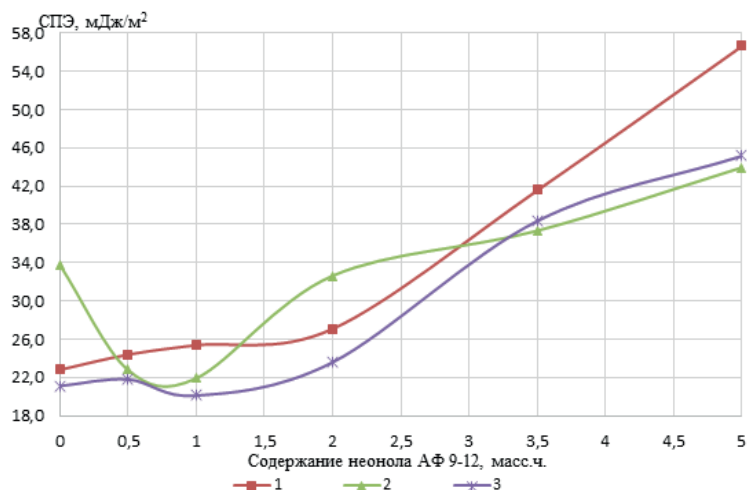


Рис. 2. Влияние неонола АФ 9-12 на поверхностную энергию образцов каучука ДССК 2560 в присутствии наполнителей: 1 – технического углерода П-234, 2 – мела, 3 – каолина.

более высокой поверхностной активностью, адсорбируется на поверхности наполнителя, вытесняя каучук. При содержании стеариновой кислоты более 1 масс.ч. поверхностный слой насыщается ПАВ, и в дальнейшем поверхностные свойства от концентрации ПАВ в системе не зависят. Исключение составляют образцы, наполненные каолином, поверхность анизотропных кристаллических частиц которого может иметь различный уровень адсорбционных свойств, что приводит к изменению вида зависимости СПЭ от содержания стеариновой кислоты по сравнению с классической изотермой [15].

Введение неионного ПАВ – неонола АФ 9-12 (рис. 2) приводит к увеличению свободной поверхностной энергии независимо от типа наполнителя, что связано с особенностями химического строения молекул неонола АФ 9-12, представляющего собой оксиэтилированный алкилфенол. Можно предположить, что неполярные участки молекул неонола АФ 9-12 остаются в полимерной матрице, а полярные – вытесняются на поверхность, повышая СПЭ. Введение малых количеств неонола АФ 9-12 (до 1 масс.ч.) снижает СПЭ при использовании в качестве наполнителя гидрофильного мела за счет его модификации [16]: молекулы неонола АФ 9-12 адсорбируются на частицах мела, ориентируясь полярными группами к поверхности мела, что приводит к гидрофобизации поверхности образца. При увеличении содержания неонола АФ 9-12 на поверхности мела формируется второй адсорбционный слой ПАВ с противоположной ориентацией молекул, что приводит к увеличению СПЭ.

На следующем этапе было изучено влияние частично растворимого в каучуке компонента – серы. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что ограниченно растворимый в каучуке компонент – сера в малых количествах оказывает незначительное

Таблица 2. Влияние содержания серы на поверхностную энергию образцов каучука ДССК 2560

№ п/п	Содержание серы, масс.ч.	Свободная поверхностная энергия образца, мДж/м²
1	0	22,8
2	1,0	22,3
3	2,0	16,6
4	4,0	16,4

влияние на поверхностную энергию образцов каучука. В то же время, в количествах, близких к пределу ее растворимости в каучуке [17], сера мигрирует на поверхность и снижает СПЭ до постоянных значений.

Заключение

Таким образом, показано, что ингредиенты резиновых смесей оказывают значительное и специфическое влияние на формирование поверхностных свойств эластомерных композиций. Наиболее существенное влияние на поверхностную энергию бутадиен-стирольного каучука оказывает наполнитель, на поверхности которого адсорбция каучука происходит в наименьшей степени. Влияние поверхностно-активных веществ на поверхностную энергию резиновых смесей различно и зависит от природы ПАВ. Анионное ПАВ – стеариновая кислота снижает поверхностную энергию каучуков до значений одного порядка для всех типов наполнителей, в то же время неионное ПАВ – неонол АФ 9-12 повышает поверхностную энергию, что связано с особенностями его химического строения и адсорбционной способности его молекул. Частично растворимый компонент сера в малых количествах не влияет на поверхностную энергию образцов каучука, а в количествах, превышающих предел ее растворимости, существенно снижает СПЭ, мигрируя на поверхность образца.

Список литературы:

1. Каучук и резина. Наука и технология / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича; пер. с англ. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. 768 с.
2. Глазков С.С., Козлов В.А., Пожидаева А.Е., Рудаков О.Б. Поверхностные энергетические характеристики композитов на основе природных полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 1. С. 58–66.
3. Кудрина Г.В., Калмыков В.В., Шутилин Ю.Ф. Влияние солей металлов жирных кислот на физико-химические свойства резин и параметры вулканизационной сетки // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 369–374.
4. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: пер. с англ. / под ред. В.А. Шершнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
5. Дулина О.А., Абрамова А.Д., Ситникова Д.В., Буканов А.М. Влияние стеариновой кислоты на поверхностные свойства эластомерных композитов на основе бутадиен-стирольных каучуков // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 71–73.
6. Zenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids // J. Achiev. in Mater. and Manufact. Eng. 2007. V. 24. № 1. P. 137–145.
7. Kłonica M., Kuczmaszewski J. Determining the value of surface free energy on the basis of the contact angle // Adv. in Sci. and Technol. Res. J. 2017. V. 11. Iss. 1. P. 66–74.
8. Старостина И.А., Стоянов О.В. Развитие методов оценки поверхностных кислотно-основных свойств полимерных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 4. С. 58–69.
9. Миронюк А.В., Придатко А.В., Сиволапов П.В., Сви́дерский В.А. Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2014. Т. 1. № 6. С. 23–26.
10. Domińczuk J., Krawczuk A. Comparison of surface free energy calculation methods // Appl. Mechanics and Materials. 2015. V. 791. P. 259–265.
11. Фролова М.А., Тутьгин А.С., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Махова Т.А., Пospelova Т.А. Критерий оценки энергетических свойств поверхности // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. Т. 2. № 4. С. 120–125.
12. Rudawska A., Jacniacka E. Analysis for determining surface free energy uncertainly by the Owens–Wendt method // Int. J. Adhesion and Adhesives. 2009. V. 29. № 4. P. 451–457.
13. Дулина О.А., Сви́ридова Е.А., Буканов А.М. Некоторые особенности смачивания резин водой // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 85–86.

References:

1. Mark J.E., Erman B., Eirich F.R. Science and Technology of Rubber. London, UK: Elsevier, 2005.
2. Glazkov S.S., Kozlov V.A., Pozhidaeva A.E., Rudakov O.B. Surface energy characteristics of composites based on natural natural polymers. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie processy (Sorption and Chromatographic Processes)*. 2009; 9(1): 58-66. (in Russ.).
3. Kudrina G.V., Kalmyikov V.V., Shutilin Yu.F. The effect of metal salts of fatty acids on the physicochemical properties of rubbers and the parameters of the vulcanization grid. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy (Condensed Matter and Interphases)*. 2010; 12(4): 369-374. (in Russ.).
4. Dick J.S. Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance. Munich: Hanser Gardner Publication Inc., 2001. 567 p.
5. Dulina O.A., Abramova A.D., Sitnikova D.V., Bukanov A.M. The effect of stearic acid on surface properties of elastomeric compositions based on butadiene-styrene rubber. *Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.)*. 2014; 9(3): 71-73. (in Russ.).
6. Zenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *J. Achiev. in Mater. and Manufact. Eng.* 2007; 24(1): 137-145.
7. Kłonica M., Kuczmaszewski J. Determining the value of surface free energy on the basis of the contact angle. *Adv. in Sci. and Technol. Res. J.* 2017; 11(1): 66-74.
8. Starostina I.A., Stoyanov O.V. Development of methods for assessing the surface acid-base properties of polymer materials. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta (Herald of Kazan Technological University)*. 2010; (4): 58-69. (in Russ.).
9. Mironyuk A.V., Pridatko A.V., Sivolapov P.V., Sviderskiy V.A. Features of evaluation of wetting of polymeric surfaces. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy (Eastern European Journal of Enterprise Technologies)*. 2014; 1(6): 23-26. (in Russ.).
10. Domińczuk J., Krawczuk A. Comparison of surface free energy calculation methods. *Appl. Mechanics and Materials*. 2015; 791: 259-265.
11. Frolova M.A., Tutyugin A.S., Ayzenshtadt A.M., Lesovik V.S., Makhova T.A., Pospelova T.A. Criterion for estimating the energy properties of a surface. *Nanosistemy: fizika, khimiya, matematika (Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics)*. 2011; 2(4): 120-125. (in Russ.).
12. Rudawska A., Jacniacka E. Analysis for determining surface free energy uncertainly by the Owens–Wendt method. *Int. J. Adhesion and Adhesives*. 2009; 29(4): 451-457.
13. Dulina O.A., Sviridova E.A., Bukanov A.M. Some features of wetting rubber with water. *Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.)*. 2009; 4(5): 85-86. (in Russ.).

14. Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982. 256 с.

15. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз: пер. с англ. М.: Мир, 1984. 269 с.

16. Коваленко А.Н., Гурова А.В. Вся правда о меловых добавках // Полимерные материалы. 2015. № 8. С. 6–11.

17. Гришин Б.С. Растворимость и диффузия низкомолекулярных веществ в каучуках и эластомерных композитах. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. 142 с.

14. Andrianov E.I. Methods for determining the structural and mechanical characteristics of powdered materials. Moscow: Khimiya Publ., 1982. 256 p. (in Russ.).

15. Jaycock M.J., Parfitt G. Chemistry of Interfaces. Moscow: Mir Publ., 1984. 269 p. (in Russ.).

16. Kovalenko A.N., Gurova A.V. The whole truth about chalk additives. *Polimernye materialy (Polymer Materials)*. 2015; (8): 6-11. (in Russ.).

17. Grishin B.S. Solubility and diffusion of low-molecular substances in rubbers and elastomeric composites. Kazan: KNITU Publ., 2012. 142 p. (in Russ.).

Об авторах:

Тарасенко Алина Дмитриевна, аспирант кафедры коллоидной химии им. С.С. Воюцкого Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Дулина Ольга Анатольевна, кандидат химических наук, доцент кафедры коллоидной химии им. С.С. Воюцкого Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Буканов Александр Михайлович, кандидат технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Alina D. Tarasenko, Postgraduate Student, S.S. Voyutskiy Chair of Colloid Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Olga A. Dulina, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, S.S. Voyutskiy Chair of Colloid Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Aleksandr M. Bukanov, Ph.D. (Eng.), Professor, F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Тарасенко А.Д., Дулина О.А., Буканов А.М. Влияние неполимерных компонентов резиновой смеси на поверхностные свойства эластомерных композиций // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 67–72. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-67-72

For citation: Tarasenko A.D., Dulina O.A., Bukanov A.M. The effect of non-polymeric components of a rubber mixture on surface properties of elastomer compositions. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 67-72. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-67-72