

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА
НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ**

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

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия*

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

В работе изучались свойства бутадиен-нитрильных каучуков, полученных различными способами синтеза и выделения из латекса, и резин на их основе. С помощью метода Оуэнса-Вендта-Рабеля-Каелбле была определена свободная поверхностная энергия образцов. Было показано, что на поверхностную энергию эластомерных материалов оказывают влияние некаучуковые компоненты, содержание и природа которых определяется способом получения и выделения каучука из латекса, а также число нитрильных групп в макромолекуле каучука. Была изучена кинетика вулканизации резиновых смесей на основе исследуемых каучуков. Показано, что резиновые смеси на основе каучуков, содержащих остаточный эмульгатор, вулканизируются дольше. Изучены упруго-прочностные свойства и сделан вывод о том, что резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, синтезированных различными способами при одинаковом содержании связанной нитрилакриловой кислоты, обладают разными физико-механическими свойствами и не могут быть взаимозаменяемыми без изменения рецептуры и технологических параметров их переработки.

Ключевые слова: *бутадиен-нитрильный каучук, свободная поверхностная энергия, метод ОБПК, поверхностные свойства, физико-механические свойства полимеров.*

**THE INFLUENCE OF THE METHOD OF RUBBER ISOLATION
FROM LATEX ON THE PROPERTIES OF ELASTOMERIC MATERIALS
BASED ON BUTADIENE-NITRILE RUBBERS**

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

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

[@]Corresponding author e-mail: tarasenko_a@mirea.ru

The properties of butadiene-nitrile rubbers obtained by various methods of synthesis and isolation from latex and rubbers based on them were studied in the article. The surface free energy of samples was determined using the Owens, Wendt, Rabel and Kaelble method. It was shown that the surface energy of elastomeric materials is affected 1) by non-rubber components, the content and nature of which are determined by the method of obtaining and isolating rubber from latex and 2) by the number of nitrile groups in the rubber macromolecule. The kinetics of vulcanization of rubber compounds based on the investigated rubbers has been studied. It was shown that rubber compounds based on rubbers containing a residual emulsifier are vulcanized longer. Elastic-strength properties were studied, and it was concluded that rubbers based on butadiene-nitrile rubbers synthesized by various methods with the same content of bound nitrilacrylic acid have different physico-mechanical properties and cannot be used interchangeably without changing the formulation and technological parameters of their processing.

Keywords: *butadiene-nitrile rubber, surface free energy, Owens, Wendt, Rabel and Kaelble method, surface properties, physico-mechanical properties of polymers.*

В настоящее время бутадиен-нитрильные каучуки широко применяются для изготовления масло- и бензостойких резинотехнических изделий (РТИ), использующихся практически во всех отраслях промышленности в агрессивных средах топлив, масел, смазок. Современный ассортимент бутадиен-нитрильных каучуков представлен большим набором отечественных и импортных каучуков с различными техническими характеристиками и индивидуальными особенностями получения [1–3].

Поскольку резины представляют собой композиционные материалы, их поверхностные и физико-механические свойства определяются не только природой полимера, но и присутствующими в системе низкомолекулярными ингредиентами [4–6].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния способов синтеза и выделения из латекса на поверхностную энергию и упруго-прочностные свойства бутадиен-нитрильных каучуков и резин на их основе.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны образцы бутадиен-нитрильных каучуков, полученных тремя различными способами выделения из латекса, отличающиеся при этом содержанием нитрильных звеньев [7], и резины на их основе.

Каучуки СКН-18 СМ и СКН-40 СМ получены с применением алкилсульфонатного эмульгатора, практически полностью отмывающегося в процессе выделения из латекса. Каучуки БНКС-18 АМН и БНКС-40 АМН получены с использованием в качестве эмульгатора солей жирных кислот и выделены из латекса раствором хлорида кальция, в результате чего в полимере остались продукты взаимодействия эмульгатора и коагулятора – малорастворимые кальциевые соли жирных кислот. Каучуки СКН-3365Э и СКН-4055Э выделяются из латекса бессолевым методом и содержат в своем составе комплексное соединение, которое образуется при взаимодействии эмульгатора – солей жирных кислот и коагулятора – четвертичных аммониевых оснований [8].

Образцы резин на основе каучуков СКН-40 СМ, БНКС-40 АМН, СКН-4055Э были получены с использованием следующей рецептуры: в расчете на 100 масс.ч. каучука оксида цинка – 5 масс.ч., серы – 2 масс.ч., технического углерода П-514 – 50 масс.ч., сульфенамида Ц – 1.2 масс.ч. Время вулканизации соответствовало оптимуму вулканизации и составляло 20 мин.

Определение свободной энергии поверхности (СПЭ) исследуемых образцов проводили методом Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каелбле (ОВРК).

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. Каплю наносили с помощью микрошприца на предварительно очищенную этанолом поверхность образца.

Для получения поверхности полимерного материала, свободной от загрязнений, проводили обработку образцов очищающим растворителем – этанолом. Измерения краевых углов смачивания проводили после часовой выдержки образцов по ранее разработанной методике [4], согласно которой одного часа выдержки достаточно для оценки СПЭ образцов. Образцы каучуков для определения СПЭ получали путем прессования между пленками фторопласта.

Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей на основе каучуков СКН-40 СМ, БНКС-40 АМН, СКН-4055Э проводилось на безроторном реометре RPA-2000 вибрационного типа при $t = 150$ °С.

Для исследуемых резин по специальным методикам в соответствии с действующими государственными стандартами были определены основные физико-механические свойства, твердость по Шору, эластичность по отскоку.

Результаты и их обсуждение

Прежде всего, было изучено влияние способа выделения каучука из латекса и содержания нитрильных групп на поверхностную энергию образцов.

Для определения свободной энергии поверхности (СПЭ) образцов был выбран метод Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каелбле (ОВРК) – косвенный метод определения СПЭ, основанный на определении смачиваемости поверхности материала жидкостями с разным поверхностным натяжением [9–11]. Для проведения расчетов по этому методу необходимо знать не только значения краевых углов смачивания (θ , град.) образцов набором жидкостей, но и дисперсионную и полярную составляющие поверхностного натяжения жидкостей [12, 13]. Дисперсионная составляющая включает силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия, полярная составляющая – сильные взаимодействия и водородные связи. Соотношение между ними выражается формулой Оуэнса–Вендта [14, 15]:

$$\sigma_{m/c} = \sigma_{m/c} + \sigma_{ac/c} - 2(\sigma_{m/c}^d * \sigma_{ac/c}^d)^{0,5} - 2(\sigma_{m/c}^p * \sigma_{ac/c}^p)^{0,5} \quad (1)$$

где $\sigma_{m/c}$ – свободная поверхностная энергия твердого тела (мДж/м²); $\sigma_{ac/c}$ – поверхностное натяжение жидкости (мДж/м²); $\sigma_{m/c}^p, \sigma_{m/c}^d$ – полярная и дисперсионная составляющие СПЭ твердого тела соответственно (мДж/м²); $\sigma_{ac/c}^p, \sigma_{ac/c}^d$ – полярная и диспер-

сионная составляющие поверхностного натяжения жидкости соответственно (мДж/м²).

При подстановке выражения (1) в уравнение Дюпре-Юнга получается выражение:

$$\sigma_{ж/з} * (\cos \theta + 1) = 2[(\sigma_{m/z}^d * \sigma_{ж/з}^d)^{0,5} + (\sigma_{m/z}^p * \sigma_{ж/з}^p)^{0,5}], \quad (2)$$

которое преобразуют к виду:

$$\frac{\sigma_{ж/з} * (\cos \theta + 1)}{2 * \sqrt{\sigma_{ж/з}^d}} = \frac{\sqrt{\sigma_{m/z}^p} * \sqrt{\sigma_{ж/з}^p}}{\sqrt{\sigma_{ж/з}^d}} + \sqrt{\sigma_{m/z}^d} \quad (3)$$

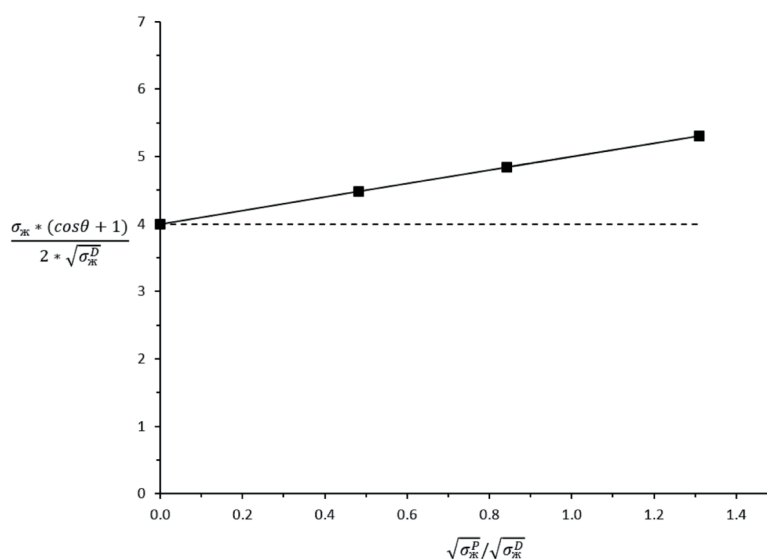


Рис. 1. Определение поверхностной энергии по методу ОВРК.

ные значения поверхностного натяжения и его дисперсионной и полярной составляющих. В результате были выбраны вода и нелетучие спирты: пропиленгликоль, этиленгликоль, глицерин.

Значения СПЭ для исследованных образцов каучуков представлены в табл. 1.

Таблица 1. Свободная поверхностная энергия образцов бутадиен-нитрильных каучуков, мДж/м²

Каучук	$\sigma_{гг}$	$\sigma_{гг}^d$	$\sigma_{гг}^p$
СКН-18 СМ	25.1	17.7	7.4
СКН-40 СМ	29.3	23.4	5.9
БНКС-18 АМН	15.9	10.2	5.7
БНКС-40 АМН	20.6	14.2	6.5
СКН-3365Э	20.4	13.2	7.7
СКН-4055Э	20.4	15.6	4.8

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что содержание нитрильных звеньев и особенности получения каучуков оказывают существенное влияние на их поверхностные свойства.

Наиболее полярной поверхностью обладает каучук СКН-40 СМ. Свободная поверхностная энергия возрастает с увеличением количества нитрильных

и строят графическую зависимость

$\frac{\sigma_{ж/з} * (\cos \theta + 1)}{2 * \sqrt{\sigma_{ж/з}^d}} = f\left(\frac{\sqrt{\sigma_{ж/з}^p}}{\sqrt{\sigma_{ж/з}^d}}\right)$ (рис. 1). Полученная зависимость выражается прямой, тангенсом угла наклона которой является $\sqrt{\sigma_{m/z}^d}$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\sqrt{\sigma_{m/z}^d}$ [10].

Поскольку в данной работе свободная поверхностная энергия рассматривалась как сравнительная характеристика для исследуемой серии образцов, то к ряду смачивающих жидкостей предъявлялись стандартные требования: нелетучесть, разные и извест-

групп, а значит, поверхностные свойства более «чистых» каучуков определяются содержанием полярных звеньев в макромолекуле.

Более низкой свободной поверхностной энергией обладают образцы каучуков БНКС-18 АМН и БНКС-40 АМН. Это можно объяснить присутствием в полимерной матрице некаучуковых примесей – малорастворимых кальциевых солей жирных кислот, способных мигрировать на поверхность и снижать поверхностное натяжение образцов. При увеличении содержания нитрильных групп в макромолекуле каучука поверхностная энергия возрастает, это говорит о том, что на поверхностные свойства этих каучуков также оказывает влияние природа полимера.

В случае каучуков СКН-3365Э и СКН-4055Э изменения поверхностной энергии при изменении содержания нитрильных групп практически не происходит, что может свидетельствовать об активном влиянии на формирование поверхности содержащегося в каучуках в достаточно большом количестве комплекса ПАВ. Таким образом, влияние на поверхностную энергию способа выделения каучука из латекса оказывается не менее существенным, чем полярность его макромолекул.

С целью изучения влияния способа выделения каучука из латекса на свойства резин была определена их свободная поверхностная энергия.

На основании полученных данных, представленных в табл. 2, можно сделать вывод, что тенденция влияния способа выделения каучука из латекса сохраняется и для образцов резин, но свободная поверхностная энергия при этом для них выше, чем для каучуков, главным образом, за счет увеличения полярной компоненты $\sigma_{\text{в/г}}^p$. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что в процессе вулканизации происходит связывание низкомолекулярных компонентов резиновой смеси, способных снижать поверхностную энергию. Кроме того, действие высокой температуры на образец способствует лучшему растворению в полимерной матрице низкомолекулярных дифильных компонентов.

Таблица 2. Свободная поверхностная энергия образцов резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков, мДж/м²

Основа каучука	$\sigma_{\text{в/г}}$	$\sigma_{\text{в/г}}^d$	$\sigma_{\text{в/г}}^p$
БНКС-40 АМН	29.9	5.4	24.5
СКН-40 МН	36.5	6.9	29.6
СКН-4055Э	23.5	9.7	13.8

В представленных выше результатах исследования было показано, что резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, отличающихся способами выделения, обладают разными поверхностными свойствами. Поэтому было изучено влияние остаточного эмульгатора на процесс вулканизации резиновых смесей и физико-механические свойства исследуемых резин.

Результаты исследования кинетики вулканизации резиновых смесей представлены на рис. 2.

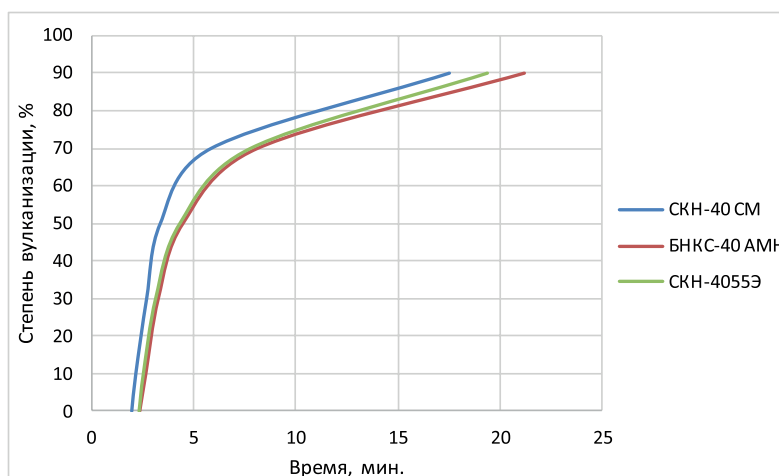


Рис. 2. Зависимость степени вулканизации от времени для резиновых смесей на основе СКН-40 СМ, БНКС-40 АМН, СКН-4055Э.

Из представленных зависимостей видно, что затраты времени на достижение оптимума вулканизации минимальны в случае резиновой смеси на основе «чистого» каучука СКН-40 СМ. Резиновые смеси на основе каучуков, содержащих остаточный эмульгатор, вулканизируются медленнее, что, по-види-

мому, связано со способностью содержащихся в них примесей взаимодействовать с компонентами вулканизирующей системы.

Были проведены серии испытаний резин на основе СКН-40 СМ, БНКС-40 АМН, СКН-4055Э. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Физико-механические свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков

№ п/п	Свойства	СКН-40 СМ	БНКС-40 АМН	СКН-4055Э
1	Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	6.0	7.6	6.7
2	Условное напряжение при удлинении 200%, МПа	13.3	17.4	13.9
3	Условная прочность при растяжении, МПа	22.9	22.5	21.8
4	Относительное удлинение, %	400	300	350
5	Сопротивление раздиру, кН/м	34.1	25.0	23.1
6	Твердость, усл. ед. (при 25 °С)	60	68	60
7	Эластичность по отскоку, % (при 25 °С)	13.0	12.0	10.0

Как следует из представленных данных, лучшим комплексом упруго-прочностных свойств обладает резина на основе наиболее «чистого» каучука. При-

сутствие в системе остаточного эмульгатора способствует уменьшению относительного удлинения и сопротивления раздиру.

Выводы

1. На поверхностную энергию как каучуков, так и резин на их основе оказывают существенное влияние неполимерные компоненты, содержание и природа которых определяется способом получения и способом выделения каучука из латекса.

2. Процесс вулканизации резиновых смесей зависит от способа выделения каучука и, как правило, замедляется присутствующими в каучуке неполимерными компонентами.

Список литературы:

1. Лысова Г.А., Морозов Ю.Л. БНК нового поколения. Перспективы совершенствования ассортимента БНК для промышленности РТИ // Каучук и резина. 1993. № 11. С. 7–11.

2. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. (ред.) Каучук и резина. Наука и технология: пер. с англ. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. 768 с.

3. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Пер. с англ. под ред. Шершнева В.А. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.

4. Дулина О.А., Свиридова Е.А., Буканов А.М. Некоторые особенности смачивания резин водой // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 85–86.

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. Rudawska A., Jakubowska P., Kloziński A. Surface free energy of composite materials with high calcium carbonate filler content // Polimery. 2017. № 6. P. 434

7. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Блинов Е.В., Юрьев А.Н., Гадебский Г.А., Щелушкина Н.И., Чеботарева М.В., Решетникова Е.А. Разработка экологически чистых способов выделения бутадиен-нитрильных каучуков из латексов // Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. № 3. С. 10–13.

8. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Блинов Е.В., Ривин Э.М. Регулирование процесса выделения бутадиен-нитрильных каучуков из латексов бессолевым методом // Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. № 4. С. 7–10.

9. 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.

10. Фролова М.А., Тутыгин 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.

3. Способ выделения каучука и, соответственно, наличие некаучуковых компонентов влияет на физико-механические показатели вулканизатов: как правило, снижает сопротивление раздиру и относительное удлинение резин.

4. Резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, синтезированных различными способами, обладают разными физико-механическими свойствами и способностью к набуханию и не могут быть взаимозаменяемыми без изменения рецептуры и технологии переработки.

References:

1. Lysova G.A., Morozov Yu.L. A new generation of NBR. Prospects for improving the NBR assortment for the rubber industry // Kauchuk i rezina (Russian Rubbers). 1993. № 11. P. 7–11. (in Russ.).

2. Mark J.E., Erman B., Elrich F.R. Science and Technology of Rubber: transl. from the Engl. Dolgoprudnyj: Intellekt Publ., 2011. 768 p. (in Russ.).

3. Dick J.S. Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance / transl. from the Engl. Ed. by Shershnev V.A. Sankt-Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 591 p. (in Russ.).

4. Dulina O.A., Sviridova E.A., Bukanov A.M. Some features of wetting rubber with water // Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.). 2009. V. 4. № 5. P. 84–85. (in Russ.).

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. V. 9. № 3. P. 71–73. (in Russ.).

6. Rudawska A., Jakubowska P., Kloziński A. Surface free energy of composite materials with high calcium carbonate filler content // Polimery. 2017. № 6. P. 434

7. Papkov V.N., Gusev Yu.K., Blinov E.V., Yur'ev A.N., Gadebskij G.A., Shchelushkina N.I., Chebotareva M.V., Reshetnikova E.A. Development of environmentally friendly ways of isolation of butadiene-nitrile rubbers from latexes // Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov (Industrial Production and Using Elastomers). 2010. № 3. P. 10–13. (in Russ.).

8. Papkov V.N., Gusev Yu.K., Blinov E.V., Rivin E.M. Regulation of the process of butadiene-nitrile rubbers separation from latexes by salt-free method // Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov (Industrial Production and Using Elastomers). 2010. № 4. P. 7–10. (in Russ.).

9. 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.

10. Frolova M.A., Tutyugin A.S., Ayzenshtadt A.M., Lesovik V.S., Makhova T.A., Pospelova T.A.

11. Старостина И.А., Стоянов О.В. Развитие методов оценки поверхностных кислотно-основных свойств полимерных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 4. С. 58–69.

12. Domińczuk J., Krawczuk A. Comparison of surface free energy calculation methods // Appl. Mechanics and Materials. 2015. V. 791. P. 259–265.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

Criterion for estimating the energy properties of a surface // Nanosistemy: fizika, khimiya, matematika (Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics). 2011. V. 2. № 4. P. 120–125. (in Russ.).

11. 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. P. 58–69. (in Russ.).

12. Domińczuk J., Krawczuk A. Comparison of surface free energy calculation methods // Appl. Mechanics and Materials. 2015. V. 791. P. 259–265.

13. 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.

14. 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.

15. Mironyuk A.V., Pridatko A.V., Sivolapov P.V., Sviderskiy V.A. Features of evaluation of wetting of polymeric surfaces // Vostochno-Europeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy (Eastern European Journal of Enterprise Technologies). 2014. V. 1. № 6. P. 23–26. (in Russ.).

Об авторах:

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

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

Ильин Андрей Александрович, ассистент кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).