

**ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ОЛИГОЭФИРЭПОКСИДОВ
НА ДЕФОРМАЦИОННУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ РЕЗИН
ИЗ *cis*-ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА**

Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П.,
Онищенко З. В., Кутянина В. С., Котов Ю. Л.

Модификация эластомерных композиций эпоксидными смолами позволяет улучшить их физико-механические свойства. В последнее время она находит все большее применение в шинной промышленности [1]. Поэтому проявляется закономерный интерес к всестороннему изучению механизма модифицирующего действия эпоксидных смол. В частности, представляется необходимым рассмотреть особенности влияния модифицирующей добавки эпоксидного олигомера на кристаллизуемость резин при одноосном растяжении.

В настоящей работе использовали резины на основе каучука СКИ-3, модифицированного эпоксидной смолой УП-612 (эпоксидное число 27%, $M=310$) в дозировке 0,5–5,0 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах. Эпоксидную смолу вводили в начале цикла смещения на каучук. Резиновые смеси вулканизовали в электропрессе при 293 К в течение 10 мин. Опытные и контрольные резины характеризовались примерно равной степенью вулканизации.

Широкоугловые рентгенограммы ориентированных вытяжкой при 293 К образцов получали на камере с плоской кассетой, установленной на аппарате УРС-55. При этом использовали излучение медного анода, отфильтрованное никелем.

Образование кристаллических структур определяли по появлению резких кристаллических рефлексов в виде дуг на фоне аморфного гало на широкоугловых рентгенограммах ориентированных образцов резин.

Для наполненных техническим углеродом резин деформацию каучуковой матрицы ε_m определяли из уравнения [2]

$$\varepsilon_m = \frac{\varepsilon}{1-\varphi},$$

где ε – деформация образца, %; φ – объемная доля наполнителя в смеси.

На рисунке приведены типичные рентгенограммы некоторых исследуемых систем, полученные при различных степенях вытяжки. Сводка данных о кристаллизации каучука в исследуемых системах приведена в таблице.

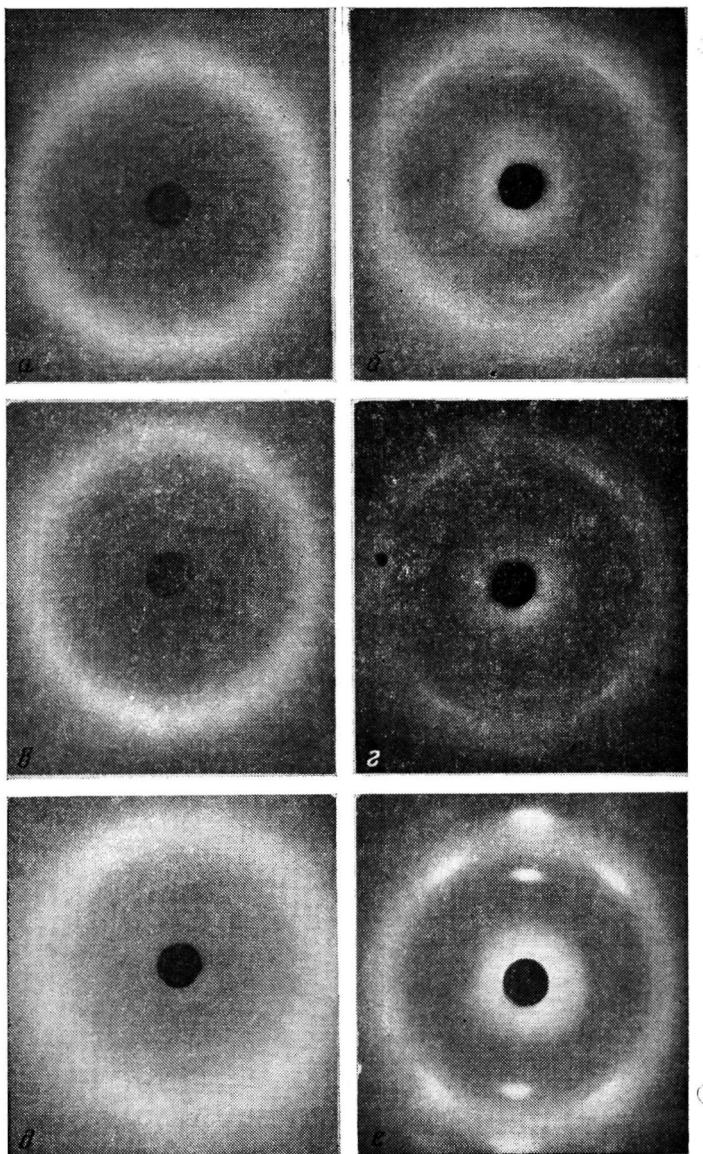
Можно отметить, что кристаллизация модифицированного каучука начинается при меньших деформациях, чем немодифицированного. Ана-

Влияние эпоксидной смолы на величину деформации начала кристаллизации резин на основе СКИ-3

ε_K , %	Содержание УП-612 в резине, вес. ч.					ε_m , %
	0	0,5	1,0	2	5,0	
Ненаполненные резины						
400	—	—	—	—	—	
450	—	+	—	—	—	
500	+	+	+	+	+	
Наполненные резины (50 вес. ч. ПМ-100)						
200	—	—	—	—	—	250
250	—	—	+	+	+	312
300	+	+	+	+	+	374

Примечание. + – наличие, — – отсутствие кристаллических рефлексов.

логичная тенденция к снижению деформации начала кристаллизации ε_k наблюдается и при введении наполнителя. Имеются различия в склонности к кристаллизации модифицированных и немодифицированных систем в присутствии наполнителя и без него. Так, введение эпоксидной смолы



Рентгенограммы недеформированных (*a*, *c*, *d*) и однооснорастянутых резин (*b*, *e*, *f*). *a*, *b* – исходные ненаполненные; *c*, *e* – модифицированные ненаполненные; *d*, *f* – модифицированные наполненные 50 вес. ч техуглерода ПМ-100 резины

в ненаполненные системы приводит к снижению ε_k на 50%, тогда как для наполненных каучуков снижение ε_k достигает 62%.

В случае наполненных каучуков эффект снижения ε_k наблюдали и ранее [3, 4]. Его объясняли тем, что влияние твердого наполнителя в деформируемом эластомере рассматривалось эквивалентным действию напряжения. Уменьшение ε_k при модификации ненаполненных каучуков

жидким эпоксидным олигомером, а также усиление этого эффекта в присутствии наполнителя, без сомнения, имеет другую природу. Вероятнее всего, обсуждаемый эффект необходимо связывать с тем, что введение небольших количеств олигомерного компонента приводит к существенному повышению гетерогенности каучуковой матрицы [5]. Полученные данные показывают, что такой каучук с повышенной гетерогенностью в результате модификации олигоэфирэпоксидом проявляет большую склонность к кристаллизации под воздействием растягивающего напряжения. Обнаруженный эффект является одной из причин повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик резин в результате их модификации эпоксидными олигомерами [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Онищенко З. В. Модификация эластомеров соединениями с эпоксидными, гидроксильными и аминогруппами. М.: ЦНИИЭНФЕХИМ, 1984. 71 с.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 192.
3. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973, с. 140.
4. Северина Н. Л., Бухина М. Ф. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2397.
5. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Онищенко З. В., Богданович В. А., Гомза Ю. П., Кутянина В. С., Замковая В. В. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1983, вып. 18, с. 3.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
17.VII.1985

Днепропетровский химико-технологический
институт

УДК 541.64:532.77:547.482.81

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТРИЭТИЛАМИНОКСИДЕ

Белоусова Т. А., Шаблыгин М. В., Белоусов Ю. Я.,
Бондарева Л. В.

В последние годы в научной и патентной литературе много внимания уделяют оксидам третичных аминов как наиболее перспективному классу прямых неводных растворителей целлюлозы [1, 2]. Практически важным и наиболее изученным из них оказывается N-метилморфоролин-N-оксид [3]. Однако в научном аспекте, в частности для выяснения особенностей растворяющей способности этого класса соединений и раскрытия механизма растворения, представляет интерес изучение поведения целлюлозы в среде других растворителей этого типа. В этом плане более информативной оказалась система целлюлоза — триэтиламиноксид (ТЭАО) — вода, изучение которой позволило проанализировать колебательное и электронное состояния целлюлозы и растворителя.

В настоящей работе методами ИК- и УФ-спектроскопии исследовали 12%-ный раствор целлюлозы в ТЭАО, содержащем 18% воды. Спектры записывали на спектрометрах IR-75 и «Перкин — Эльмер-402». ИК-спектры раствора целлюлозы в ТЭАО получали в дифференциальной форме, помещая в канал сравнения растворитель в соответствии с заданной калиброванной толщиной в рабочем канале спектрометра. На рис. 1 приведены ИК-спектры раствора целлюлозы в ТЭАО (дифференциальная запись) и для сравнения спектры чистого растворителя и целлюлозы.

Сравнительная оценка спектров ТЭАО, целлюлозы и ее раствора в ТЭАО показывает отсутствие аддитивности в спектре раствора целлюлозы. Это указывает на возникновение взаимодействия между полимером